



DEVELOPPEMENT DES CATALYSEURS  
HETEROGENES A  
BASE D'ALUMINE ET D'HYDROXYDE DE  
POTASSIUM POUR  
LA PRODUCTION DU BIODISESEL A  
PARTIR DES HUILES  
VEGETALES

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR 2IE AVEC GRADE DE  
MASTER  
SPECIALITE : EAU ET ASSAINISSEMENT

...

-----  
Présenté et soutenu publiquement le 21 juillet 2021 par

**Christie Marie Georgia MAKONDE AKELELO n° d'inscription 20170025**

**Encadrant 2iE : Dr. Igor Wennd Kouni OUEDRAOGO (Maître de conférences CAMES)**

**Co-encadrant 2iE : Emma Brice HAPPI TCHUESSA**

Jury d'évaluation du mémoire :

Présidente : Dr. Marie SAWADOGO

Membres et correcteurs : Dr. Seyram SOSSOU  
Dr. Igor Wennd Kouni OUEDRAOGO  
Emma Brice HAPPI TCHUESSA

**Promotion [2020 /2021]**



**Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement**

Institut 2IE - Rue de la Science - 01 BP 594 - Ouagadougou 01 - BURKINA FASO Tél. : (+226) 25. 49. 28. 00 - Fax : (+226) 25. 49. 28. 01 - Email : [2ie@2ie-edu.org](mailto:2ie@2ie-edu.org) - [www.2ie-edu.org](http://www.2ie-edu.org)

## **Dédicaces**

Je dédie ce travail à l'honneur du glorieux Saint Esprit qui est ma source d'inspiration et de réussite. Tu es l'alpha, l'Emmanuel et l'oméga du présent travail. Je te rends toute la gloire pour la merveilleuse œuvre accomplie.

A ma chère et tendre mère Arlette Valérie TETE pour ton soutien indéfectible, ta présence constante et tes précieux conseils qui m'ont permis de persévérer jusqu'au bout.

A mon oncle Jean Luc TETE que je ne saurais comment remercier pour l'investissement fourni dans l'accomplissement de ce rêve.

## Remerciements

Mes vifs remerciements vont à l'endroit de l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de L'Environnement (2iE) pour la qualité de la formation reçue et les compétences acquises. Je remercie particulièrement le corps enseignant et administratif pour leur engagement et leur dévouement dans la bonne marche de cet institut.

Je voudrais adresser toute ma gratitude au directeur de ce mémoire **Dr. Igor Wennd Kouni OUEDRAOGO**, pour sa disponibilité, son implication, et ses nombreux conseils qui ont été d'une grande utilité.

Ayant effectué le stage au sein du Laboratoire d'Énergies Renouvelables et Efficacité Énergétique (LabEREE) de l'Institut International de l'Eau et de l'Environnement (2iE), je tiens à remercier particulièrement :

- **Dr Marie SAWADOGO**, chef du Laboratoire d'Energie Renouvelable et Efficacité Énergétique (LabEREE) pour l'accueil et la convivialité manifestée.
- Aux techniciens de laboratoire **M. Innocent TANKOANO** et **M. Tahirou SIDI** pour leur précieuse aide lors des différentes manipulations ainsi que l'atmosphère chaleureuse de travail créée.
- A mon Co-encadrant **Emma Brice HAPPI TCHUESSA** pour sa patience, ses explications et ses différentes orientations utiles.

## Résumé

Le biodiesel issu de la transestérification des huiles végétales ou animales avec un alcool en présence d'un catalyseur est une solution alternative à l'utilisation des énergies fossiles. Sa production industrielle avec les catalyseurs homogènes s'est montrée peu écologique à cause d'importantes quantités d'effluents produits. De ce fait, des catalyseurs hétérogènes solides et réutilisables font l'objet de plusieurs recherches de nos jours. La substitution du méthanol synthétisé à partir des énergies fossiles par l'éthanol issu de la biomasse est une porte vers la production d'un carburant « vert ». Cette étude porte sur la synthèse des catalyseurs hétérogènes à base d'hydroxydes de potassium (KOH) et d'aluminium (Al(OH)<sub>3</sub>) pour la transestérification de l'huile de tournesol avec de l'éthanol. Le catalyseur est obtenu par précipitation et imprégnation de Al(OH)<sub>3</sub> avec du KOH, suivie de la calcination du mélange. Le meilleur catalyseur est obtenu dans les conditions suivantes : ratio KOH/ alumine (1 :1), température de calcination 600 °C pour une durée de 2 h avec un rendement en esters éthyliques de 96,5 %

