

Méthanolyse des huiles végétales

Daniel Ballerini et Gérard Hillion

Summary

Methanolysis of vegetable oils

Methylester production from rapeseed and sunflower oils or Diester™ is over 300 000 t/year in France, the first producer and user of Diester as biofuel mixed in diesel oil. Germany and Italy are among the main other European countries using such a biofuel. Methanolysis is a process which could be applied to a lot of other vegetable oils such as those extracted from soja, palm, cotton and coprah. A very strong increase in the production of this kind of biofuel is expected in the near future.

In this paper, are presented some different processes of vegetable oils methanolysis operated in batch mode or in continuous way, using homogeneous or heterogeneous catalysis, and the technical specifications required for the methyl esters as diesel oil blend.

The economic impact of the over produced glycerol, the main by-product from vegetable oil methanolysis is covered. Finally, the main conclusions related to the implementation of this new use of vegetable oils are summarized.

Mots-clés

Esters méthyliques d'huiles végétales, glycérine.

Key-words

Methyl esters of vegetable oils, glycerol.

Le processus de transformation directe d'une huile végétale en esters méthyliques et glycérine, qui est connu depuis plus d'un siècle, a été étudié et réactualisé dans le courant des années 80 en vue de répondre à la volonté européenne et notamment française de fabriquer et d'utiliser des biocarburants.

Plusieurs procédés de fabrication d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV¹) ont été développés jusqu'à l'échelle industrielle et sont aujourd'hui disponibles. Ce sont essentiellement les esters méthyliques de colza et de tournesol qui sont employés comme carburant ou combustible dans le gazole et le fioul domestique.

Les procédés actuels mettent en œuvre des catalyseurs basiques non recyclables (soude, potasse, méthylate de sodium ou carbonates alcalins).

Une première unité de production d'esters carburant, dont le nom commercial est Diester² (marque déposée qui est la contraction des mots DIESEL et ester), a été construite en 1992 sur le site de Compiègne et est opérationnelle depuis 1993. D'autres unités de production ont été construites depuis. Les EMHV sont distribués (sans obligation d'affichage) dans les stations services avec des taux d'incorporation dans le gazole compris entre 3 et 5 %.

Un nouveau procédé fonctionnant en continu et utilisant un catalyseur hétérogène vient d'être mis au point par l'IFP³. Il doit permettre d'abaisser sensiblement les coûts de production. En effet, on doit rappeler que le principal handicap des biocarburants reste leur prix de revient élevé. A l'heure actuelle en France, une défiscalisation portant sur une partie de la TIPP⁴ à hauteur de 350 /m³ (2 300 F/m³) d'EMHV permet de compenser l'écart de prix entre le diester et les carburants d'origine pétrolière.

Ce nouveau procédé avec des rendements élevés, une grande pureté des produits synthétisés, une diminution

sensible des rejets et employant des substrats renouvelables d'origine végétale, répond tout à fait aux critères liés aux nouveaux concepts de « chimie verte » et de développement durable.

Des applications autres que celles de carburants liquides sont encore recherchées pour étendre la valorisation de ces esters méthyliques.

Le coproduit formé lors de la méthanolyse de l'huile est le glycérol. Ce polyol, encore appelé glycérine, représente de l'ordre de 10 % du poids de l'huile transformée. Suivant son degré de pureté, la glycérine, après purification par distillation ou non, est utilisée pour différentes applications ou synthèses en vue de produire des monoglycérides, des polyglycérols plus ou moins estérifiés et des résines glycérophtaliques.

Les procédés de méthanolyse des huiles végétales

Procédé utilisant la catalyse homogène

Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont la soude ou le méthylate de sodium en solution dans le méthanol [1]. La réaction de transestérification étant chimiquement équilibrée, l'utilisation d'un excès de méthanol est nécessaire pour obtenir, en une seule étape, une conversion élevée. La faible solubilité de la glycérine dans le mélange réactionnel favorise également le déplacement de cet équilibre.

