

Essais pilotes d'alcoolyses d'huiles végétales

avec des catalyseurs naturels pour la production de carburants diesels

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

Résumé. — Des esters méthyliques et éthyliques ont été fabriqués en atelier pilote à partir des huiles végétales tropicales de palme et de coprah. Les procédés d'alcoolyses testés font intervenir ces huiles brutes ou raffinées, les alcools méthylique ou éthylique faiblement hydratés ou l'azéotrope éthanol-eau, et des catalyseurs acides ou basiques dont les cendres proviennent des chaudières d'huileries. Le raffinage des esters est fonction de la nature de la charge : distillation ou lavage à l'eau et séchage par exemple. Les rendements pondéraux en carburants raffinés sont satisfaisants et leurs caractéristiques physiques et chimiques sont compatibles avec les spécifications relatives au gazole des pays de la zone tropicale.

INTRODUCTION

La réaction d'alcoolyses est proposée depuis longtemps pour la préparation de carburants diesels à partir d'huiles végétales saturées ou faiblement insaturées et d'alcools légers tels le méthanol ou l'éthanol, en présence de catalyseurs minéraux ou organiques [1-8]. Dans ce but nous avons recherché des procédés d'alcoolyses simples pouvant être mis en œuvre sans difficulté dans les nombreux pays en développement producteurs d'huiles végétales et désireux d'utiliser ce type de biomasse à des fins énergétiques. Au cours des travaux antérieurs nous avons testé avec succès un certain nombre de catalyseurs d'alcoolyses naturels, en particulier les cendres de raffles de palmier et de coques de cocotier [9, 10]. Nous avons montré également qu'il est possible d'obtenir un rendement élevé en esters éthyliques en substituant l'éthanol anhydre par l'azéotrope éthanol-eau (95/5 v/v) [11]. Ces résultats ont conduit à réaliser une série d'essais en atelier pilote dans le but d'une part de tester la faisabilité technique des différents procédés de fabrication envisageables, et d'autre part de synthétiser des quantités suffisantes d'esters et d'analyser de façon détaillée les carburants obtenus. Ces essais pilotes d'alcoolyses ont permis de connaître l'influence de la nature du substrat

et de l'alcool sur le mode de traitement du mélange brut d'alcoolyses et, par suite, sur la production de carburant en termes quantitatifs (rendements) et qualitatifs (propriétés physiques et chimiques). De plus, l'étude bibliographique montre que les esters carburants des deux huiles végétales choisies, l'une faiblement insaturée (palme), l'autre saturée (coprah) ont déjà été testés jadis [1] et plus récemment sur divers moteurs ; ils présentent des propriétés intéressantes [2, 4, 5, 7].

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Produits.

Les huiles de palme et de coprah utilisées, brutes ou raffinées, proviennent des Nouvelles Huileries et Raffineries Massilia (Marseille). L'acidité des huiles brutes est de 5 % pour l'huile de palme et de 3 % pour l'huile de coprah (acidités oléique et laurique respectivement). Les huiles raffinées sont neutres. Leurs compositions en acides gras sont indiquées dans le tableau I.

Les alcools méthylique et éthylique (RP normapur Pro-labo) possèdent les teneurs en eau suivantes (Méthode de Karl Fischer) : méthanol : 0,1 % ; éthanol 100 : 0,2 % ; éthanol 95 : 5,1 %. Les autres produits chimiques sont de grade technique : hexane (SDS Pure), acide sulfurique (SDS), hydroxyde de potassium (Labosi), sulfate de sodium (Prolabo). Les catalyseurs naturels sont des cen-

(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'École Normale, 34075 Montpellier Cedex (France).

TABLEAU I. — Compositions pondérales en acides gras des huiles utilisées

Acides gras	6 : 0	8 : 0	10 : 0	12 : 0	14 : 0	16 : 0	16 : 1	18 : 0	18 : 1	18 : 2	18 : 3	20 : 0	20 : 1
Huile de palme				0,1	1,2	47,5	0,5	4,4	36,3	9,1	0,2	0,4	0,2
Huile de coprah	0,6	6,9	6,4	51	19	8		1,9	5	1,2			

dres de coques de cocotier et des cendres de rafles de palmier en provenance respectivement des stations IRHO-CIRAD Marc Delorme et La Mé (Côte d'Ivoire).

Catalyseurs.

Les caractéristiques des cendres ont été publiées antérieurement [10]. Avant utilisation, les cendres sont séchées à l'étuve à 140° pendant 48 heures. Ces catalyseurs sont mis en œuvre soit en solution saturée, soit en suspension, selon les résultats d'une étude précédente [10]. Pour la préparation des solutions saturées, les cendres sont versées dans 2 litres de méthanol et agitées à température ambiante pendant une heure. La filtration sur laine de verre permet d'obtenir une solution basique contenant les composés actifs qui catalysent la réaction d'alcoolyse. La composition des solutions alcooliques est indiquée dans le tableau II. Dans le cas d'une suspension, les cendres sont directement versées dans le réacteur préalablement chargé avec l'éthanol. Les catalyseurs KOH et H₂SO₄ sont mis en solution alcoolique (solution mère de 1 l) avant d'être ajoutés au milieu réactionnel (2 % en poids par rapport à l'huile).

Appareillage.

L'alcoolyse des huiles végétales a été réalisée en atelier pilote. Le réacteur à double enveloppe, d'une contenance de 25 litres est surmonté d'un ensemble permettant le reflux ou la distillation du solvant en fin de réaction. Une

vanne située au bas du réacteur permet le soutirage du mélange réactionnel. Le réacteur est chauffé par l'intermédiaire d'un bain d'huile à l'aide de vapeur d'eau sous pression et la température est régulée automatiquement à 5 °C près. En fin de réaction le mélange est refroidi par circulation d'eau froide. L'agitation en cours de réaction est réalisée au moyen d'une pale entraînée par un moteur électrique à variateur de vitesse.

