

Synthèse de carburant diesel par mélange du gasoil lourd par les esters méthyliques de l'huile de coton

Abdoul Aziz Deme, Cheikh Diagne*

*Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques
Université Cheikh Anta Diop - BP 5005 - DAKAR (SENEGAL)*

(Reçu le 21/02/2009 – Accepté après corrections le 06/12/2009)

Résumé : Le présent travail est consacré d'une part à l'étude de la réaction de transestérification de l'huile de coton (étude de l'influence de la température, du temps de réaction, du taux de catalyseur NaOH, du ratio molaire méthanol / huile) d'autre part à la possibilité de synthétiser du diesel par fluxage du gasoil lourd en utilisant les esters méthyliques de l'huile de coton. Un taux optimal de catalyseur de 0,9% par rapport à la masse de l'huile ,une température de réaction de 60°C, une durée d'une heure et au-delà et enfin un rapport molaire méthanol /huile à partir de 6/1 conduisent à une conversion pratiquement totale. L'insertion des esters méthyliques de l'huile de coton dans du gasoil lourd permet d'obtenir un diesel conforme aux normes (densité, viscosité, point d'écoulement, point éclair, indice de cétane) en vigueur au Sénégal.

Mots clés : transesterification, huile de coton, biodiesel, fluxage gasoil lourd

Diesel oil synthesis by blending of heavy gasol with methyl esters from cottonseed oil

Summary: This work deals with the transesterification reaction of cotton oil. We will study how does the temperature, the reaction speed, the NaOH catalyst rate and the molar relationship between methanol/oil influence the transesterification. In addition we will relate the synthesis of diesel by fluxing heavy gasoil using the esters derived from the transesterification. An optimum level of catalyst of 0.9% compared to the mass of oil, a reaction temperature of 60 ° C during one hour and beyond a molar ratio methanol / oil from (6 / 1) lead to an almost complete conversion. The inclusion of methyl esters of cottonseed oil in heavy diesel provides a diesel with the standards (density, viscosity, flow point, flash point, cetane number) in force in Senegal.

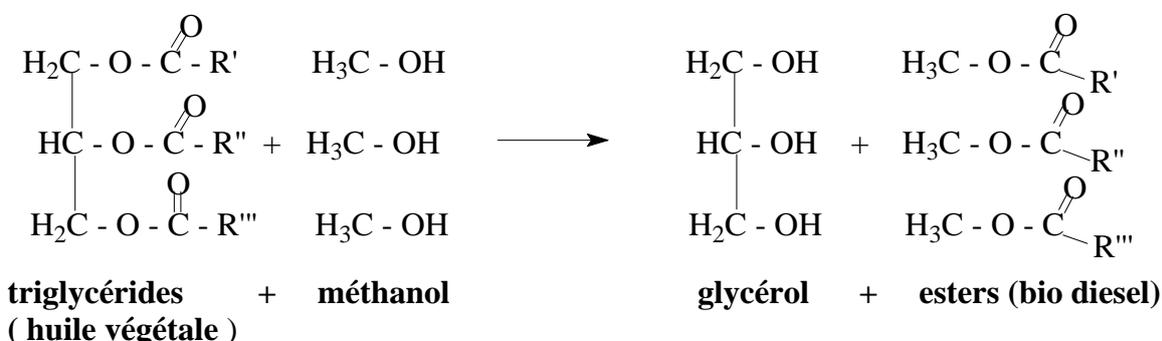
Key words: cotton oil, transesterification, biodiesel, diesel , heavy gasoil.

* Auteur de Correspondance : Cheikh Diagne, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop - BP 5005 - DAKAR (SENEGAL),
E-mail : cheikhdiagne139@hotmail.com

1. Introduction

L'augmentation continue du prix du pétrole, justifiée soit par une demande soutenue, soit comme récemment par une pure spéculation, tout comme les restrictions de plus en plus contraignantes sur la qualité des combustibles en vue d'une meilleure protection de l'environnement, ont relancé le recours à l'utilisation du biodiesel comme substitut du fioul issu du pétrole.