La *figure 1* présente le schéma réactionnel correspondant à la méthanolyse d'un triglycéride. Cette réaction est réalisée entre 60 et 80 °C et utilise un rapport pondéral méthanol/huile compris entre 15 et 30 %. Après un temps de réaction compris entre 60 et 90 minutes, la glycérine formée peut être

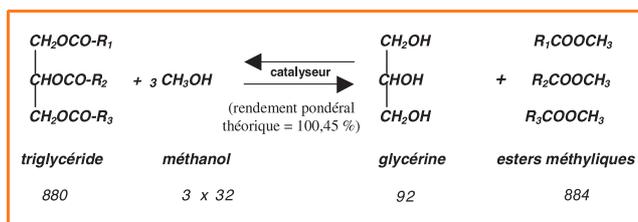


Figure 1 - Schéma réactionnel.

séparée par simple décantation. Cette phase glycéreuse qui contient, en outre, essentiellement du méthanol et 90 % du catalyseur mis en jeu, est purifiée ultérieurement. Le catalyseur qui à l'origine est composé essentiellement de méthylate de sodium est partiellement consommé par la formation de savons alcalins.

La phase supérieure riche en esters méthyliques est alors débarrassée des traces de catalyseur par des lavages successifs à l'eau et au travers d'une finition par passage sur une résine échangeuse d'ions.

Une étape finale de séchage, sous pression réduite, permet d'éliminer l'eau résiduelle et les dernières traces de méthanol.

Le procédé Esterfip licencié par l'IFP (catalyse basique homogène) et mis en œuvre sur l'unité de Compiègne, fonctionne en semi-continu. La réaction de méthanolyse et les lavages à l'eau sont réalisés en « batch », tandis que les étapes d'évaporation de méthanol de la phase glycéreuse ainsi que la purification finale de l'ester sont opérées en continu (voir les deux photos montrant des détails de l'unité de production d'EMHV située à Compiègne).

Une variante de ce procédé qui assure la production d'EMHV au-delà de 100 000 t/an et opérant en tout continu a aussi été développée mais n'est toujours pas commercialisée. La figure 2 en décrit les principales étapes où l'on distingue la partie réactionnelle avec 3 réacteurs agités (en cascade) fonctionnant par débordement et où le temps de séjour total et le débit de catalyseur sont calculés afin d'obtenir les spécifications requises pour les EMHV. La glycérine est décantée en continu en deux étapes ; l'étape de lavage fonctionne à contre-courant et est suivie par une élimination ultime des ions alcalins sur une colonne à échangeur d'ions régénérable. Un séchage final permet de porter les teneurs en eau et en méthanol du diester au-dessous des spécifications requises.

Procédé utilisant la catalyse hétérogène

Depuis plusieurs années, de nombreux laboratoires travaillent à la fixation sur supports et même au greffage de catalyseurs acide ou basique permettant de fonctionner en catalyse hétérogène [2-3]. Si les résultats obtenus à ce jour demeurent encourageants, ils peuvent difficilement être extrapolés à l'échelle industrielle, du fait qu'on est toujours confronté à un faible relargage du catalyseur dans la solution [4].

Les oxydes métalliques comme ceux de Zn, Sn, Mg, Pb, Ti, sont connus pour être de bons candidats pour promouvoir la réaction de méthanolyse, mais on observe également avec ces composés une lente solubilisation du métal par le biais de la formation de savons métalliques solubles [5-6].

IFP a breveté dès 1996 un catalyseur hétérogène [7] dont les caractéristiques essentielles sont celles d'un oxyde mixte

