

NEUTRALISATION DES HUILES VÉGÉTALES ACIDES PAR L'ÉTHANOL 95 % DANS UN RÉACTEUR OUVERT

M. H. FRIKHA^{*}, M. BENZINA^{**}

** Faculté des Sciences de Sfax, BP W, 3038 Sfax, Tunisie*

*** École Nationale d'Ingénieurs de Sfax, BP W, 3038 Sfax, Tunisie*

(soumis en janvier 1996, accepté en avril 1997)

RESUME. L'estérification de l'acide oléique pur et la neutralisation par estérification des acides gras libres de l'huile de grignon d'olive par le méthanol, l'éthanol absolu ou l'éthanol 95 % en présence d'une résine échangeuse d'ions sulfonique, comme catalyseur, ont été réalisées à une température supérieure à celle de l'azéotrope eau-alcool dans un réacteur ouvert. Cette étude montre que l'éthanol 95% peut, dans les conditions expérimentales que nous avons précisées, substituer le méthanol anhydre et l'éthanol absolu avec d'excellents rendements. Les huiles neutralisées obtenues présentent des acidités faibles (<1%).

ABSTRACT. Ethanol 95 % was tested to esterify oleic acid and free fatty acids of olive oil. Esterification reaction, catalysed by sulfonic ion exchange resin (SPC 118), was studied at high temperature. In an continuous reactor, it showed that ethanol 95% can be used under the same conditions and yields than anhydrous ethanol or methanol.

INTRODUCTION

Le grignon d'olive, résidu solide obtenu à la suite de l'extraction d'huile d'olive vierge par pression, est riche en matières hydrocarbonées. Le pourcentage massique d'huile résiduaire dans le grignon d'olive varie de 5 à 15 %. L'huile extraite à partir de ce résidu au moyen d'un solvant organique, souvent l'hexane, présente une acidité très élevée pouvant atteindre 40 %. Sa valorisation doit obligatoirement passer par l'étape de neutralisation.

L'estérification des acides gras libres par un mono-alcool léger, catalysée par des résines macroporeuses échangeuses d'ions, est certainement une forme de neutralisation propre, facile à mettre en œuvre et efficace [1, 2].

Ce procédé permet d'éviter le recours aux méthodes classiques de neutralisation par raffinage alcalin ou physique qui engendrent en général des pertes notables en matières hydrocarbonées [3].

La substitution des catalyseurs conventionnels d'estérification d'acides organiques, tels que l'acide sulfurique ou l'acide paratoluène sulfonique [4, 5, 6], par des résines échangeuses d'ions solides permet d'éviter la génération dans le milieu réactionnel de composés résiduels soufrés qui empoisonnent les catalyseurs d'hydrogénation [4].

La présence d'eau dans le milieu réactionnel engendre de nombreux problèmes. En plus de son action sur l'équilibre chimique de l'estérification qui entraîne des taux de conversion d'acides faibles, l'eau peut réagir avec les résines échangeuses d'ions utilisées comme catalyseur en solvantant leurs sites actifs. Cette solvataion conduit à la désactivation du catalyseur [7, 8]. Pour palier cet inconvénient, l'estérification a été réalisée avec l'extraction d'eau [9,10]. Cependant, lorsqu'on travaille à la température d'ébullition des alcools légers, méthanol ou éthanol, l'eau ne peut pas quitter quantitativement le milieu réactionnel. Son extraction devient particulièrement difficile lorsqu'elle présente un mélange azéotropique stable avec l'alcool tel que le cas de l'éthanol.

Afin de limiter l'incidence de l'eau sur les paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'estérification, nous nous proposons d'étudier la neutralisation des huiles végétales acides à une température largement supérieure à celle de l'azéotrope. Dans ces conditions la vaporisation de l'eau serait très rapide. Nous montrons qu'il est possible d'estérifier avec des alcools relativement hydratés tel que l'éthanol 95 %. Cette technique permet en outre de travailler sans solvant car la quantité d'alcool résiduelle dans le milieu réactionnel est très faible.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Produits chimiques

- huile de grignon d'olive d'acidité 22 % issue de l'opération d'extraction
- huile d'olive vierge d'acidité 0,2 % issue de l'opération de pression
- acide oléique 97 %
- méthanol 99,8 %, teneur en eau 0,15 %
- éthanol absolu 99,8 %, teneur en eau 0,2 %
- éthanol à 95%, teneur en eau 5,4 %
- résine échangeuse d'ions sulfonique SPC 118 (capacité d'échange $4,2 \cdot 10^{-3}$ méq H^+ /g ; taux d'hydratation 173 mg/g ; diamètre de particule (mm) 0,3 - 1,3 ; surface spécifique $40 \text{ m}^2/\text{g}$; porosité 50 % ; diamètre moyen des pores 620-650 Å).