Le biodiesel est produit par transestérification d'huiles végétales selon le schéma :



Plusieurs variétés d'huiles ont été utilisées notamment celles de : coton ^[1, 2], palme ^[3-6], soja ^[7, 8], tournesol ^[9-10], jatropha ^[11-14], colza ^[9,15-16] voir même celles de friture ^[17, 18].

La transestérification s'effectue en présence d'alcools primaires ayant 1 à 8 atomes de carbone ; le méthanol et l'éthanol ^[19] sont le plus souvent utilisés et dans une moindre mesure le propanol et le butanol.

Les valeurs plus faibles de la masse molaire, de la température d'ébullition et de la densité du méthanol expliquent son utilisation plus répandue ; ce qui permet de réduire la quantité d'alcool par mole de base (catalyseur) ainsi que la température de la réaction soit finalement les dépenses d'énergie.

La réaction de transestérification peut être menée en catalyse homogène ou hétérogène. Dans le premier cas, on utilise souvent comme catalyseur l'hydroxyde de sodium ou de potassium ou les carbonates

correspondants ^[19]. En catalyse hétérogène, on utilise des hétéropolyacides ^[15, 20] des oxydes de magnésium, de calcium ou de plomb ^[7, 9], des solides types hydrotalcite souvent à base de Mg et Al ^[8]. La transestérification en catalyse hétérogène présente l'avantage d'éviter la formation des savons par neutralisation des acides gras et saponification des triglycérides, cependant elle conduit à des performances moindres et exige des conditions réactionnelles plus sévères. La catalyse

hétérogène est aussi utilisée pour la revalorisation des huiles végétales par :

- vaporéformage ^[10] en vue d'obtenir de l'hydrogène.

- craquage catalytique ^[21, 22].

- ou pyrolyse ^[23] pour synthétiser du fioul.

Le biodiesel obtenu à la suite de la transformation des huiles végétales présente des propriétés de combustibles nettement meilleures que celles des huiles et proches de celles du diesel : réduction de la viscosité ; augmentation de la volatilité, émissions moindres de CO et d'hydrocarbures.

Ce présent travail s'intéresse à la transestérification de l'huile de coton. Les esters obtenus sont mélangés en proportions variables avec le gasoil lourd (produit par la Société Africaine de Raffinage), en vue de synthétiser du diesel. Le gasoil lourd est obtenu à la suite de la distillation sous vide du résidu de la distillation atmosphérique du pétrole. Il était jusqu'à présent peu utilisé, (à hauteur de 20 %) par

incorporation limitée dans le diesel. La quantité restante était déclassée et utilisée comme fioul domestique. L'incorporation des esters méthyliques d'huile de coton dans le gasoil lourd, vise la production d'un combustible (diesel) en conformité avec les normes en vigueur au Sénégal et permet en même temps de valoriser le gasoil lourd.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériels

- l'huile de coton est utilisée sous forme brute c'est-à-dire non raffinée
- tous les autres produits: méthanol, éthanol, hydroxydes de sodium et de potassium thiosulfate de sodium, acides sulfurique et chlorhydrique sont de pureté analytique.

2.2. Méthodes

2.2.1. La réaction de transestérification

La réaction de transestérification est menée dans un réacteur à double enveloppe d'une capacité de 300 ml muni d'un réfrigérant à eau, l'agitation étant magnétique. La masse d'huile utilisée est de 50 g et nous avons suivi l'influence du ratio molaire méthanol/huile, du pourcentage du catalyseur (NaOH), de la température et de la durée de la réaction.

2.2. 2. Détermination des propriétés physiques

Les propriétés physiques (densité, viscosité, indice de cétane, pouvoir calorifique, pont éclair, point d'écoulement...) sont déterminées suivant les procédures habituelles ou selon les normes alors précisées. En particulier :

- la densité est déterminée à l'aide d'un pycnomètre, par mesure de masses d'un égal volume d'eau et de l'échantillon à la même température.
- la viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre type Canon Fenske par mesure de temps d'écoulement (viscosité cinématique) dans un tube capillaire calibré.
- l'indice d'acide est évalué par dosage à l'aide d'une solution alcoolique de KOH en présence de phénolphaléine.