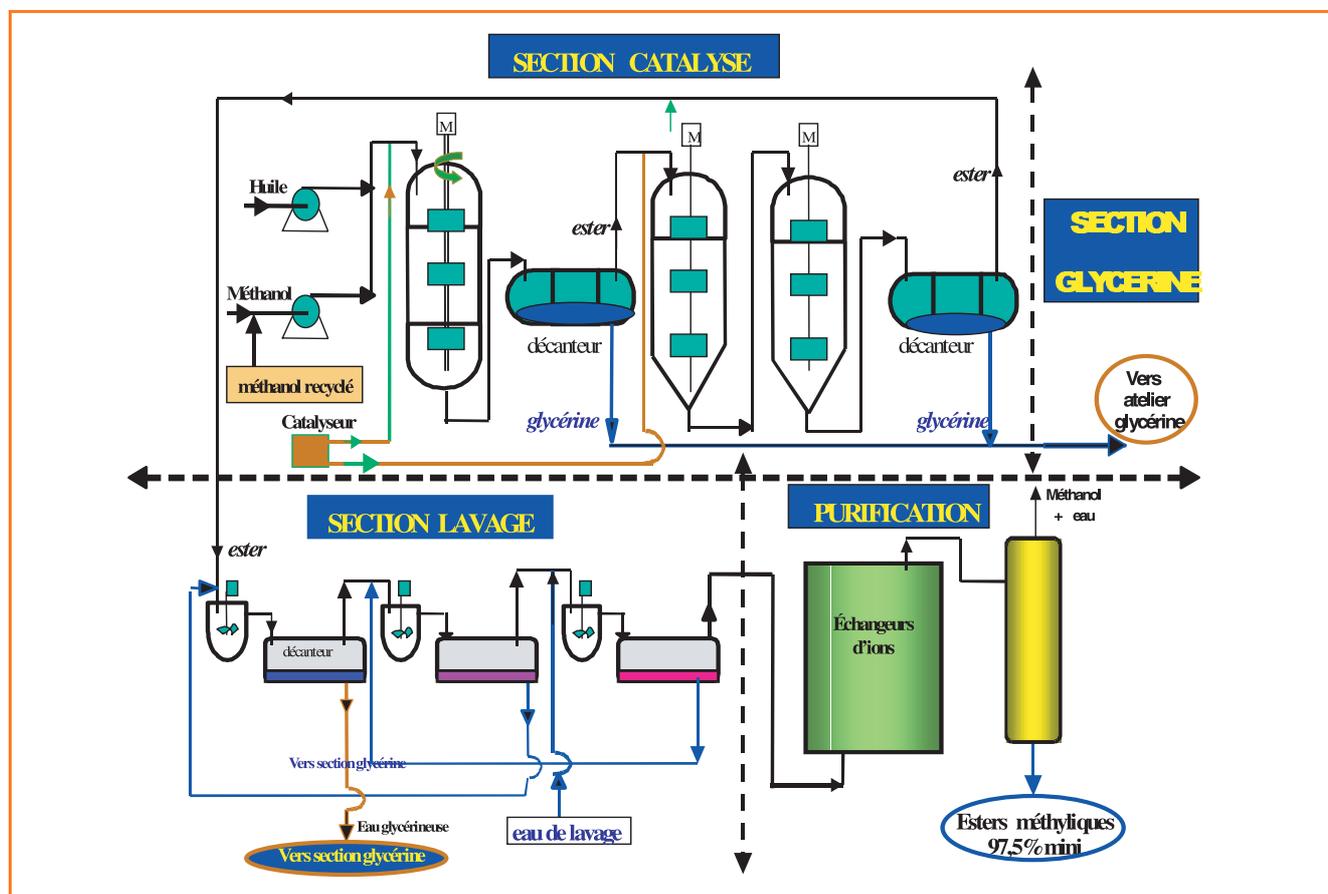


Figure 2 - Procédé Esterfip (catalyse homogène en continu).

Tableau I - Comparaison des principales caractéristiques physico-chimiques des produits.

Caractéristiques	Gazole	Huile de colza	Esters méthyliques de colza
Densité spécifique (kg/m ³)	820-860	920	880-885
Viscosité à 40 °C (mm ² /s)	2-4,5	30,2	4,5
Indice de cétane	51	35	50

installations. Des économies sont encore réalisées sur le poste catalyseur.

Les points faibles, qui doivent être mentionnés, concernent les conditions opératoires sensiblement plus sévères puisque la synthèse en catalyse hétérogène est réalisée à température plus élevée (170-220 °C) au lieu de 60-80 °C, sous pression plus forte, et en présence d'un excès de méthanol plus important.

Spécifications du diester

Les principales caractéristiques physico-chimiques des esters méthyliques de colza, de l'huile de colza et du gazole sont comparées dans le *tableau I*.