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est réalisé autour d'un réacteur ouvert parfaitement agité équipé d'une prise de température, d'une entrée (alimentation d'alcool liquide) et d'une sortie (vapeur d'eau et d'alcool). Le réacteur est maintenu à une température constante à l'aide d'un bain d'huile thermostaté.

L'alimentation de l'alcool est assurée en continu par une pompe péristaltique. Le débit est maintenu constant tout au long de l'essai.

L'huile végétale à neutraliser ou l'acide oléique à estérifier est chargé dans le réacteur au début de l'expérience. La pompe d'alimentation d'alcool est mise en marche tout de suite après le chargement. Le catalyseur n'est introduit dans le milieu réactionnel que lorsque le dispositif est en état stationnaire. Le distillat constitué du binaire eau-alcool est récupéré à la sortie du réacteur dans une cuve. Le temps zéro dans notre réaction correspond à l'instant de l'introduction du catalyseur dans le milieu réactionnel.

ANALYSE

Mesure de l'acidité

La concentration d'acide oléique et l'acidité de l'huile d'olive sont exprimées en pourcentage massique par rapport à l'acide oléique et déterminées par la méthode titrimétrique (AFNOR I. 60 - 221).

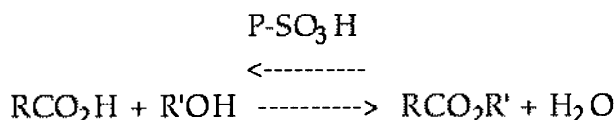
Dosage de l'eau

Le dosage de l'eau dans le mélange binaire eau-alcool est effectué par la méthode Karl Fisher [11, 12].

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Estérification de l'acide oléique pur

L'estérification des acides gras catalysée par les résines échangeuses d'ions sulfoniques peut être schématisée par l'équation suivante [1] :



L'éthanol est très peu employé à l'échelle industrielle, dans ce type de transformations probablement à cause de son azéotrope très stable avec l'eau qui empêche son obtention par des moyens simples à l'état anhydre.

Afin d'analyser l'effet de nature de l'alcool et de sa teneur en eau, sur la vitesse et le rendement de la réaction nous avons étudié l'estérification de l'acide oléique par le méthanol anhydre, l'éthanol absolu et par l'éthanol 95 %. Les résultats (figure 1, tableau I) montrent que l'estérification par l'éthanol 95 % se fait avec un rendement comparable à celui obtenu en estérifiant avec le méthanol anhydre et avec l'éthanol absolu.

La réaction d'estérification est plus rapide avec le méthanol anhydre. La concentration d'eau dans le milieu réactionnel ne peut pas être à l'origine du ralentissement de la réaction observée avec l'éthanol absolu. En effet, en estérifiant avec l'éthanol absolu ou le méthanol anhydre la concentration d'eau dans le milieu réactionnel est liée uniquement à la quantité générée par la réaction car les deux alcools ont le même taux d'hydratation (faible). Celle-ci subit une vaporisation très rapide puisque la température est supérieure à 100 °C et quitte le milieu réactionnel. Dans ces conditions seule la nature de l'alcool peut être à l'origine du ralentissement de la réaction. Les sites actifs du catalyseur seront partiellement solvatés par l'alcool. Cette solvataion, plus stable avec l'éthanol que dans le cas du méthanol [13], diminue considérablement l'activité catalytique de la résine en ionisant les protons H^+ des groupements sulfoniques. La diminution de l'activité catalytique de la résine se traduit par le ralentissement de la réaction constaté avec l'éthanol absolu par rapport au méthanol anhydre.

L'introduction d'une quantité supplémentaire d'eau dans le milieu réactionnel contribue d'une façon notable au déplacement de l'équilibre chimique de l'estérification. Les esters formés peuvent subir facilement une réaction d'hydrolyse en conduisant à une diminution de la vitesse globale de la réaction. D'ailleurs c'est ce que nous constatons en comparant l'évolution des réactions réalisées en présence d'éthanol absolu et en présence d'éthanol 95 %.