- l'indice de saponification est mesuré à la suite du titrage par HCl d'un échantillon au préa-lable traité à chaud avec KOH solution éthanolique.
- l'indice d'iode est déterminé par titrage à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium 0,1 molaire.
- l'indice de cétane est mesuré à l'aide d'un moteur selon la norme ASTM D 613.
- le pouvoir calorifique est déterminé dans une bombe calorimétrique, l'étalonnage étant effectué avec des pastilles d'acide benzoïque.
- le point éclair est déterminé en vase clos au moyen d'un appareil Pensky – Martens selon la norme ISO 2719
- la détermination du point d'écoulement est effectuée selon la norme NFT 60 105.

3. Résultats

3.1. Réaction de transestérification

Pour déterminer le taux optimal de catalyseur, nous avons mené la réaction de transestérification avec différents pourcentages massiques de catalyseur tout en maintenant fixes les autres paramètres : la température à 60 °C, le temps de réaction de 4 h, le rapport molaire méthanol/huile à 6/1. Nous avons effectué des séries de tests avec des masses de soude de 0,7, 0,9, 1,1, 1,3, 1,5, 1,7 % de la masse d'huile.. La figure 1 représente l'évolution de la conversion en fonction du taux de catalyseur.

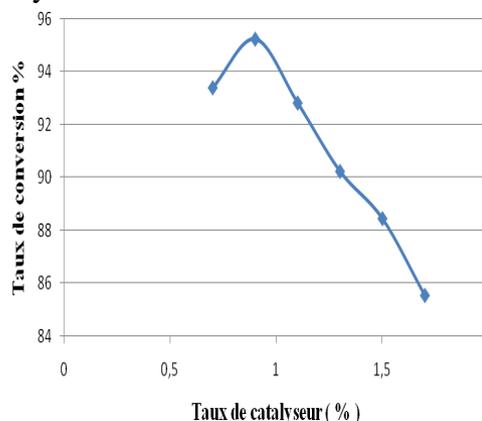


Figure 1 - Conversion en fonction du pourcentage de catalyseur pour la méthanolyse

Il ressort clairement de cette figure que le taux optimal de soude pour la réaction avec le méthanol est de 0,9 % de la masse d'huile. Au delà de cette valeur , le taux de conversion diminue suite à la formation d'une émulsion (par réaction de saponification) qui augmente la viscosité et conduit à la formation de gels.

3.1.2. Effet de la température sur la méthanolyse.

Nous avons réalisé la réaction de transesterification à 60°C puis à 40 °C en conservant le pourcentage massique de 0,9 % de la masse d'huile et, le rapport molaire à 6/1, le temps de réaction de 4 h.

De 60 à 40 °C, le taux de conversion baisse considérablement, de 95,25 % à 75.73 % , , on peut donc penser qu'à température ambiante il sera très bas et la viscosité élevée. La méthanolyse doit s'effectuer à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition du méthanol. A température ambiante les rendements peuvent être significatifs mais cela nécessiterait une durée de réaction plus longue , en conséquence la température reste maintenue par la suite à 60°C

3.1.3. Influence du temps de réaction

La méthanolyse a été effectuée en gardant fixes les paramètres suivants, la température à 60 °C, le taux de catalyseur 0,9 % , le rapport molaire 6/1. Les prélèvements de 8 ml ont été effectués à différents temps : 15 min, 30 min ,1 h ,1 h 30 min, 2 h, 2 h 30 min, 3 h 30 min, 4 h 30 min, 5 h 30 min. Le dosage du glycérol nous permet de voir l'évolution du taux de conversion. Les résultats consignés sur la figure 2 montrent que la réaction est pratiquement terminée au bout d'une heure

3.1.4. Effet du rapport molaire pour la méthanolyse.

Nous avons effectué quatre tests tout en variant le rapport molaire 3/1, 6 /1, 9/1 et 12 /1. Les autres paramètres étant fixes, la température à 60 °C, le taux de catalyseur

0,9 %, le temps de 1 h 30 min. Nous avons représenté sur la figure 3 la variation de la conversion en fonction du rapport molaire méthanol./huile.