Avec l'arrivée de ces nouveaux produits, au début des années 1990, et pour répondre à leur utilisation banalisée en tant que biocarburant, un arrêté ministériel est paru au *Journal officiel*, en date du 28 mars 1992, qui accordait une exonération partielle de la TIPP sur le diester et qui en définissait les spécifications techniques précises. Par la suite, un groupe de travail constitué par le BNPé⁵, l'IFP, l'ITERG⁶ et l'AFNOR⁷ a établi de nouvelles méthodes normalisées permettant de mieux caractériser le diester. Aujourd'hui, c'est au niveau européen que le CEN⁸ uniformise ces spécifications dont les principales sont regroupées dans le *tableau II*.

Tableau II - Principales spécifications demandées aux esters méthyliques d'huiles végétales (colza, tournesol).

Caractéristiques	Unités	Spécifications	Valeurs Procédé hétérogène	Méthodes
Teneur en esters	% m/m	96,5 mini	98,5	NFT60-704
Teneur en monoglycérides	% m/m	0,8	0,5	NFT60-704
Teneur en diglycérides	% m/m	0,2	0,02	NFT60-704
Teneur en triglycérides	% m/m	0,2	0,01	NFT60-704
Teneur en méthanol	% m/m	0,1	< 0,03	NFT60-701
Teneur en eau	mg/kg	500	200	NFT60-700
Indice d'acide	mg KOH/g	0,5	0,3	NFT60-702
Glycérine libre	% m/m	0,2	< 0,02	NFT60-704
Glycérine totale (calcul)	% m/m	0,24	0,15	NFT60-704
Teneur en alcalins	mg/kg	< 3	-	NFT60-706-1
Teneur en métaux	mg/kg	-	< 3	
Teneur en phosphore	mg/kg	< 10	< 8	NFT60-705

Aspects économiques

En 2000, en France, la production autorisée d'esters méthyliques à usage carburant a été fixée par les pouvoirs publics à 317 500 t/an, répartie entre les différentes unités détaillées dans le *tableau III* [8].

Pour l'Europe, la surface maximale cultivable en colza, réservée à l'usage biocarburant, a été limitée par les accords de Blair House. Aujourd'hui, cet accord devient caduque puisque l'aide à l'hectare est identique quelque soit le type

Tableau III - Production d'esters méthyliques en France.

Société	Production (t/an)
Cognis (Boussens)	33 000
Connemann (Leer)	10 000
Dico (Grand-Couronne)	180 500
Novaol (Verdun)	33 500
Robbe (Compiègne)	60 500

de culture. Elle avait été définie pour une production maximale en tourteaux équivalente à un million de t/an, ce qui correspondait à une surface cultivée en colza de près de 550 000 hectares pour une production maximale d'esters de 660 000 t/an.

Pour la France, à l'horizon 2005, le taux d'incorporation du diester dans le gazole devrait être de 2 %, ce qui correspondrait à une production annuelle de 530 000 t.

A ce jour, la valeur maximale du montant de la défiscalisation du diester est fixée à 350 /m³ (2 300 F/m³).

Valorisation du glycérol

En Europe, dès le démarrage des divers projets de fabrication de diester, une question s'est posée : que faire du coproduit de la réaction, le glycérol, qui représente près de 10 % en poids de l'huile mise en jeu ? Trouver d'autres applications à la glycérine que celles qui lui sont habituellement réservées pouvait être crucial tant au niveau de la stabilisation du marché de ce produit que de la rentabilité de ces nouveaux projets de valorisation des huiles végétales.

En 1994, la demande européenne en glycérine était de 175 000 t/an [9], en 2001 elle approchait les 250 000 t pour un marché mondial de 850 000 t. Cela signifie que l'offre supplémentaire de glycérine (environ 50 000 t/an provenant des nouvelles unités de transestérification) a parfaitement été absorbée par le marché.

Le prix du glycérol a même augmenté jusqu'à la fin des années 1995 pour atteindre 1 784 /t (11 700 F/t) avant de diminuer et de se stabiliser à des valeurs comprises entre 885 et 975 /t (5 800 et 6 400 F/t).