Toutefois, il faut noter que l'estérification de l'acide oléique avec l'éthanol 95 % se fait avec un bon rendement. Ce résultat est très intéressant, surtout lorsqu'on sait que l'estérification de l'acide oléique par l'éthanol absolu, à la température d'ébullition de l'alcool, en présence du même catalyseur, et sans extraction d'eau générée, conduit à un rendement de 87 % au bout de 7 heures. Dans ces conditions expérimentales l'eau générée par l'estérification reste dans le milieu réactionnel en entraînant, d'une part, le déplacement de l'équilibre chimique de la réaction et, d'autre part, l'augmentation du taux d'hydratation de la résines. On assiste alors à une désactivation progressive du catalyseur au cours du temps. La réaction ne s'arrête pas complètement, mais devient très lente.

Tableau I: Conditions opératoires de l'estérification de l'acide oléique.

	Méthanol anhydre	Ethanol absolu	Ethanol 95%
Débit alim. alcool (mol/min)	0,04	0,04	0,04
Vitesse d'agitation (tr/min)	250	250	250
Température du réacteur* (°C)	106	106	106
Masse acide oléique (g)	20	20	20
Masse de la résine** (g)	10	10	10
Durée de la réaction (min)	25	60	75
Acidité finale (%)	0,75	0,61	1,8
Taux de conversion	99	99,5	98

* Le réacteur est ouvert travaillant à la pression atmosphérique et le mélange réactionnel est à 106 °C.

** La capacité d'échange de la résine est égale à $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mEqH}^+/\text{g}$.

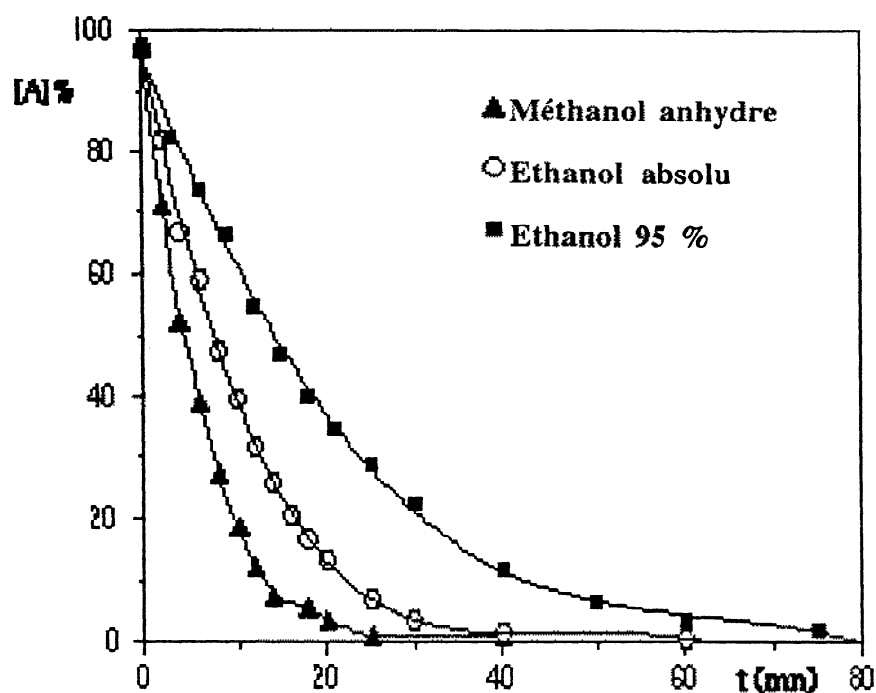


Figure 1: Estérification de l'acide oléique à 106 °C.

NEUTRALISATION DE L'HUILE D'OLIVE VIERGE ARTIFICIELLEMENT ACIDIFIÉE PAR L'ACIDE OLÉIQUE

L'acide oléique représente à peu près 70 % de l'ensemble des acides gras qui constituent les triglycérides de l'huile d'olive [3]. Pour simuler une huile d'olive très acide, nous avons acidifié artificiellement une huile d'olive vierge par addition d'acide oléique. Les résultats obtenus avec cette huile peuvent être transposés aisément à des huiles naturellement acidifiées telle que l'huile de grignon d'olive.

La neutralisation de l'huile d'olive vierge artificiellement acidifiée est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats obtenus, rapportés dans le tableau II et la figure 2 montrent que l'estérification de l'acide oléique, dilué dans l'huile vierge, est quantitative pour les trois alcools testés.

Tableau II : Conditions opératoires de la neutralisation par estérification des acides gras libres de l'huile d'olive vierge artificiellement acidifiée par l'acide oléique (acidité initiale 32 %).