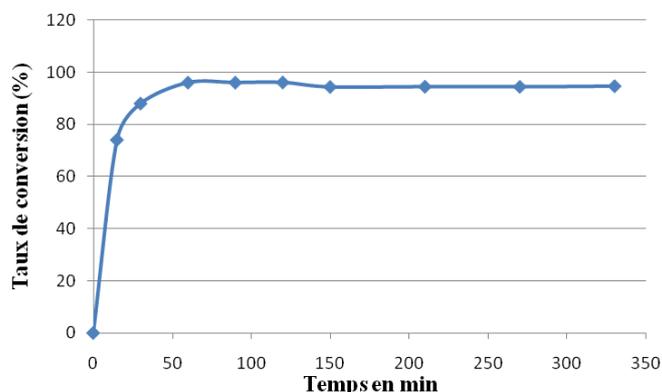


Figure 2 - Conversion en fonction du temps.

La conversion augmente avec le rapport molaire. Pour la réaction à 3 /1 (rapport stœchiométrique) le rendement obtenu reste très faible, au-delà du rapport 6 /1 la conversion est pratiquement constante et en accord avec les résultats de la littérature [5, 24] .

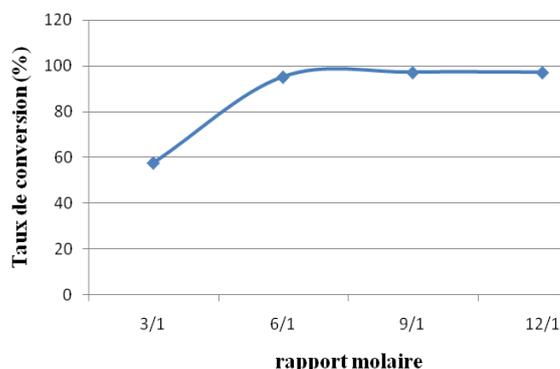


Figure 3 - Conversion en fonction du rapport molaire.

3.2 Caractérisations de l'huile de coton, de ses esters méthyliques et des produits pétroliers de la Sar.

Nous avons procédé par la suite à la détermination des propriétés physiques, de l'huile de coton , des produits pétroliers (gasoil lourd, diesel oil) et des esters méthyliques de d'huile de coton (tableau I)

Tableau I. - Caractéristiques des produits pétroliers, de l'huile de coton et de ses esters

Caractéristique	Gasoil lourd	Huile de coton	Diesel Oil	EMHV
Densité	0,9203 (15°C)	0,9260 (20°C)	0,8778 (15°C)	0,8831 (15°C)
Viscosité (Cst)	36,801 (50 °C)	27,48 (50 °C) 41,55 (37,8°C)	4,8863 (50°C) 6,8417 (37,8 °C)	3,700 (50°C) 4,4307 (37,8 °C)
Point éclair (°C)	153	251	72	54
Point d'écoulement (°C)	+30	-4	+10	+ 2
Acidité (mg KOH/g)	-	7,5	0,47	-
Indice de cétane	25	49,7	40	58,1