Un système de filtration sur laine de verre (entonnoir de 4 litres) situé au bas du réacteur permet, en fin de réaction, la séparation des composés insolubles contenus dans le mélange réactionnel avant la distillation ou la décantation. A la sortie du système de filtration, un décanteur cylindrique d'une capacité de 40 litres permet la séparation des esters et le lavage à l'eau. Le séchage sur sulfate de sodium est effectué avec l'appareillage de filtration. La distillation des esters est réalisée à l'aide d'un équipement séparé ; une pompe à palette assure une pression partielle de 5 mm de mercure. Le ballon, chauffé électriquement permet la distillation d'une charge de 10 litres à l'aide d'une colonne Vigreux courte.

Fabrication des esters.

Les conditions opératoires relatives à chaque essai sont précisées dans le tableau III. Pour l'alcoolyse des huiles de palme et de coprah raffinées catalysée par les cendres, les poids de méthanol et d'éthanol 100 correspondent approximativement à 5 fois et 1,5 fois la quantité stoechiométrique respectivement. La solution méthanolique de cendres fil-

TABLEAU II. — Caractérisation des solutions alcooliques des cendres

Essai	Cendres				Solutions saturées de cendres				
	Origine	Principaux constituants (% en poids)			Alcool	Solubilité (mg/l)	Principaux éléments (mg/l)		Basicité (meq/l)
		K	Cl(a)	SiO ₂			K	Cl(a)	
I	palmier	36	3,3	23	méthanol	7 060	5 200	1 300	44
II	cocotier	41	3	6	méthanol	6 800	5 420	380	80
III	palmier	36	3,3	23	éthanol 100	850	270	2,5	5,6
IV	cocotier	41	3	6	éthanol 100	850	250	34	9,5

(a) Cl⁻, CO₃⁼ et HCO₃⁻ sont les anions principaux.

TABLEAU III. — Essais d'alcoolyse d'huiles raffinées catalysées par les cendres

Essai	Alcool (kg)	Huile raffinée	Catalyseur (*meq) (**gr)	Tempé- rature (°C)	Temps de réaction (h)	Composition des lipides en fin de réaction (% poids)			Phase inférieure (kg)	Glycérine brute (kg)	Phase supérieure (kg)		Rendement en carburant (% poids)	
						Glycérides	Esters	Savons			A	B	C	
I	méthanol 3,6	palme	44*	50	3	1,2	98	0,8	2,70	0,60	6,8	92	94	
II		coprah	80*	50	3	1,1	98	0,9	2,85	0,75	6,6	93	91	
III	éthanol 100	palme	600**	reflux	5 (10)	2,9 (7,7)	96 (87)	1 (5,3)	1,30	0,63	6,22	95	—	
IV		coprah	300**	reflux	5 (10)	3,6 (6,1)	95 (89)	1,4 (4,9)	miscibilité totale (pas de décantation)				90	

— Quantité d'huile mise en réaction pour chaque essai : 6,0 kg.

— A : Phase brute ; B : Phase A lavée, séchée ; C : phase A distillée.

trées ou les cendres seules sont chargées dans le réacteur agité (100 tours/minute). L'huile chauffée à l'étuve à 40 °C (coprah) et 60 °C (palme) est ensuite versée dans le réacteur.

Pour l'éthanolysé des huiles brutes par catalyse acide, la charge d'alcool correspond à 6 fois la quantité stoechiométrique. L'acide sulfurique est ajouté en solution alcoolique dans le réacteur contenant l'huile et la quantité d'alcool complémentaire. Pour l'éthanolysé basique de l'huile de coprah brute, les essais VII et VIII du tableau IV sont réalisés en présence d'hydroxyde de potassium en solution alcoolique comme catalyseur (éthanol 95). Pour l'essai VIII on charge successivement 0,7 kg d'éthanol 95, 0,5 kg de solution alcoolique d'hydroxyde de potassium correspondant à 2 % en poids par rapport à l'huile, puis

l'hexane et l'huile. Les proportions d'huiles, de solvants et de catalyseurs sont précisées dans le tableau IV.

Obtention et raffinage des carburants.

Huiles raffinées.

Pour les essais réalisés avec les huiles raffinées, le mélange réactionnel est refroidi en fin de réaction, puis filtré dans le cas de l'éthanolysé afin d'éliminer les cendres (Fig. 1 et 2). Lors des essais de méthanolysé I et II (Tabl. III, Fig. 1), après une décantation de trois heures, les phases sont séparées et pesées. Les phases supérieures notées IA et IIA sur la figure 1 subissent deux traitements : soit l'évaporation du méthanol en excès suivie d'un lavage à l'eau chaude et d'un séchage sur sulfate de sodium (carburants IB et IIB), soit la distillation des esters sous pres-

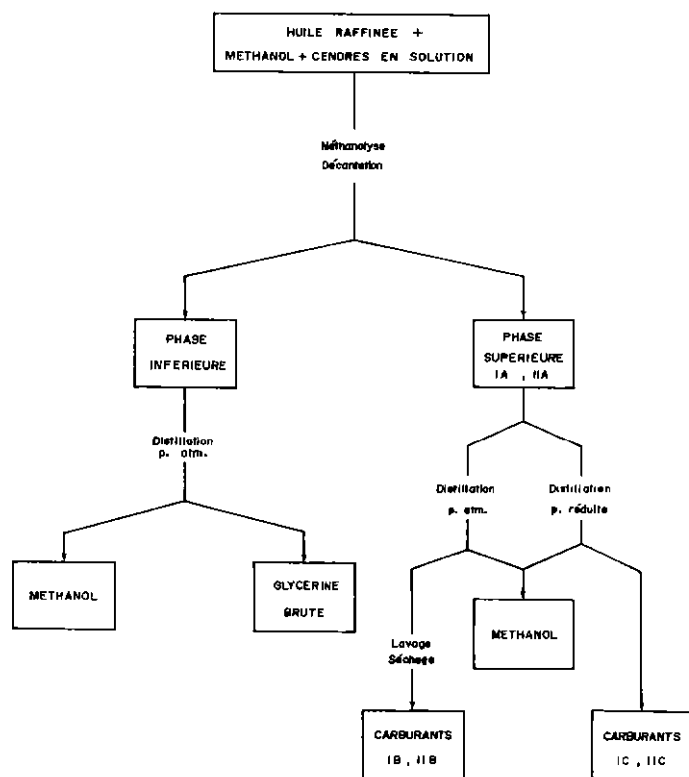


FIG. 1. — Procédés de fabrication des esters carburants dans le méthanol à partir des huiles de palme et de coprah raffinées (Essais I et II du Tabl. III).