	Méthanol anhydre	Ethanol absolu	Ethanol 95%
Débit alim. alcool (mol/min)	0,04	0,04	0,04
Vitesse d'agitation (tr/min)	250	250	250
Température du réacteur (°C)	106	106	106
Masse d'huile (g)	60	60	60
Masse de la résine (g)	10	10	10
Durée de la réaction (min)	60	75	90
Acidité finale (%)	0,71	0,87	1,61
Taux de conversion	98	97	95

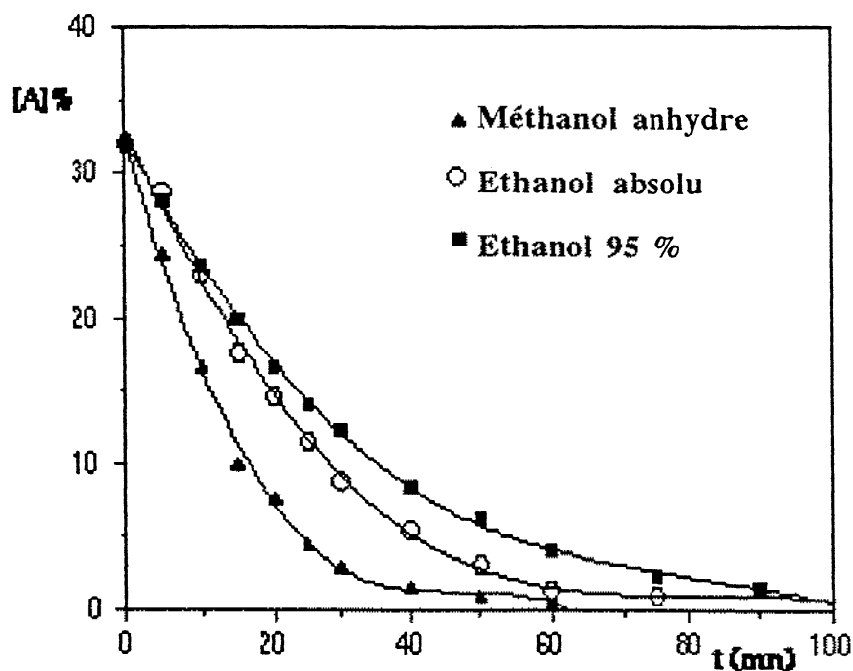


Figure 2 : Neutralisation par estérification de l'huile d'olive artificiellement acidifiée par l'acide oléique à 106 °C.

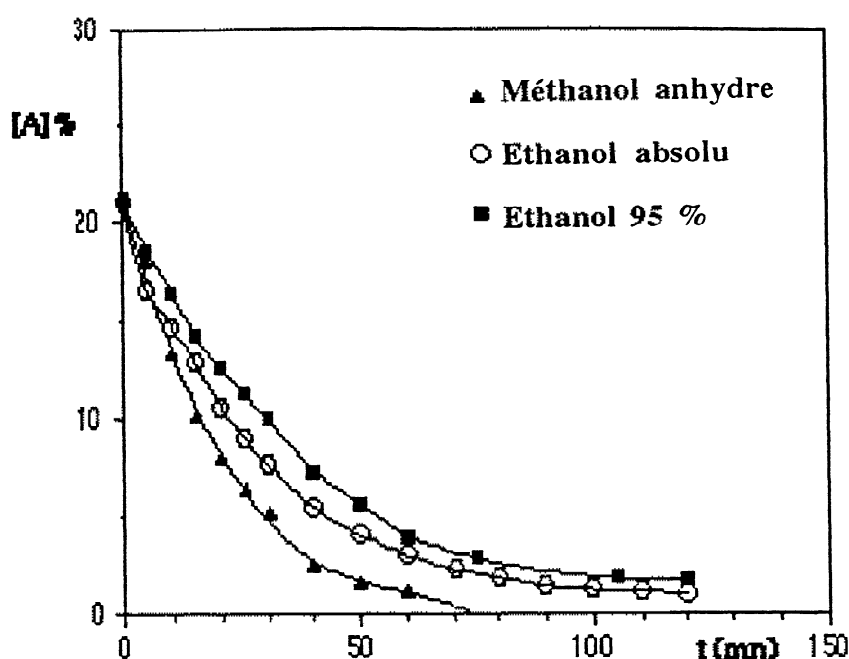
Cependant, il apparaît clairement que la diffusion de l'acide oléique, transporté par les triglycérides (huile neutre), dans le catalyseur solide est plus lente. Cela se traduit en effet par des vitesses de réaction moins rapides que celles enregistrées dans le cas de l'estérification de l'acide oléique pur. Toutefois les taux de conversion de l'acide calculés ne semblent pas être affectés.