Malgré tout, de nombreux travaux ont été consacrés à la valorisation des glycérines basiques (contenant encore le catalyseur basique), chlorhydrique ou sulfurique (l'une comme l'autre résultant de la neutralisation de la glycérine basique respectivement par HCl ou H₂SO₄), et directement issues des procédés de méthanolyse des

huiles végétales, glycérines brutes dont les prix d'accès pouvaient se révéler intéressants.

Parmi les nombreuses études consacrées à la valorisation de la glycérine (effectuées en grande partie dans le cadre du Groupement d'Intérêt Scientifique AGRICE - Agriculture - Chimie - Énergie), une voie de recherche a concerné la synthèse de polyglycérols à partir de ces glycérines industrielles. Il s'agit des éthers obtenus par déshydratation du glycérol. Ces composés sont des polyols qui, en l'état ou estérifiés, présentent de bonnes propriétés en tant qu'émulsifiants ou dans certains cas, en tant que lubrifiants.

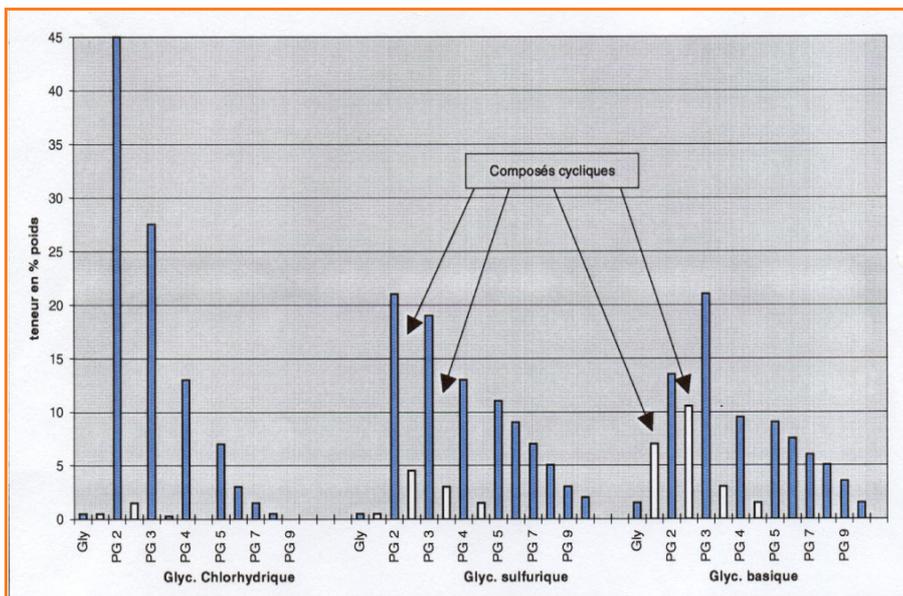


Figure 4 - Distribution des oligomères du glycérol dans des polyglycérols issus de glycérines brutes.

Cette réaction de déshydratation peut être effectuée par catalyse acide ou basique [10-11]. Les conditions de catalyse basique, malgré des températures réactionnelles plus élevées, génèrent moins de sous-produits dont l'acroléine qui est un composé toxique. En procédant à des températures comprises entre 220 et 260 °C, le degré d'éthérification varie avec le temps de réaction, ainsi que la composition du mélange d'isomères de polyglycérols, tant au niveau de leurs structures qui peuvent être linéaires, branchées ou cycliques, que du degré de polymérisation allant du diglycérol au décaglycérol. N'ont été finalement retenues que les glycérines chlorhydrique et sulfurique qui ne génèrent que très peu de composés cycliques, composés à éviter lorsque les domaines d'application visés sont l'alimentaire et la cosmétique.

Ces produits, après estérification ou transestérification totale ou partielle avec des acides gras ou des esters méthyliques, possèdent des valeurs de HLB⁹ adaptables à différentes applications en émulsification et en lubrification.

A titre d'exemple, les figures 4 et 5 présentent les distributions des oligomères du glycérol dans des polymères issus de glycérines brutes et ceux issus de glycérines commerciales purifiées [12-13].

Ce type de productions n'a pas encore débouché sur des valorisations industrielles.