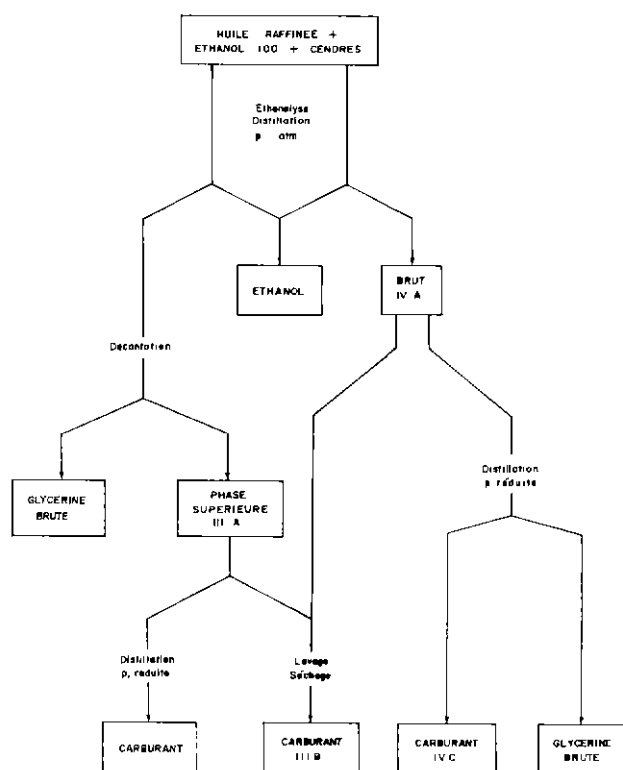


FIG. 2. — Procédés de fabrication des esters carburants dans l'éthanol 100, à partir des huiles de palme et de coprah raffinées (Essais III et IV du Tabl. III).

TABLEAU IV. — Éthanolysé des huiles brutes

Essai	Huile brute (a) (kg)	Catalyseur (% poids /huile)	Solvant (kg)	Température (°C)	Temps (h)	Composition des lipides en fin de réaction (% poids)			Rendement en carburant (% poids)
						Glycérides	Esters	Acides	
V	6,01 palme	H ₂ SO ₄	2 % éthanol 100	reflux	10	4,2	95	0,8	91
VI	6,02	H ₂ SO ₄	2 % éthanol 95	reflux	10	28,8	70	1,5	93
VII	0,995 coprah	KOH	2 % éthanol 95	50	5	14	80	5,2(b)	90
VIII	0,995	KOH	2 % éthanol 95 /hexane 1,2/0,98	50	5	7,3	89	3,7(b)	97

(a) Acidité des huiles : palme 5 % ; coprah 3 %.

(b) Savons.

sion réduite (carburants IC et IIC). Lors de l'essai d'éthanololyse III (Fig. 2) le mélange est décanté après distillation de l'alcool en excès puis les phases sont séparées et pesées. La phase supérieure IIIA est raffinée selon deux protocoles : soit par lavage à l'eau et séchage sur sulfate de sodium (carburant IIIB), soit par distillation des esters sous pression réduite (carburant IIIC). Dans le cas du mélange réactionnel brut d'éthanololyse IVA, la distillation de l'éthanol, puis celle des esters sous pression réduite donnent le carburant IVC.

Huiles brutes.

En fin de réaction, le mélange réactionnel est refroidi et les solvants sont distillés. Dans le cas des réactions effectuées en milieu acide, il y a démixtion du mélange (essais V et VI du Tabl. III et de la Fig. 3). Après séparation et pesée des phases, les phases supérieures sont traitées selon les deux protocoles mis au point dans les essais précédents : soit par lavage et séchage (carburant VIB) soit par distillation des esters sous pression réduite (carburant VC). Pour les réactions effectuées avec l'hydroxyde de potassium, l'éthanol est distillé à la pression atmosphérique et les esters sont ensuite distillés sous pression réduite pour obtenir le carburant VIII B.

Analyse des carburants.

Leurs propriétés physiques et chimiques sont déterminées selon les normes suivantes :

— Normes « AFNOR » : densité, T60101 ; couleur, T60104 ; distillation, M07002 ; viscosité, T60100 ; eau, T60113 ; sédiments, M07010 ; cendres, T60111 ; point éclair, T60103 ; point de trouble, T60105 ; corrosion Cu, M07015.

— Norme « British standard » : pouvoir calorifique inférieur, 2869 (1970).

— Norme IP : indice de cétane, 218.

Le soufre est dosé par fluorescence X et le potassium par photométrie de flamme.

Analyse des bruts d'alcoolyse.

Une prise d'essai de 30 ml est prélevée à la fin de la réaction, avant le refroidissement du réacteur. Dans le cas d'un milieu réactionnel basique, on acidifie par addition de HCl 1N, puis extrait par 3 fois 50 ml d'hexane. Si le milieu réactionnel est acide il est additionné de 10 ml d'eau puis extrait à l'hexane comme précédemment. Dans les deux cas, la phase organique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre et l'hexane est chassé sous pression réduite.