NEUTRALISATION PAR ESTERIFICATION DES ACIDES GRAS LIBRES DE L'HUILE DE GRIGNON D'OLIVE

L'huile de grignon d'olive se présente sous la forme d'un liquide noir très visqueux. Son acidité est de 22 %. Cette huile a été neutralisée à l'état brut dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats obtenus, rassemblés (figure 3, tableau III), sont comparables à ceux obtenus avec l'huile d'olive vierge artificiellement acidifiée. Les vitesses de réactions ont encore diminué, probablement à cause de l'absorption d'impuretés sur la surface active de la résine. En effet, nous avons constaté que la résine devient noire à la fin de la réaction. Cette coloration est persistante même après des lavages successifs à chaud et à froid avec l'hexane. Cependant au cours de la régénération de la résine avec une solution d'acide chlorhydrique 2N, nous avons constaté l'émergence d'un liquide noir visqueux et moins dense que l'eau et la résine retrouve sa couleur et sa capacité d'échange initiales. Ces composés, adsorbés sur la surface active de la résine, limitent son activité catalytique ce qui se traduit par des temps de réaction plus longs. Toutefois, il faut noter que les rendements des réactions restent très élevés.

Tableau III : Conditions opératoires de la neutralisation par estérification des acides gras libres de l'huile de grignon d'olive (acidité initiale 22 %).

	Méthanol anhydre	Ethanol absolu	Ethanol 95%
Débit alim. alcool (mol/min)	0,04	0,04	0,04
Vitesse d'agitation (tr/min)	250	250	250
Température du réacteur (°C)	106	106	106
Masse d'huile (g)	60	60	60
Masse de la résine (g)	10	10	10
Durée de la réaction (min)	60	120	120
Acidité finale (%)	1,1	1,1	1,7
Taux de conversion	95	95	92

**Figure 3** : Neutralisation par estérification de l'huile de grignon d'olive à 106 °C.

COMPARAISON DE LA METHODE ETUDIEE AVEC LES TECHNIQUES TRADITIONNELLES D'ESTERIFICATION

La neutralisation de l'huile de grignon d'olive, a été réalisée en présence de la résine SPC 118, avec le méthanol anhydre dans les conditions opératoires suivantes :

- i- L'estérification est effectuée au-dessus de la température d'ébullition de l'eau (106 °C) dans les conditions expérimentales que nous avons définies dans cette étude.
- ii- L'estérification est effectuée à la température d'ébullition du méthanol (65 °C), utilisé en excès, sans extraction d'eau.
- iii- L'estérification est effectuée à la température d'ébullition du méthanol (65 °C), utilisé en excès, avec extraction d'eau générée au cours de la réaction [9, 10].

Les conditions opératoires sont données dans le tableau IV. Les résultats expérimentaux, rassemblés sur la figure 4, montrent l'avantage de l'estérification au-dessus de la température d'ébullition de l'eau. Les vitesses de réaction obtenues en opérant à l'ébullition du méthanol (65 °C), avec ou sans extraction d'eau sont identiques. Ceci montre que l'eau générée par la réaction n'est pas totalement extraite du milieu réactionnel lorsqu'on travaille dans les conditions de la technique iii [9, 10].

Tableau IV : Conditions opératoires de la neutralisation par estérification des acides gras libres de l'huile de grignon d'olive par le méthanol anhydre (acidité initiale 22 %) : Comparaison des trois techniques d'estérification.

Technique	iii	ii	i
Masse du méthanol (g)	100	100	0,04*
Vitesse d'agitation (tr/min)	250	250	250
Température du réacteur (°C)	65	65	106
Masse d'huile (g)	60	60	60
Masse de la résine (g)	10	10	10
Durée de la réaction (min)	300	300	60
Acidité finale (%)	2,43	2,54	1,12
Taux de conversion	89	88,5	95

* débit d'alimentation d'alcool mol/min.