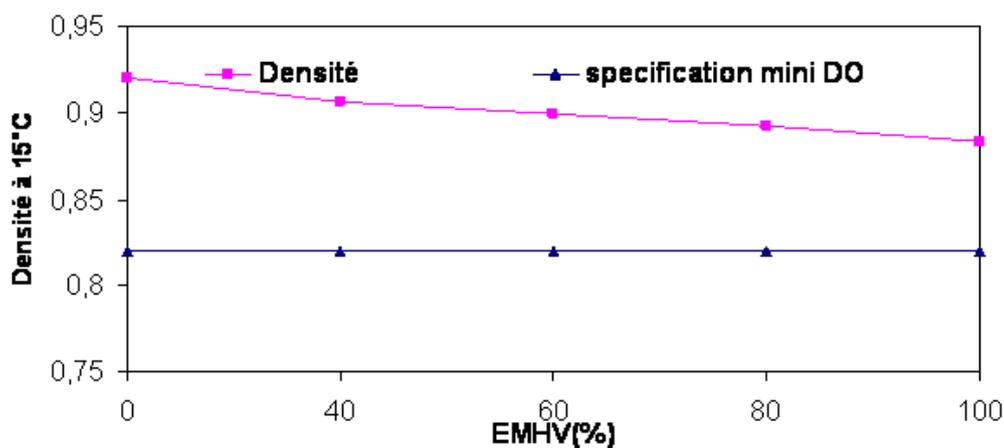


Fig 4 : Evolution de la densité du mélange gasoil lourd/ester

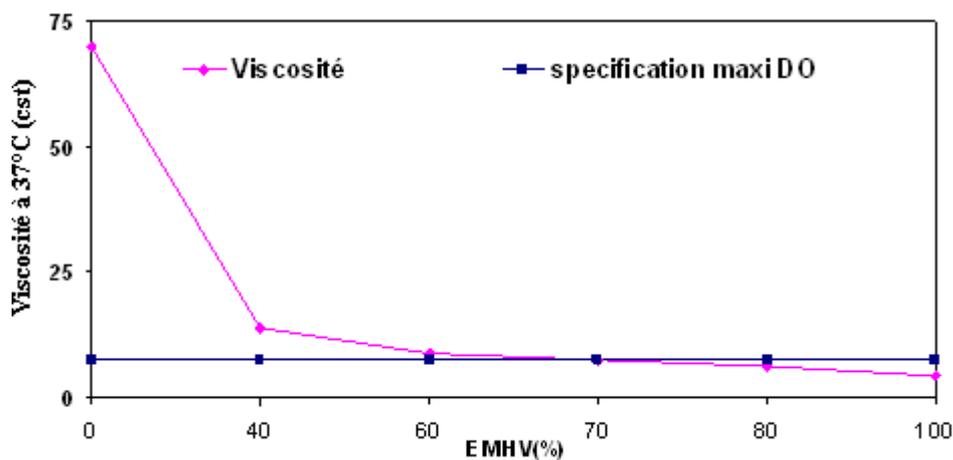


Fig 5 : Evolution de la viscosité du mélange gasoil lourd/ester

Ainsi, à l'issue de la réaction de transestérification nous obtenons un biodiesel de densité inférieure à celle de l'huile brute mais, ce qui est remarquable, c'est la viscosité de ce carburant qui est sept à dix fois inférieure à celle de l'huile brute selon la température .

L'ester obtenu est de couleur moins sombre que celle de l'huile de départ

Les points éclair des différents produits pétroliers sont élevés, ce qui entraîne un avantage considérable pour le stockage. En revanche le point éclair de l'ester méthylique d'huile de coton bien que de 54 °C, reste faible comparé à celui des autres produits

L'indice de cétane , nettement plus élevé des esters permettra d'améliorer celui des mélanges gasoil lourd/ esters en vue d'obtenir du diesel .

3.3. Ajout d'esters méthyliques dans le gasoil lourd.

Dans le but de fabriquer du Diesel Oil (DO), nous avons réalisé des mélanges d'esters méthyliques d'huile végétale de coton (EMHV) à des taux de 40, 60 et 80 % dans le gasoil lourd. Ces solutions sont caractérisées par détermination des propriétés physiques (densité, viscosité, indice de cétane, point d'écoulement, et point éclair).Les résultats obtenus sont représentés par les courbes 4 à 8 et sont comparés aux normes imposées aux combustibles au Sénégal .

3.3.1. Variation de la densité en fonction du % d'EMHV dans le gasoil lourd.

Malgré la diminution continue de la densité, avec de l'augmentation du % d'EMHV dans le gasoil lourd (figure 4), la valeur de la densité exigée pour le DO (0,8778) n'est atteinte. par aucune de ces solutions puisque même les esters présentent une densité supérieure (0,8831) à celle du DO

3.3.2 Variation de la viscosité en fonction du % d'EMHV dans le gasoil lourd.

La viscosité des mélanges (figure5) diminue en fonction de l'incorporation des esters dans le gasoil lourd. Elle commence à être conforme à la norme de la viscosité du DO pour des proportions entre 60 et 80%