Les acides gras libres présents dans la fraction lipidique ainsi obtenue sont dosés selon la norme française T60-204/29B. La proportion d'esters éthyliques ou méthyliques est déterminée par chromatographie en phase gazeuse, avec l'heptadécanoate de l'alcool correspondant comme étalon interne selon [11]. La composition globale a été calculée en considérant que les glycérides constituent le complément à 100 de la somme des pourcentages pondéraux des acides gras libres et des esters.

Analyse des cendres et des solutions alcooliques.

Les méthodes d'analyse des cendres et des solutions alcooliques dérivées ont été décrites dans une précédente publication [10].

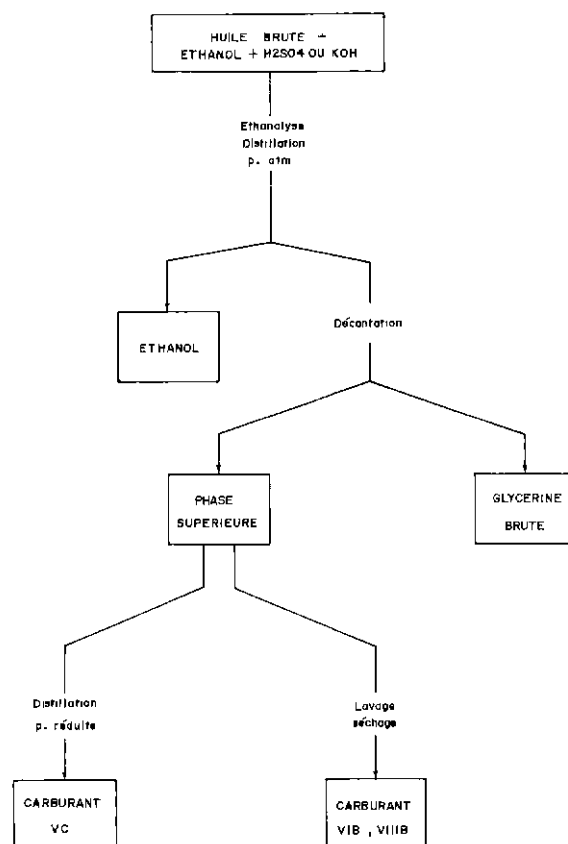


FIG. 3 — Procédés de fabrication des esters carburants à partir des huiles de palme et de coprah brutes dans l'éthanol 100 et l'éthanol 95 (Essais V, VI et VIII du Tabl. IV)

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Taux de synthèse d'esters.

A la suite des résultats d'alcoolyse d'huiles de palme et de coprah obtenus en laboratoire [9, 11] nous avons réalisé des essais pilotes avec ces deux huiles brutes ou raffinées, en présence de 3 alcools : le méthanol, l'éthanol à faible teneur en eau (éthanol 100) et l'azéotrope éthanol-eau (éthanol 95). Quatre catalyseurs ont été utilisés suivant le cas : des cendres de coques de cocotier, des cendres de rafles de palmier, l'acide sulfurique et l'hydroxyde de potassium. Le choix des cendres parmi les différents déchets végétaux disponibles a été précédemment en fonction de leur composition chimique [10]. Pour ces essais, nous avons utilisé des couples cendre-huile provenant de la même culture.

Les conditions expérimentales mises au point à l'échelle du laboratoire ainsi que les résultats des essais pilotes sont résumés dans les tableaux III et IV. La température de réaction a été fixée en fonction de la nature du catalyseur : 50 °C en milieu basique pour limiter la réaction de saponification et au reflux de l'alcool en milieu acide afin d'augmenter la vitesse de réaction [12-19].

En ce qui concerne les essais I à IV du tableau III, effectués avec les huiles raffinées, les alcools à faible teneur en eau et les cendres comme catalyseur, la proportion d'esters est très satisfaisante. On remarque que le taux de synthèse, pratiquement quantitatif avec le méthanol (essais I et II) a tendance à diminuer avec l'éthanol 100 (essais III et IV). Cette diminution du taux de synthèse d'esters constatée avec l'éthanol 100 doit être attribuée en premier lieu à la

faible solubilité des cendres dans ce solvant (Tabl. II) qui nécessite leur introduction directe dans le réacteur. Par contre, pour les essais I et II c'est une solution méthanolique saturée qui a été utilisée. De plus on constate sur le tableau III que le pourcentage de savons est un peu plus élevé dans l'éthanol 100 par rapport au méthanol. L'allongement du temps de réaction n'apporte pas d'amélioration car la proportion de savons augmente au détriment de la proportion d'esters (essais III et IV du Tabl. III).

Pour l'alcoolyse des huiles brutes avec l'éthanol 100 en présence d'acide sulfurique (essais V du Tabl. IV), le taux de synthèse d'esters est voisin de celui obtenu avec les huiles raffinées. De même, des essais effectués au laboratoire ont montré que la méthanolise de l'huile de coprah brute est complète. Par contre, si l'on substitue l'éthanol 95 à l'éthanol 100 (essais VI du Tabl. IV), le taux de synthèse diminue de façon importante. Dans ce cas, la proportion d'acides gras libres est supérieure à celle observée dans l'éthanol 100 mais elle reste acceptable.

A partir des résultats ci-dessus nous concluons donc d'une part que la catalyse basique par les cendres permet d'obtenir des taux de synthèse d'esters satisfaisants avec les alcools faiblement hydratés (méthanol et éthanol 100) à partir d'huiles de palme et de coprah raffinées. D'autre part, avec ces deux alcools, la catalyse acide est préférable pour les huiles brutes dont l'acidité est de l'ordre de 3 à 5 %. Le catalyseur acide permet en effet de réaliser en même temps l'alcoolyse des triglycérides et l'estérification des acides gras libres [18]. Cependant les temps de réaction sont plus longs car la catalyse acide est plus lente que la catalyse basique. Pour pallier cet inconvénient la proportion d'alcool a été augmentée afin d'accroître la quantité d'huile solubilisée dans la phase alcoolique acide et accélérer ainsi la réaction d'alcoolyse [11, 19].