- i** : avec extraction d'eau (à 106 °C)
ii : sans extraction d'eau (à 65 °C)
iii : avec extraction d'eau (à 65 °C)

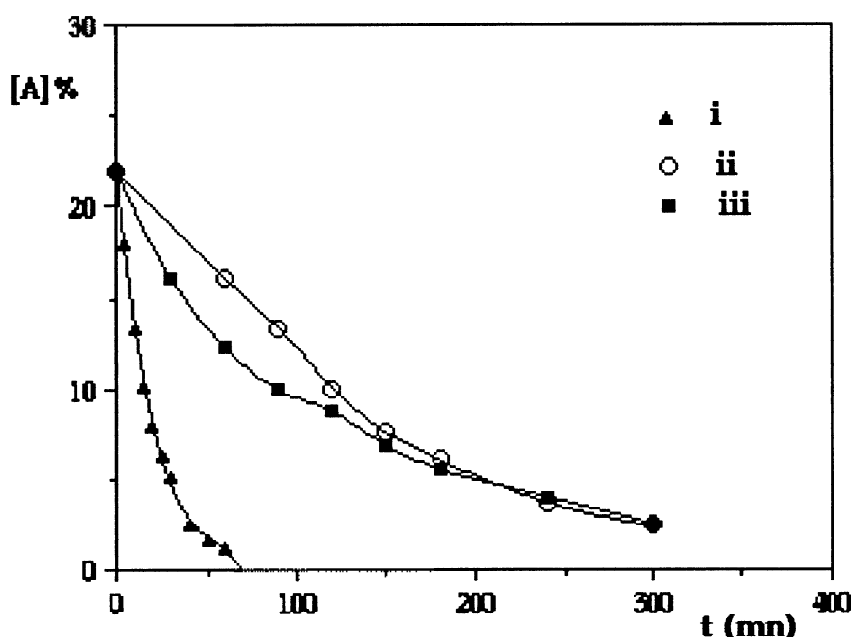


Figure 4 : Neutralisation de l'huile de grignon d'olive par le méthanol - Comparaison des techniques d'estérification

L'estérification au-dessus de la température d'ébullition de l'eau (106 °C) est nettement plus rapide et plus quantitative. L'amélioration de la vitesse et du rendement de la réaction ne peut pas être attribuée exclusivement à l'élévation de la température car le départ intensif de l'eau du milieu réactionnel conduit à la limitation de la réaction inverse d'hydrolyse et empêche la désactivation du catalyseur.

CONCLUSION

Nous avons montré que la neutralisation, par estérification des acides gras libres, des huiles végétales très acides peut se faire au-dessus de la température de l'azéotrope eau-alcool, en présence de résines échangeuses d'ions. La mise en oeuvre de cette réaction, dans les conditions expérimentales que nous avons étudiées, est facile et permet d'apporter des solutions originales aux problèmes que l'on rencontre souvent à l'échelle industrielle dus à l'existence de l'eau dans le milieu réactionnel et aux vitesses de réaction très lentes. Par ailleurs l'utilisation d'alcools relativement hydratés permet de réduire considérablement le prix de revient des esters formés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 M. DELMAS et A. GASET : Brevet Français, n° 850 3015, 1985.
- 2 N. IBA, T. TALOU, M. DELMAS et A. GASET : Rev. Fr. Corps Gras 39 (1992) 201.
- 3 J. DENISE : Le Raffinage des corps gras, Editions du BEFFROY, 1983.
- 4 N. O. V. SONNTAG : J. Amer. Oil. Chem. Soc. 56 (1979) 751 A.
- 5 Y. KAWAHARA, T. ONO, U.S. Patent,, 4. 164. 506, 1979.
- 6 H. LEPPER, L. FRIE NHAGEN, U.K. Patent,, 2. 140. 817, 1984.
- 7 W. J. BLAEDEL, L. E. BROWER, T. L. JAMES et J. H. NOOGLE : Anal. Chem. 44 (1972) 982.
- 8 B. C. GATES et W. RODRIGUEZ : J. Cat. 31 (1973) 27.
- 9 P. MARCHAL, C. MASSON, Z. MOULOUGUI, M. DELMAS et A. GASET: Rev. Fr. Corps Gras, 32 (1985) 429.
- 10 M. ASDIH, P. MARCHAL, Z. MOULOUGUI, R. ELGHARBI, M. DELMAS et A. GASET : Rev. Fr. Corps Gras, 37 (1990) 281.
- 11 A. S. MEYER, C.H. BOYD : Anal. Chem. 31 (1959) 215.
- 12 J. BISOT : Bull. Soc. Chim. France (1967) 151.
- 13 S. SHIMIZU et C. HIRAI : Bull. Chem. Soc. Jap. 59 (1986) 7.