3.3.3. Variation du point d'écoulement en fonction du % d'EMHV dans le gasoil lourd.

Le point d'écoulement (figure 6) diminue en fonction de l'augmentation du % d'EMHV dans le gasoil lourd et devient conforme au point d'écoulement du DO pour une composition entre 60 et 80% d'esters dans le gasoil lourd .Des déterminations supplémentaires entre 60 et 80% ont permis de fixer le taux minimum de conformité à 65%, .A cette valeur, le point d'écoulement du mélange est égale à la limite fixée à 10 pour le DO

3.3.4. Variation du point éclair en fonction du % d'EMHV dans le gasoil lourd.

Le point éclair diminue (figure 7) en fonction de l'augmentation du % d'EMHV dans le gasoil lourd, même à 80 % le point éclair demeure supérieur à celui exigé dans la spécification.

3.3.5. Variation de l'indice de cétane en fonction du % d'EMHV dans le gasoil lourd.

L'indice de cétane du mélange atteint une valeur conforme à la norme à partir de 50% d'ester (figure 8). La croissance est quasi linéaire. Ce paramètre reste l'un des plus déterminants pour le diesel

4. Conclusion

Ce travail a permis dans un premier temps de déterminer les caractéristiques physiques de l'huile de coton en vue de son utilisation comme carburant. En vue d'améliorer les propriétés combustibles, nous avons procédé par transestérification à la synthèse de

