

Optimisation de la production de biodiesel à partir d'huile de coton et d'éthanol

BRUNSCHWIG C.^{A,*}, KPLE M.^A, BLIN J.^{A,B}

^a Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), Rue de la Science 01 BP 594, Ouagadougou 01, Burkina Faso

^b Centre International de Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD), UPR Biomasse Energie, TA B-42/16, 73 rue Jean-François Breton, 34398 Montpellier Cedex 5, France

* adresse email : christel.brunschwig@2ie-edu.org

INTRODUCTION

Face aux problèmes liés aux changements climatiques, à la nécessité de préserver l'environnement et à l'appauvrissement des ressources fossiles, la valorisation de sources d'énergie alternatives telles que le biodiesel connaissent un fort engouement. La filière biodiesel est une alternative intéressante à la filière diesel classique car elle permet à la fois i) de réduire les émissions de CO₂ de 80% et ainsi de minimiser son impact sur l'effet de serre et les changements climatiques, ii) d'apporter aux pays non pétroliers une relative indépendance énergétique (Atadashi *et al.* 2010b). Actuellement, la production de biodiesel à l'échelle industrielle est réalisée par transestérification, en catalyse basique homogène, d'huiles végétales et de méthanol, lui-même principalement synthétisé à partir de ressources fossiles. Substituer le méthanol par de l'éthanol est une voie qui suscite beaucoup d'intérêt car l'éthanol est produit à partir de ressources agricoles renouvelables et disponibles localement (Balat *et al.* 2008). Ainsi, la filière de production de biodiesel à partir d'éthanol (esters éthyliques) permet à la fois l'accès à une meilleure indépendance énergétique, mais présente également des avantages environnementaux sur la filière méthanol (esters méthyliques) car le carbone des esters éthyliques est entièrement d'origine photosynthétique et renouvelable. La production d'esters éthyliques est dépendante de nombreux facteurs de réaction (Cernoch *et al.* 2010b), dont les principaux sont le ratio molaire éthanol/huile végétale, la quantité de catalyseur et la température de réaction. Le rendement en esters éthyliques peut être élevé (>90%) si ces différents facteurs sont optimisés, et ceci pour différents types d'huiles végétales. Malgré tout, le développement à l'échelle industrielle de la production d'esters éthyliques est encore limité actuellement par i) la séparation difficile des esters éthyliques du milieu réactionnel et ii) la teneur en eau du bioéthanol (Zhou *et al.* 2006; Atadashi *et al.* 2010a) qui peut atteindre 5% suivant son procédé de production. Paradoxalement, si ces difficultés sont largement soulignées dans la littérature, les études précises sur le sujet sont très rares et avancent des résultats contradictoires (Fillières *et al.* 1995; Bikou *et al.* 1999; Stern *et al.* 1999).

L'objectif de cette étude est de déterminer dans quelle mesure le développement de la production d'esters éthyliques peut répondre aux défis des changements climatiques. Nous cherchons donc à évaluer les potentialités et les limites techniques de l'utilisation du bioéthanol comme matière première pour la production d'esters éthyliques en catalyse basique homogène, dans un contexte local, en Afrique de l'Ouest. L'huile de coton a été sélectionnée comme matière première car elle est produite au Burkina Faso et la pertinence de son utilisation comme une des sources potentielles de biocarburant a été soulignée par une étude antérieure (Blin *et al.* 2008).

La méthodologie adoptée est i) dans un premier temps, d'optimiser le rendement en esters éthyliques suivant trois facteurs de réaction, le ratio molaire éthanol/huile végétale, la quantité de catalyseur et la température de réaction, ii) puis, dans un deuxième temps, d'évaluer l'effet de la teneur en eau du bioéthanol sur le rendement en esters éthyliques et sur leur pureté.

MATERIEL ET METHODES

Pour déterminer les conditions optimales de production d'esters éthyliques, nous avons utilisé la méthode de modélisation statistique du rendement Y(%), en postulant un modèle du 1^{er} degré. Les effets de trois facteurs de réaction ont été évalués à deux niveaux distincts par la réalisation d'un plan factoriel complet 2³: le ratio molaire éthanol/huile végétale MR (3 :1 et 15 :1), la concentration massique en catalyseur C (0,5% et 2,0% KOH), et la température de réaction T (35°C et 80°C). 23 essais au total ont été réalisés suivant les trois facteurs de réaction (Tableau 1). Les autres paramètres, durée de réaction et vitesse d'agitation sont respectivement fixés à 2 heures et 360 tpm.