Conclusion

Après huit années d'expérimentation au niveau national, le diester incorporé dans le gazole a démontré de bonnes propriétés en tant que biocarburant. Il a encore été montré qu'il pouvait également être un excellent additif de lubrification des organes d'injection des moteurs Diesel. En effet, les nouvelles spécifications demandées au gazole visant à réduire sa

teneur en soufre (50 ppm de soufre à l'horizon 2005) font apparaître une diminution des propriétés anti-usures naturelles du gazole. Les pétroliers et les motoristes envisagent favorablement l'extension de la reformulation du gazole avec le diester pour compenser ces pertes en propriétés anti-usures. A ce jour, seules les régions proches des unités de production d'esters bénéficient de l'additivation en esters de colza, dont la production actuelle est loin de pouvoir assurer l'additivation de la consommation nationale en gazole, qui était pour l'année 2000 de 27,4 millions de tonnes. En septembre 2000, les pouvoirs publics ont autorisé une production supplémentaire de 70 000 t/an de diester sur le site de Rouen, qui amènerait alors la production annuelle en esters méthyliques à 387 500 t/an. Dans ce cas, tout le gazole moteur consommé pourrait être alors additivé au maximum à 1,4 % par du diester. Rappelons que pour obtenir un pouvoir lubrifiant satisfaisant des gazoles

pauvres en soufre, il est nécessaire comme cela a été démontré [14-15], d'ajouter au minimum 2 % du mélange d'esters méthyliques. Le club des « villes diester » regroupe plus de 25 villes françaises expérimentant sur des flottes captives (autobus). Avec des incorporations allant de 25 à 30 % en diester, il a été prouvé que ce biocarburant permettait d'améliorer sensiblement les émissions de l'échappement du moteur : CO, particules et HAP¹⁰ [16]. Tous ces résultats montrent l'intérêt grandissant de ces produits, d'autant plus qu'aujourd'hui le besoin pour l'Europe en protéines végétales (remplacement des farines animales) est très fort. Pour rappel, un hectare de colza produit 1,8 t de tourteaux avec une teneur moyenne en protéines de 36 %, celle du tourteau de soja étant de l'ordre de 44 %. Le prix de revient du diester reste toujours plus

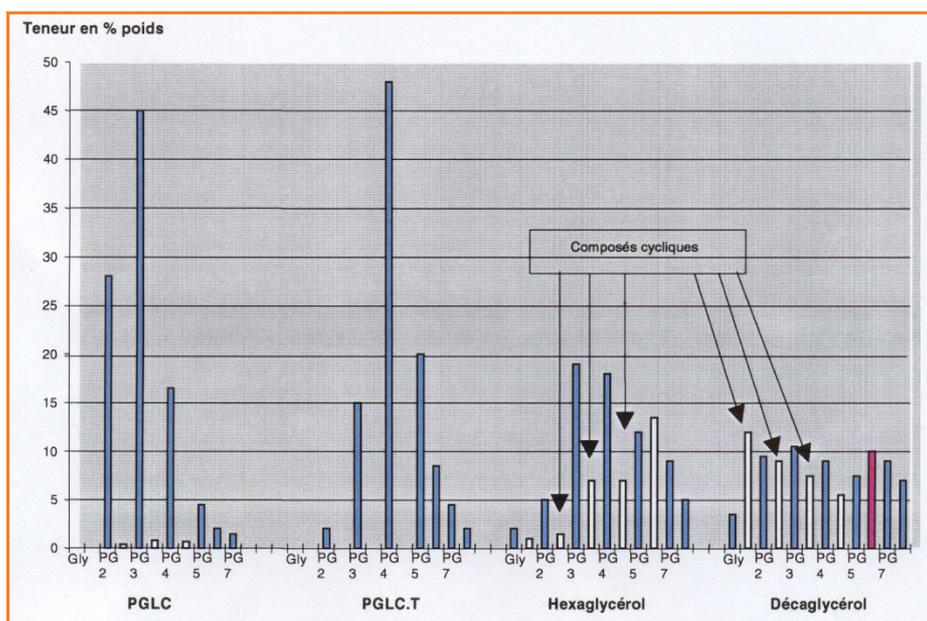


Figure 5 - Distribution des oligomères du glycérol dans les polyglycérols distribués par Solvay.