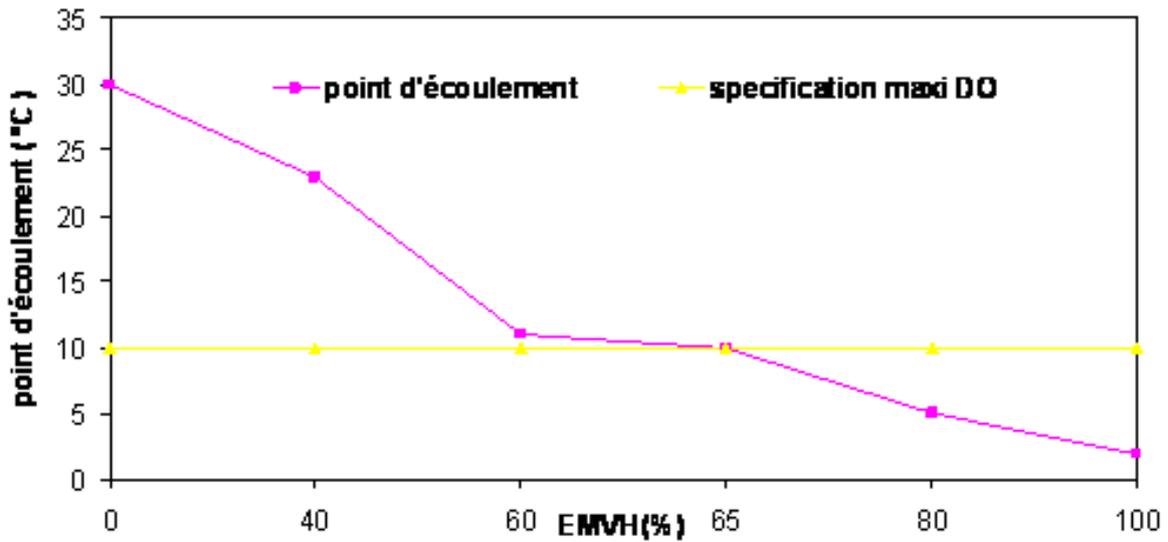


Fig 6 : Evolution du point d'écoulement du mélange gasoil lourd/ester

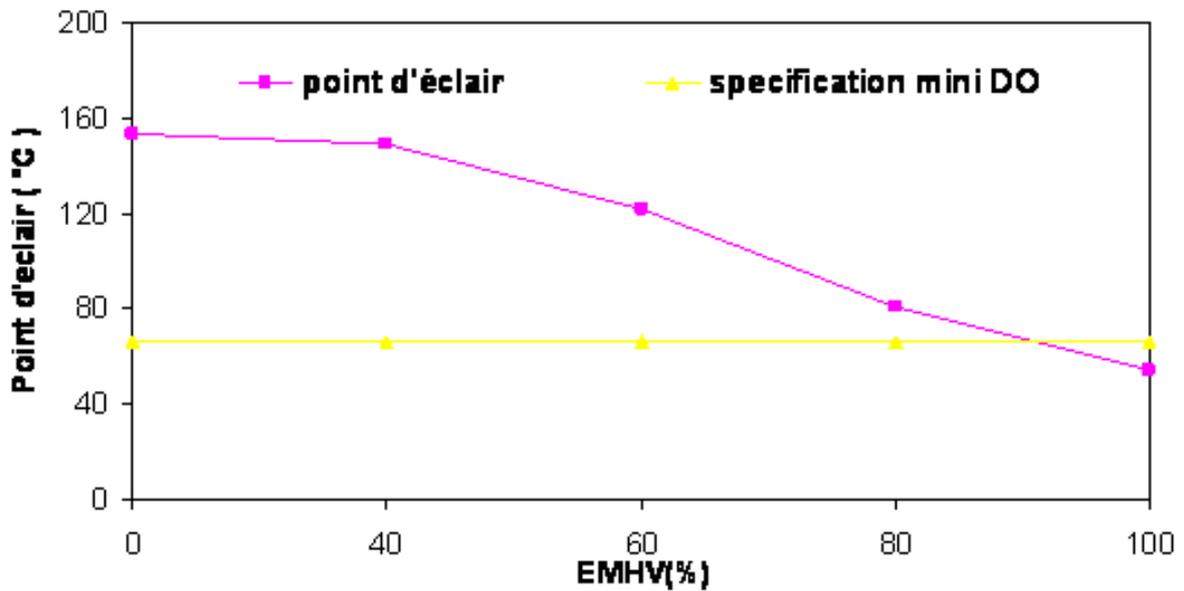


Fig 7 : Evolution du point d'éclair du mélange gasoil lourd/ester

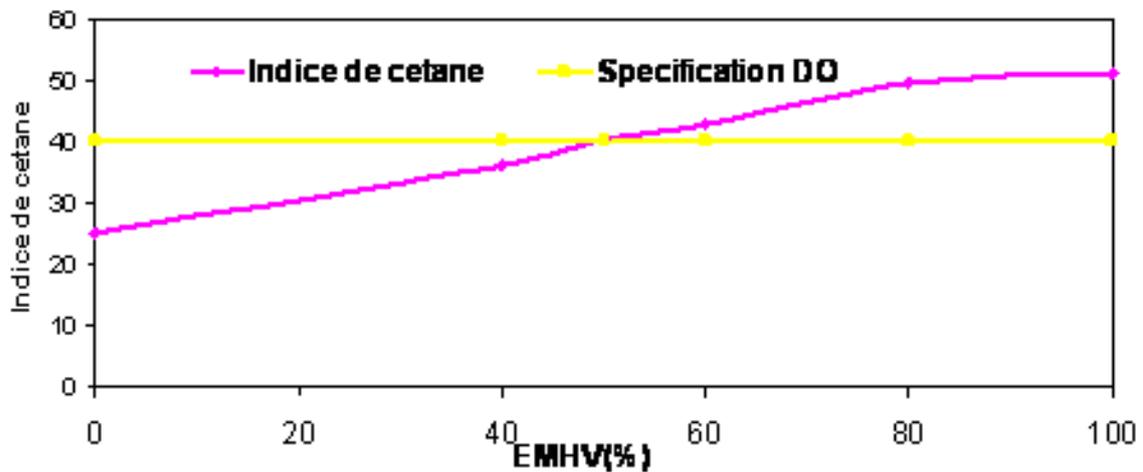


Fig 8 : Evolution de l'indice de cétane du mélange gasoil lourd/ester

biodiesel en utilisant le méthanol comme alcool . Ainsi , ont été étudiés les effets des paramètres influençant la réaction (le taux de catalyseur (NaOH) , la cinétique de la réaction , le rapport molaire, et la température). Les esters obtenus ont été caractérisés et utilisés dans le fluxage des produits pétroliers lourds dans le but d'obtenir du diesel oil.