Tableau 1 : plan factoriel complet 2³ pour la production d'esters éthyliques à partir d'huile de coton

essai n°	point	MR	C (%m)	T (°C)	rendement Y (%)
1	central	9:1 (0)	1,25 (0)	57,5 (0)	55,0
2	central	9:1 (0)	1,25 (0)	57,5 (0)	56,7
3	central	9:1 (0)	1,25 (0)	57,5 (0)	55,2
4	factoriel 1	3:1 (-1)	0,5 (-1)	35 (-1)	76,7
5	factoriel 1	3:1 (-1)	0,5 (-1)	35 (-1)	71,4
6	factoriel 2	15:1 (+1)	0,5 (-1)	35 (-1)	79,2
7	factoriel 2	15:1 (+1)	0,5 (-1)	35 (-1)	86,4
8	factoriel 2	15:1 (+1)	0,5 (-1)	35 (-1)	78,0
9	factoriel 2	15:1 (+1)	0,5 (-1)	35 (-1)	81,2
10	factoriel 2	15:1 (+1)	0,5 (-1)	35 (-1)	85,5
11	factoriel 2	15:1 (+1)	0,5 (-1)	35 (-1)	83,5
12	factoriel 2	15:1 (+1)	0,5 (-1)	35 (-1)	85,0
13	factoriel 3	3:1 (-1)	2,0 (+1)	35 (-1)	38,5
14	factoriel 4	15:1 (+1)	2,0 (+1)	35 (-1)	62,4
15	factoriel 4	15:1 (+1)	2,0 (+1)	35 (-1)	49,8
16	factoriel 4	15:1 (+1)	2,0 (+1)	35 (-1)	62,1
17	factoriel 5	3:1 (-1)	0,5 (-1)	80 (+1)	71,7
18	factoriel 5	3:1 (-1)	0,5 (-1)	80 (+1)	51,5
19	factoriel 6	15:1 (+1)	0,5 (-1)	80 (+1)	59,5
20	factoriel 6	15:1 (+1)	0,5 (-1)	80 (+1)	48,3
21	factoriel 7	3:1 (-1)	2,0 (+1)	80 (+1)	32,3
22	factoriel 8	15:1 (+1)	2,0 (+1)	80 (+1)	62,6
23	factoriel 8	15:1 (+1)	2,0 (+1)	80 (+1)	61,1

Pour l'étude de l'influence de la teneur en eau, les essais sont réalisés à l'optimum déterminé précédemment, avec des ajouts d'eau distillée de 1% à 12% dans l'éthanol. Les rendements des différents essais sont déterminés après purification par lavage à l'eau des esters éthyliques. Les teneurs en monoglycérides, diglycérides et triglycérides résiduels sont obtenues, par analyse directe sans dérivation, en Chromatographie en Phase Gazeuse (Varian 3400) avec étalonnage interne, selon une méthode adaptée de la norme EN 14105 (European Committee for Standardization 2003).

RESULTATS ET DISCUSSION

La modélisation statistique du rendement en esters éthyliques montre que le facteur qui a le plus d'effet est la concentration en catalyseur C, avec un effet négatif et des interactions significatives à la fois avec le ratio molaire et la température (Equation 1), confirmant les résultats de l'étude de Joshi *et al* sur l'huile de coton (Joshi *et al.* 2008)

Equation 1 : modélisation du rendement Y en fonction des trois variables de réaction

$$Y = (57,5 \pm 1,4) + (6,4 \pm 1,5) * MR - (10,3 \pm 1,5) * C - (5,5 \pm 1,5) * T + (6,1 \pm 1,4) * MR * C + (4,9 \pm 1,5) * C * T + (3,3 \pm 1,5) * MR * C * T$$

Le modèle du premier degré postulé est validé par l'analyse de la décomposition de la variance et les valeurs des trois facteurs suivants: i) le facteur $F_{a/e}$ d'une valeur de 0,40, faible par rapport au $F_{2,14}$ de Fisher (3,7), qui indique un bon ajustement du modèle, ii) le facteur $F_{reg/res}$ d'une valeur de 25,9, 4 fois supérieur au $F_{6,16}$ de Fisher (5,1), qui indique que l'ensemble des facteurs testés sont significatifs, iii) le coefficient de détermination R^2 égal à 0,883, qui indique que le modèle est capable de prédire plus de 88% de la variance totale.