En ce qui concerne l'éthanol 95, le résultat peu concluant de l'essai VI effectué en présence d'acide sulfurique, nous a conduit à réaliser les essais VII et VIII en milieu basique. L'essai VII a été effectué avec une proportion d'éthanol 95 de l'ordre de 6 équivalents stoechiométriques pour que le milieu réactionnel s'homogénéise rapidement en cours de réaction. Au cours d'une étude précédente nous avons en effet montré que la proportion de savons peut être réduite de façon considérable en opérant en milieu homogène [11]. Dans ce cas l'hydroxyde de potassium a été choisi comme catalyseur car les cendres qui sont peu solubles dans l'éthanol 95, ne conviennent pas pour cet essai. La proportion de catalyseur a été calculée en tenant compte de la perte inévitable résultant de la neutralisation des acides gras libres de l'huile brute.

L'essai VIII, comparable à l'essai VII, a été effectué en présence d'un tiers solvant, l'hexane, pour homogénéiser le milieu réactionnel dès le début de la réaction. Ces dernières conditions expérimentales sont intéressantes car le taux de synthèse d'esters est satisfaisant et, de plus, la teneur en savons correspond pratiquement aux acides gras libres de l'huile. Par contre pour l'essai de référence VII, le taux de synthèse d'esters est beaucoup plus faible et le taux de savons est supérieur à celui de l'essai VIII.

Raffinage des esters carburants.

En fin de réaction le traitement du mélange brut a été adapté en fonction des conditions de chaque essai. En effet, la nature de l'huile, celle de l'alcool et le pH sont autant de facteurs qui conditionnent les propriétés physiques et chimiques du milieu réactionnel.

Dans le cas de la méthanolise (essais I et II du Tabl. III), après refroidissement et transvasement dans le décanteur, le mélange brut se sépare à la température ambiante ; la phase supérieure est principalement composée par les esters et des glycérides (phases A du Tabl. III et de la Fig. 1). La phase inférieure contient le glycérol et la majeure partie du méthanol en excès ; la distillation de ce dernier a permis d'obtenir la glycérine brute. Le carburant a été produit par raffinage de la phase supérieure suivant deux protocoles testés parallèlement. Tout d'abord, dans les deux cas, la distillation à la pression atmosphérique a permis de récupérer la faible proportion de méthanol contenue dans cette phase.

Le carburant B a ensuite été obtenu par lavage des esters bruts à l'eau chaude afin d'éliminer les composés basiques (savons et catalyseurs). La distillation des esters bruts sous pression réduite a conduit au carburant C et à un résidu de distillation riche en glycérides.

Dans le cas de l'éthanolise (essais III et IV du Tabl. III) il n'y a pas démixtion du mélange brut malgré les proportions réduites d'éthanol 100 utilisées et bien qu'il soit démontré dans la littérature que la réduction de la proportion d'alcool favorise la décantation du glycérol [14]. L'éthanol en excès a donc été éliminé des bruts des essais III et IV par distillation à la pression atmosphérique (Fig. 2). A la suite de cette opération, seul le brut de l'essai III a donné une démixtion. La phase supérieure IIIA a été traitée selon les deux protocoles mis au point pour les essais précédents (lavage à l'eau : IIIB ; distillation sous pression réduite : IIIC). Pour l'essai IV, la non-démixtion peut être attribuée à la solubilité plus élevée des esters éthyliques de coprah dans l'éthanol 100 et dans le glycérol, solubilité qui est augmentée par la présence d'acides gras à chaîne courte. De plus la proportion de savons, plus élevée dans le cas de l'huile de coprah, réduit aussi les possibilités de démixtion. Le brut IVA a été traité selon les deux protocoles déjà décrits. Dans ce cas le lavage à l'eau élimine aussi le glycérol. Ce procédé est donc moins intéressant car les eaux de lavage doivent ensuite être traitées pour récupérer ce sous-produit.

Les rendements présentés dans les tableaux III et IV ont été calculés à partir des rapports pondéraux : carburant raffiné/charge d'huile. D'une façon générale, les rendements en carburants raffinés selon les deux méthodes B et C sont du même ordre de grandeur (90-95 %). Les pertes au raffinage comprises entre 5 et 10 %, sont en partie dues à l'élimination des savons (méthodes B et C) et des glycérides (méthode C). De plus, il faut tenir compte d'une part de l'entraînement d'esters et de glycérides dans la phase inférieure au cours de la démixtion et du lavage, et d'autre part des nombreux transvasements. Ces dernières pertes pourraient être minimisées en opérant à une échelle plus importante et sur une unité conçue pour cet usage.

Caractéristiques physiques et chimiques des esters carburants.

Les carburants synthétisés ont été analysés suivant les méthodes normalisées afin de comparer leurs caractéristiques physiques et chimiques aux spécifications françaises en vigueur. De plus il nous a semblé nécessaire d'effectuer la comparaison avec les législations étrangères, en particulier celles de pays producteurs d'huiles de palme et de coprah. Les spécifications rassemblées dans le tableau V proviennent de pays situés en zone tempérée ou en zone tropicale et sur des continents différents ; elles se rappor-

TABLEAU V. — Spécifications concernant les carburants pour les moteurs diesels dans différents pays