Les différentes solutions d'esters dans le gasoil lourd présentent des propriétés (densité ,viscosité , indice de cétane , point éclair , point d'écoulement) conformes à la spécification du diesel , sur un intervalle compris entre 50 et 80% , ce qui permet d'utiliser des quantités importantes de gasoil lourd évitant ainsi son déclassement en fioul

Bibliographie

- [1]. Junfeng Q., Fei W., Sen L., Zhi Y. , *Bioresource Technology*, (2008) 99,9009 – 9012
- [2]. Nezihe A. , Aysegul D. , *Fuel* (2007) 86,2639 – 2644
- [3]. Xu B., Xiao G., Lui L., Wei R. , Gao L. , *Energy Fuels*, (2007) 21 - 6 ,3109 – 3112.
- [4]. Joelianingsih, Hi T. M.,, Shoji H., Hiroshi N., Yasuyuki S., Tatang H. S., Armansyah H. T., Kamaruddin A., *Renew. Energy* (2008) 33,7 ,1629 – 1636.
- [5]. Chongkhong S. ,Tongurai C. ,Chetpattananondh P., Bunyakan C. ,*Biomass and Bioenergy* (2007) 31,563 - 568.
- [6]. Jibrail K., Keat Teong L., Subhash B., *Biomass and Bioenergy* (2009) 33-4, 271 – 276
- [7]. Alok K. S.,Sandum D. F., *Energy Fuels* (2008)23-3, 2067 – 2069.
- [8]. Georgogianni K. G., Katsoulidis A. P., Pomonis P. J. , Kontominas M.G., *Fuel Processing Technology* in press.
- [9]. Marian V., Bogdan C., Juncherrg H., Ryan R., Crinu C., Petre F., Vasile I. P., *Green Chem.* (2008) 10, 373 – 381.
- [10]. Marquerich M., Farriol X., Medina F. and Moutane D.,. *Catalysis Letters* (2003) 85,41 – 48
- [11]. Amish P. V., Subrahmanyam N. ,Payel A. P., *Fuel* (2009) 88, 625 – 628.
- [12]. Laureano C., Ramon A., M. Jesus Garcia – M., Jesus C.,. *Biomass and Bioenergy* (2006) 30, 76 – 81.
- [13].Alok K.T., Akhilesh K., Hifjur R.,. *Biomass and Bioenergy* (2007) 31, 569 – 575
- [14]. Achten W. M. J., Verchot L., Franchon Y. J., Mathijs E., Singh V. P., Aerts R., Muys B., *Biomass and Bioenergy* (2008) 32-12, 1063 – 1084.
- [15]. Hamad B., Lopes de Souza R. O., Sapaly G., Carneiro Rocha M. G., Pries de Oliveira P. G., Gonzalez W. A., Andrade Sales E., Essayem N., *Catal. Comm.* (2008) 10-1, 92 – 97.
- [16]. Paolo De F., Carlo B., Martino P., *Energy Fuels* (2005)19-6, 2225 – 2228.
- [17]. Waterio D. F., Mark R. R., Werner Z., Michael K., *Biomass and Bioenergy* (2009) 33-4, 558 – 563.
- [18]. Zheng S., Kates M., Dube M. A., Mclean D. D. *Biomass and Bioenergy* (2006) 30, 267 – 272
- [19]. Shailendra S., Avinash K. A., Sanjeev G., *Energy Conversion and Management* (2008) 49,1248 – 1257.
- [20]. Fang C., Fenghua C., Fengying Z., Yang C., Xiaohong W., Zhugmin S.,*Advances Synthesis and Catalysis* (2007) 349-7, 1057 – 1065.
- [21]. Pramila T., Subnash B., *Bioresource Technology* (2007) 93, 3593 – 3601.
- [22]. Yean S. O., Ridzuan Z., Abdul R. M., Subhash B.,. *Biomass and Bioenergy* (2004) 27, 477 – 484.
- [23]. Hasan F. G., *Biomass and Bioenergy* (2002) 23, 307 – 314.
- [24]. Ramadhas A. S., Jayaraj S., Muraleedharan C., *Fuel* (2005) 84, 335 – 340.