Le rendement optimum, d'une valeur de 84%, est obtenu pour un ratio molaire éthanol/huile végétale de 15 :1, une concentration massique en KOH de 0,5% et une température de 35°C.

Dans les conditions expérimentales correspondant à l'optimum du rendement pour l'huile de coton, la teneur en eau dans l'éthanol a un effet inattendu sur le rendement en esters éthyliques si l'on se réfère aux autres rares études publiées (Fillières *et al.* 1995; Bikou *et al.* 1999) pour lesquelles les rendements étaient inférieurs à 50% pour des teneurs en eau de l'ordre de 5%.

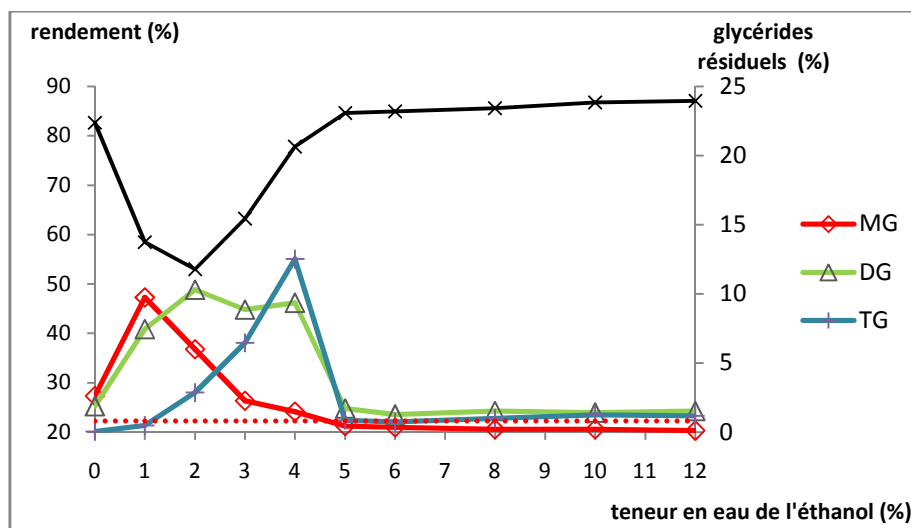


Figure 1 : influence de la teneur en eau de l'éthanol sur le rendement en esters éthyliques (MR : 15 :1, 0,5% KOH, T=35°C)

Dans cette étude, pour des teneurs en eau comprises entre 1% et 2%, le rendement chute d'abord progressivement jusqu'à environ 50% (Figure 1). Cela s'explique probablement par la formation initiale de savons en présence d'eau (Mendow *et al.* 2011). Puis, le rendement augmente pour des teneurs en eau comprises entre 3% et 5% jusqu'à atteindre, pour des teneurs en eau de 5% à 12%, des valeurs comparables à celles obtenues avec du bioéthanol anhydre, soit un rendement de 86%. C'est la première fois que de telles

observations sont reportées. Elles peuvent s'expliquer par le rôle que joue l'eau dans la séparation de phases. En effet, le rendement en esters éthyliques dépend nettement de la bonne séparation, en fin de réaction, de la phase riche en esters éthyliques et de la phase riche en glycérol (Cernoch *et al.* 2010b). L'éthanol en excès est principalement contenu dans la phase polaire riche en glycérol, mais a néanmoins de fortes affinités avec la phase riche en esters éthyliques, jouant le rôle d'un stabilisateur de phases et ne facilitant pas leur séparation (Mendow *et al.* 2011). Cette affinité a pour conséquence i) de diminuer le rendement en esters éthyliques dans la phase riche en esters éthyliques et ii) d'induire dans certains cas l'existence d'une seule phase « pseudo-homogène » (Cernoch *et al.* 2010a) voire des inversions de phase (Zhou *et al.* 2003). La présence d'eau pourrait améliorer l'affinité de l'éthanol pour la phase riche en glycérol plutôt que pour la phase esters éthyliques et ainsi contribuer à faciliter la séparation des phases et à améliorer le rendement en esters éthyliques.