Spécifications	France gazole (a)	Sénégal gazole (b)	Nigeria gazole (a)	Zaïre gazole (b)	Brésil gazole (a)	Madagascar gazole (a)	Philippines		
							gazole (a)	Coco diesel Réf (24)	diesel Réf (21)
Densité 15/4	0,81 à 0,89	0,82 à 0,86	0,82	0,81 à 0,87		0,82 à 0,87			0,83 à 0,86
Couleur	max 5	3		2,5	3	3			1 ; 3
90 % Distill. (°C)	max 350	360		357	370	357			322 ; 326
Viscosité (cst)	max 9,5 (c)	1,6 (d)		2 à 5,5 (d)	1,6 à 6,6 (e)	1,6 à 5,5 (d)		1,9 à 4,1 (d)	
Soufre (%)	max 0,3	1	0,5	1	1,3	1	1		0 ; 0,03
Eau (%)	max 0,1	0,05		0,05	0,1	0,05	traces	0,01	0,2
Sédiments (%)	0	0,01		0,01	0,1	0,01	traces		
Cendres (%)	traces	0,01		0,01	0,02	0,01	traces	0,01	0,01
Point éclair (°C)	min 55-120	66	150	65		66	170	52	138 ; 149
Point de trouble (°C)	min 0				9 à 19 (f)			22	
Limite de filtrabilité (°C)	max -6 et 0(f)			-1		-1	+4,5		
Corrosion Cu	neg	2		1	2	1	1	3	neg
Indice cétane	min 50	50		49	45	50	45	35	39 ; 44
Indice acide	0	1		1		0,5			1,8 à 6

(a) Spécifications administratives.

(b) Spécifications syndicales.

(c) Viscosité à 20 °C.

(d) Viscosité à 38 °C.

(e) Viscosité à 74 °C.

(f) Variations régionales ou saisonnières.

TABLEAU VI. — Caractéristiques des carburants obtenus et spécifications pour le gazole et les coco diesels

Carburants	Huiles raffinées		Esters méthyliques						Esters éthyliques					
	Palme	Coprah	I _A	Palme I _B	I _C	II _A	Coprah II _B	II _C	Palme III _B	Coprah IV _A	IV _C	Palme V _C	VI _B	Coprah VIII _B
Densité (15C)	0,91	0,923	0,866	0,866	0,874	0,874	0,865	0,872	0,872	0,897	0,873	0,874	0,884	0,869
Couleur	2	1	1	1	1	1	0,5	0,5	1	0,5	1	5	5	0,5
90 % Distillation (°C)	craquage		340	340	340	318	318	318	340	332	315	348	craquage	326
Viscosité à 20 °C (cst)	36,8 (a)	4 (a)	4,7	4,9	4,5	3,6	3,7	3,7	3,8	4,8	3,8	4,6	5	3,8
Soufre (%)	0,03	0,03	0,15	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Eau (%)	0,1	0,3	0,4	0,04	0,02	0,53	0,06	0,02	0,25	0,16	0,04	0,04	0,15	0,2
Sédiments (%)	2	traces	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cendres (%)	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Potassium (ppm)			113	33	15	131	60	19	17	3 984	76			
Indice d'acide	0,3	0,2										0,2	0,3	
Point éclair (°C)	280	15	+24	+21	+26	+33	+21	+23	150	+55	+55	150	150	+59
Point de trouble (°C)	35	22	+13	+20	+12	+6	+16	+12	+11	+4	+9	+10	+13	-1
Corrosion Cu	1	1	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
Indice de cétane	39	42	55	59	56	42	46	44	53	39	42	56	51	46

Spécification des carburants (b)

	Limites	Gazole	Coco diesel
Densité (15C)		0,81 à 0,87	0,83 à 0,86
Couleur	max.	1 à 3	1 à 3
90 % Distillation (°C)	max.	357 à 370	322 à 326
Viscosité à 20 °C (cst)		1,6 à 5,5	1,9 à 4,1
Soufre (%)	max.	0,5 à 1,3	0 à 0,03
Eau (%)	max.	0,05 à 0,1	0,05 à 0,2
Sédiments (%)	max.	0,01 à 0,1	0,01 à 0,8
Cendres (%)	max.	0,01 à 0,02	0,012 à 0,012
Potassium (ppm)			
Indice d'acide	max.	0,5 à 1	1,8 à 6
Point éclair (°C)	min.	65 à 170	52 à 149
Point de trouble (°C)	max.	+19	+22
Corrosion Cu	max.	1 à 2	3
Indice de cétane	min.	45 à 50	35 à 44

(a) Viscosité à 38 °C.

(b) Domaines de variation des spécifications des pays tropicaux du tableau V pour le gazole et les coco diesels.

tent au gazole destiné aux véhicules terrestres équipés de moteurs diesels. Tout d'abord il apparaît sur le tableau V que le nombre de caractéristiques spécifiées diffère d'un Etat à l'autre et pour une même caractéristique du carburant, que les seuils mentionnés accusent aussi des variations importantes. En particulier, les valeurs minimales du point éclair varient de 55 à 170 °C, et seule la législation française précise un maximum. De même, les points de trouble et les températures limites de filtrabilité varient respectivement de 0 à + 22 °C et de -6 à + 4,5 °C. Ces deux dernières caractéristiques rhéologiques permettent de prévoir le comportement du système d'alimentation à froid et de déterminer les limites d'utilisation des carburants qui varient en fonction des conditions climatiques : saisons, situation géographique du pays et de la province. D'une façon générale on remarque que les spécifications françaises sont plus contraignantes que celles des autres pays considérés.

Les résultats d'analyses des esters carburants synthétisés sont présentés dans le tableau VI. Pour faciliter la comparaison, ce tableau regroupe également les caractéristiques des huiles végétales raffinées, les domaines de variation des valeurs limites spécifiées pour le gazole par les pays de la zone tropicale considérés provenant du tableau V ainsi que les recommandations proposées pour les coco-diesel. Les coco-diesel sont des mélanges d'huiles de coprah et de gazole dans des proportions variables [20, 21]. Tout d'abord nous vérifions sur le tableau VI que les caractéristiques des huiles de palme et de coprah raffinées sont parfois assez éloignées des limites fixées par les pays tropicaux. C'est le cas du point éclair et de la viscosité de l'huile de palme et des indices de cétane des deux huiles. De plus, les points de trouble élevés gênent considérablement l'utilisation de ces huiles. Ces inconvénients ont motivé d'une part l'étude de formulations contenant du gazole et des huiles végétales [20-22] et d'autre part la mise au point de procédés d'alcoolyse.