élevé que celui des carburants d'origine fossile. A titre compensatoire, la France a choisi une défiscalisation indexée sur le prix du gazole de façon à compenser cet écart de prix. Dans un proche avenir, au niveau de l'Europe, un autre type d'aide pourrait et devrait être mis en place.

En 2001, la France était le leader européen en tant qu'utilisateur et producteur de diester avec près de 50 % du volume produit en Europe, contre 22 % pour l'Allemagne et 16 % pour l'Italie.

Dans le monde entier, beaucoup de pays envisagent cette application biocarburant, surtout ceux dont la production d'huiles végétales est excédentaire. Les huiles capables de produire des biocarburants aux spécifications sont principalement le colza, le soja, le tournesol, le coton, le palme, le palmiste et le coprah.

Concernant la valorisation de la glycérine, il n'existe pas aujourd'hui d'exemple de transformation spécifique de ce coproduit directement à la sortie d'un procédé de transestérification.

Cependant, la demande mondiale en glycérine étant en constante progression, les 65 à 70 000 tonnes supplémentaires de glycérol produit annuellement dans les unités européennes de fabrication d'esters carburant, ne semblent pas en mesure de déstabiliser pour le moment le marché.

Références

- [1] Kreuzer U., *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **1984**, 61, p. 343.
- [2] Vielfaure-Joly F., thèse de doctorat (UCB Lyon I), **1997**.
- [3] Gelbard G., Brès O., Vielfaure-Joly F., and coll., *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **1995**, 72, p. 1239.
- [4] Hoang L.C., Barrault J., Brunet R., Desbordes P., brevet français – 2 698 101., **1992**.
- [5] Société Belge de l'azote et des produits chimiques du Marly, brevet GB-A-795 573, **1956**.
- [6] Osman., *Fette Seifen und Antstrichmittel*, **1968**, p. 331.
- [7] Stern R., Hillion G., Rouxel J.J., Leporq S., brevet français 2 752 242, **1996**.
- [8] Vermeersch G., *Oléagineux Corps gras Lipides*, **2001**, vol. 8, 1, p. 33.
- [9] HBI., Glycerine market, Report n° 43, December **1998**.
- [10] Beseda T., de Dietrich P., US patent, 5.130.060, **1992**.
- [11] Garti N., Aserin A., Zaidman B., *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **1981**, 58, p. 878.

- [12] Hillion G., Durand I., Stern R., Da Costa G., *CTVO Networkshop*, Paris, January **1999**.
- [13] Solvay Alkali GMGH, *Glycerol compounds catalogue*, **1994**.
- [14] Montagne X., 2nd European Motor Biofuels Forum, Graz, September **1996**.
- [15] Hillion G., Montagne X., Marchand P., *Oléagineux Corps gras Lipides*, **1999**, vol. 6, 5, p. 33.
- [16] Bilan technique du diester, édité par PROLEA, janvier **1995**.

Abréviations et sigles

¹ EMHV	Esters méthyliques d'huiles végétales
² DIESTER	Marque déposée concernant les esters méthyliques d'huiles de colza et tournesol à usage carburant ou combustible
³ IFP	Institut Français du Pétrole
⁴ TIPP	Taxe intérieure sur les produits pétroliers
⁵ BNPé	Bureau de normalisation du pétrole
⁶ ITERG	Institut des corps gras
⁷ AFNOR	Agence française de normalisation
⁸ CEN	Centre européen de normalisation
⁹ HLB	Hydrophilie-lipophilie -balance
¹⁰ HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques



Daniel Ballerini¹
est chef de Département à l'IFP*.

D. Ballerini



Gérard Hillion²
est ingénieur de recherche senior à l'IFP.

G. Hillion

* Institut Français du Pétrole, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex.
1 Tél. : 01 47 52 62 88. Fax : 01 47 52 70 01.
E-mail : daniel.ballerini@ifp.fr
2 Tél. : 01 47 52 66 02. Fax : 01 47 52 60 55.
E-mail : gerard.hillion@ifp.fr



Unité de production de Diester de Compiègne (Photothèque IFP).