De plus, il apparaît que la pureté des esters éthyliques synthétisés est également nettement améliorée avec de l'éthanol hydraté ($\geq 5\%$ eau) par rapport à de l'éthanol anhydre. Elle se rapproche des spécifications européennes officielles pour le biodiesel (respectivement de 0,8%, 0,2% et 0,2% pour les teneurs en mono-, di- et triglycérides résiduels) (European Committee for Standardization 2010). Les meilleurs rendements et pureté sont atteints pour une teneur en eau de l'éthanol supérieure ou égale à 5%. Ces résultats indiquent que le bioéthanol hydraté à 95,6° peut être un réactif d'intérêt pour la production de biodiesel, et que même en présence d'une faible quantité d'eau additionnelle, le rendement et la pureté des esters éthyliques formés peuvent être optimisés.

CONCLUSION

Cette étude montre que la production de biodiesel à partir de bioéthanol hydraté, est une option techniquement envisageable car les rendements obtenus sont élevés ($>80\%$) et la pureté du biodiesel, si elle nécessite encore d'être améliorée, se rapproche des standards européens. Les facteurs de réaction doivent néanmoins être précisément optimisés pour garantir la qualité du biodiesel produit. Le développement de telles filières de production de biodiesel, privilégiant les matières premières locales, huile végétale et bioéthanol, peut être une alternative pour limiter l'impact environnemental des nouvelles filières énergétiques.

RÉFÉRENCES

- Atadashi, I. M., Aroua, M. K. Aziz, A. A. (2010a). Biodiesel separation and purification: a review. *Renewable Energy*, 36(2): 437-443.
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K. Aziz, A. A. (2010b). High quality biodiesel and its diesel engine application: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(7): 1999-2008.
- Balat, M., Balat, H. Öz, C. (2008). Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(5): 551-573.
- Bikou, E., Louloui, A. Papayannakos, N. (1999). The effect of water on the transesterification kinetics of cotton seed oil with ethanol. *Chemical Engineering & Technology*, 22(1): 70-75.
- Blin, J., Dabat, M.-H., Faugère, G., Hanff, E. Weisman, N. (2008). Opportunités de développement des biocarburants au Burkina Faso, Ministère de l'Agriculture, de l'Hydraulique et des Ressources Halieutiques: 166 pages.
- Cernoch, M., Hájek, M. Skopal, F. (2010a). Ethanolysis of rapeseed oil - Distribution of ethyl esters, glycerides and glycerol between ester and glycerol phases. *Bioresource Technology*, 101(7): 2071-2075.
- Cernoch, M., Hájek, M. Skopal, F. (2010b). Study of effects of some reaction conditions on ethanolysis of rapeseed oil with dispergation. *Bioresource Technology*, 101(4): 1213-1219.
- European Committee for Standardization (2003). EN 14105 Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents (Reference method).
- European Committee for Standardization (2010). EN 14214 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods.
- Fillières, R., Benjelloun-Mlayah, B. Delmas, M. (1995). Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(4): 427-432.

- Joshi, H., Toler, J. Walker, T. (2008). Optimization of cottonseed oil ethanolsis to produce biodiesel high in gossypol content. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(4): 357-363.
- Mendow, G., Veizaga, N. S. Querini, C. A. (2011). Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: influence of the catalyst. *Bioresource Technology*, In Press, Corrected Proof.
- Stern, R., Hillion, G., Durand, J.-P. Eisa, M. N. (1999). Process for the production of fatty acid ethyl esters. European Patent Office www.freepatentsonline.com Institut Francais du Pétrole. France.
- Zhou, W. Boocock, D. (2006). Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(12): 1041-1045.
- Zhou, W., Konar, S. Boocock, D. (2003). Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolsis of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(4): 367-371.