Les esters de monoalcools quant à eux possèdent, des propriétés plus intéressantes que celles des huiles de départ [4, 7, 22, 23] c'est le cas en particulier des esters du tableau VI. En effet ce tableau met en évidence le fait que la majorité des caractéristiques des esters carburants synthétisés sont conformes aux normes en vigueur pour le gazole dans les pays considérés : densité, couleur, température pour 90 % de distillation, viscosité, teneurs en soufre, en sédiments et en cendres, corrosion, acidité. Cependant, il faut noter que le carburant VI subit un craquage avant 90 % de distillation car il provient d'une réaction d'alcoolyse incomplète. En conséquence, il contient une proportion non négligeable de glycérides qui ne peuvent être distillés à la pression atmosphérique. D'une façon générale au-delà de 90 % de distillation, nous avons observé un craquage plus ou moins important des carburants dérivés des huiles de palme. Cette décomposition thermique peut être liée, d'une part à la présence des glycérides et d'autre part à celle d'esters mono-insaturés de la série en C18 dont la proportion est beaucoup plus élevée par comparaison à l'huile de coprah (Tabl. I). Par ailleurs on constate dans le tableau VI que les propriétés énumérées en début de paragraphe sont compatibles avec les recommandations publiées pour les coco-diesel. Seules les températures pour 90 % de distillation sont légèrement supérieures aux valeurs recommandées.

Les différences les plus marquées entre nos esters carburants et le gazole concernent les caractéristiques suivantes : teneur en eau, point éclair, point de trouble et indice de

cétane. Le tableau VI indique que la teneur en eau varie de façon importante en fonction du degré de raffinage des esters. Ainsi les esters bruts IA, IIA et IVA, contiennent un pourcentage d'eau relativement élevé de l'ordre de 0,2 — 0,5 %. Par contre les esters raffinés sont conformes aux spécifications. On peut noter que les esters méthyliques distillés (IC et IIC) présentent les teneurs en eau les plus faibles ; les esters synthétisés dans l'éthanol 95 (VI et VIII) ont des teneurs en eau plus élevées. De plus les esters distillés (IC, IIC, IVC, VC) sont moins hydratés que leurs homologues lavés et séchés (IB, IIB, IIIB, VIB, VIIIIB).

Considérons maintenant l'indice de cétane qui mesure l'aptitude du carburant à l'auto-inflammation. L'indice de cétane des esters de palme (I, III, V, VI) est nettement supérieur aux spécifications alors que celui des esters de coprah (II, IV, VIII) est au contraire plus faible. Le point éclair quant à lui mesure la stabilité thermique du carburant : les risques d'incendie sont réduits lorsque cette température est élevée. Le point éclair des esters éthyliques de palme (III, V, VI) est supérieur à 65 °C, donc conforme aux spécifications pour le gazole ; celui des esters éthyliques de coprah (IV, VIII) est de l'ordre de grandeur des recommandations pour les coco-diesel. Par contre ce n'est pas le cas des esters méthyliques (I, II) dont les points éclair se situent à la température ambiante. En ce qui concerne le point de trouble des esters, compris entre -6 et +20 °C, nous constatons que ces carburants pourraient être utilisés dans les nombreux pays tropicaux qui n'ont pas fixé une température limite étant donné leur climat. Cependant les pays qui se situent dans plusieurs zones climatiques, tel le Brésil (Tabl. V), devraient prendre des précautions d'emploi particulières. De plus ces valeurs sont conformes aux recommandations pour les coco-diesel.

CONCLUSION

Les résultats d'essais pilotes exposés ci-dessus permettent de tirer des conclusions dans trois domaines : le choix d'une méthode de synthèse, le choix d'une méthode de raffinage, les caractéristiques physiques et chimiques des esters carburants. Ces choix doivent être effectués d'une part en fonction des taux de synthèse et des rendements en carburant, d'autre part en fonction des situations géographiques des pays susceptibles d'être intéressés par ces travaux.

En ce qui concerne le choix d'une méthode de fabrication, le taux de synthèse d'esters est satisfaisant avec des alcools faiblement hydratés à partir des huiles de palme et de coprah raffinées et en présence de cendres sélectionnées comme catalyseur. Avec les huiles brutes (5 % d'acidité) et ces mêmes alcools, la catalyse acide donne de bons résultats. Par contre avec l'azeotrope éthanol-eau, c'est l'utilisation d'un tiers solvant apolaire et d'un hydroxyde alcalin comme catalyseur qui permet de réaliser l'alcoolyse dans des proportions satisfaisantes. Dans ce dernier cas, l'utilisation des cendres, très peu solubles, est à déconseiller. Les méthodes de fabrication proposées ci-dessus permettent d'obtenir des taux de synthèse d'esters supérieurs à 90 %.

Le protocole de raffinage doit être choisi en fonction de la nature de l'alcool et de celle de l'huile. Deux méthodes de raffinage sont proposées. D'une part, la distillation du solvant à la pression ambiante, suivie de la distillation des esters sous pression réduite, conduit à des carburants de qualité. Cependant cette méthode utilise un équipement

relativement sophistiqué qui nécessite des investissements et une maintenance quotidienne. D'autre part, la méthode plus classique par décantation, lavage et séchage fait intervenir des opérations unitaires faciles à conduire qui nécessitent des investissements moins importants. Cependant cette méthode demande plus de manutention, et le carburant est d'une qualité légèrement inférieure à celle du carburant obtenu par distillation. Le protocole de raffinage adapté à chaque cas peut inclure des opérations des deux méthodes décrites ci-dessus ; suivant les possibilités de démixtion il peut être choisi ou imposé.

Bien que le raffinage soit indispensable, le mode choisi a peu d'influence sur les caractéristiques physiques et chimiques des carburants. En effet celles-ci dépendent pour une large part de la nature même des esters et donc des huiles et des alcools utilisés. Globalement les caractéristiques physiques et chimiques des esters sont très satisfaisantes. L'indice de cétane des esters de palme et la teneur en soufre sont meilleurs que les spécifications en vigueur relatives au gazole. De plus la mise en œuvre des esters carburants

en mélange avec le gazole permettrait d'adapter certaines caractéristiques aux exigences climatiques des pays intéressés, le point de trouble en particulier. Par ailleurs il faut noter que la présence d'une faible proportion de glycérides résultant d'une alcoololyse incomplète ne semble pas compromettre l'utilisation de ces carburants car les huiles végétales pures ou en mélange ont été proposées comme carburants de substitution en particulier pour l'huile de coprah.

Le présent travail a donc permis de proposer des méthodes de fabrication qui font intervenir d'une part des produits peu élaborés tels les huiles brutes, l'éthanol 95 et les cendres provenant des chaudières d'huileries et d'autre part des procédés d'alcoololyse et de raffinage de mise en œuvre facile. De plus les résultats de la littérature relatifs aux nombreux tests effectués au banc d'essai et sur des véhicules de série, ont déjà fait la preuve des propriétés intéressantes des esters-carburants [1, 2, 5, 7, 20-24]. Cependant, au-delà de la faisabilité technique, l'utilisation effective des esters carburants dépend aussi de nombreux paramètres d'ordres humain, économique et géographique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LOURY M (1945). — *La France Energétique*, 11, p. 332-334.
 [2] ROMANO S. (1982). — *Vegetable Oil Fuels*, American Association of Agricultural Engineers, St Joseph, U.S.A. ISBN 0-916, 150-46-1, p. 106-116.
 [3] METCALFE L. D., WANG C. N. (1981). — *J. of Chrom. Sc.*, 19, p. 530-534.
 [4] STERN R., GUIBET J., GRAILLE J. (1983). — *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 38, p. 121-136.
 [5] « Vegetable Oil as Diesel Fuel », (1983). — 3^e séminaire, U.S. D.A. Washington, Peoria, ARM-NC-28.
 [6] PETERSON G. R., SCARRAH N. P. (1984). — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, p. 1593-1596.
 [7] GATEAU P., GUIBET 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] GRAILLE J., LOZANO P., PIOCH D., GENESTE P., GUIDA A. (1982). — *Oléagineux*, 37, N° 8-9, p. 421-424.
 [10] GRAILLE J., LOZANO P., PIOCH D., GENESTE P. (1985). — *Oléagineux*, 40, N° 5, p. 271-276.
 [11] GRAILLE J., LOZANO P., PIOCH D., GENESTE P., FINELS A., MOREAU C. (1985). — *Rev. Fr. Corps Gras*, 32, p. 311-316.
 [12] BANZON J. A. (1980). — *Philip J. Coco. Stud.*, 5, p. 47-53.
 [13] UICHANCO L. A., BANZON J. (1948). — *Philip. Agricst.*, 32, p. 1-20.
 [14] ALIWALAS A. R., ARIDA V. P., BORLAZA F. C. (1969). — *Phil. J. Sci.*, 98, p. 27-36.
 [15] 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.
 [16] HARTMAN L. (1956). — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 33, p. 129.
 [17] CHOWDURY D. K., MUKHERJI B. K. (1954). — *J. Ind. Chem. Soc.*, 31, p. 116-128.
 [18] PORE J. (1951). — *Oléagineux*, 6, N° 2, p. 90-93.
 [19] PORE J. (1960). — *Oléagineux*, 15, N° 1, p. 13-19.
 [20] De LA PAZ A. A. N. S. T. A. (1983). — *Technology J., Philip.*, p. 53-59.
 [21] ARIDA V. P., ATENZIA A., BORLAZA F. C., BINLAYO D. L. (1981). — *Philip. J. Coconut Studies*, 6, p. 10-20.
 [22] STERN R. (1981). — *Rapport I.F.P. n° 29270*.
 [23] GUIBET J. C., BIRONNEAU M., BREVER M., HEILMANN M. (1980). — *Rapport I.F.P. n° 28581*.
 [24] RYAN T. W., DODGE L. G., CALLAHAN T. J. (1984). — *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 61, p. 1610-1619.

SUMMARY

Vegetable oil alcoholysis pilot trials using natural catalysts to produce diesel fuels.

J. GRAILLE, P. LOZANO, D. PIOCH and P. GENESTE, *Oléagineux*, 1986, 41, N° 10, p. 457-464.

Methyl and ethyl esters were produced in a pilot workshop from palm and copra tropical vegetable oils. The alcoholysis processes tested involve raw or refined oils, slightly hydrated methyl or ethyl alcohols or the azeotrope ethanol-water, along with acid or basic catalysts, including ash from mill boilers. Ester refining depends on the feeding characteristics: distillation or washing with water and drying, for example. The ponderal refined fuel yields are satisfactory and their physical and chemical properties are compatible with the specifications applicable to gas oil in tropical zone countries.

RESUMEN

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

J. GRAILLE, P. LOZANO, D. PIOCH y P. GENESTE, *Oléagineux*, 1986, 41, N° 10, p. 457-464.

Se fabricó ésteres metílicos y etílicos en taller piloto a partir de aceites vegetales tropicales de palma y copra. Los procedimientos de alcoholisis que se probaron utilizan estos aceites crudos o refinados, alcoholes metílicos o etílicos escasamente hidratados o azeótropo etanol-agua, además de catalizadores ácidos o básicos cuyas cenizas proceden de calderas de plantas de extracción de aceite. La refinación de ésteres depende de la índole de la carga, bien sea destilación o lavado con agua y secado, por ejemplo. Los rendimientos en peso de combustibles refinados son satisfactorios, siendo sus características físicas y químicas compatibles con las especificaciones relativas con gasóleo de los países del área tropical.