après 1 h de réaction. Il a été trouvé que les phases oxydes des métaux formées lors de la calcination génèrent des sites basiques forts (l'ion  $O^{2-}$ ) à la surface du catalyseur qui serait responsable du pouvoir catalytique supérieur aux sites basiques faibles des hydroxydes. En effet, l'addition de l'hydroxyde de potassium suivie du traitement thermique semble promouvoir l'activité catalytique du catalyseur. Cette promotion serait probablement due au remplacement de sites basiques faibles Al-O par des sites basiques forts K-O à la surface du catalyseur. Cependant, l'activité catalytique est en baisse lorsque la température de calcination du catalyseur dépasse 800 °C, probablement en raison des phénomènes d'agglomération et de frittage des particules à la surface du catalyseur. Les résultats obtenus lors de sa réutilisabilité au cours des 3 cycles déclinent considérablement pour atteindre 39,16 % au dernier cycle. Le catalyseur obtenu dans cette étude pourrait-être un potentiel matériau pour la transestérification de l'huile végétale de tournesol par l'éthanol en biodiesel. **Mots Clés :**

---

**1 – Alumine 2 – Biodiesel 3 – Catalyseur 4 – Ethanol 5 - Hétérogène**

## ABSTRACT

Biodiesel which is a product of the transesterification of vegetable or animal oils with an alcohol in the presence of a catalyst is an alternative solution to the use of fossil fuels in engines and industries. Its industrial production with homogeneous catalysts has proved to be environmentally unfriendly due to the large quantities of effluents produced. Therefore, solid heterogeneous and reusable catalysts are the subject of several researches nowadays. The substitution of methanol synthesized from fossil fuels by ethanol from biomass is a gateway to the production of a "green" fuel. This study focuses on the synthesis of heterogeneous catalysts based on potassium hydroxides (KOH) and aluminum ( $Al(OH)_3$ ) for the transesterification of sunflower oil with ethanol. The catalyst is obtained by precipitation and impregnation of  $Al(OH)_3$  with KOH, followed by calcination of the mixture. The best catalyst is obtained under the following conditions: KOH/alumina ratio (1:1), calcination temperature 600 °C for a duration of 2 h with an ethyl ester yield of 96.5 % after 1 h of reaction. It has been found that the oxide phases of the metals formed during calcination generate strong basic sites (the  $O^{2-}$  ion) on the surface of the catalyst which would be responsible for the catalytic power superior to the weak basic sites of the hydroxides. Indeed, the addition of potassium hydroxide followed by heat treatment seems to promote the catalytic activity of the catalyst. This promotion would

probably be due to the replacement of weak basic Al-O sites by strong basic K-O sites on the surface of the catalyst. However, catalytic activity is reduced when the calcination temperature of the catalyst exceeds 800 °C, probably due to agglomeration and sintering of the particles on the surface of the catalyst. The results obtained during its reusability during the 3 cycles decline considerably to reach 39.16 % in the last cycle. The catalyst obtained in this study could be a potential material for the transesterification of sunflower vegetable oil by ethanol into biodiesel.

**Key words:**

---

**1 - Alumina 2 - Biodiesel 3 - Catalyst 4 - Ethanol 5 – Heterogeneous****LISTE DES ABRÉVIATIONS**

<b>ACV</b>	:	Analyse de Cycle de Vie
<b>ASTM</b>	:	American Society for Testing and Materials
<b>ATG</b>	:	Analyse thermogravimétrique
<b>CCM</b>	:	Chromatographie sur Couche Mince
<b>CO<sub>2</sub></b>	:	Dioxyde de carbone
<b>dTG</b>	:	dérivée des courbes thermogravimétriques
<b>ECOSAN</b>	:	Ecological Sanitation
<b>g</b>	:	gramme
<b>h</b>	:	heure
<b>Kg</b>	:	Kilogramme
<b>KOH</b>	:	Hydroxyde de Potassium
<b>L</b>	:	Litre
<b>LabEREE</b>	:	Laboratoire d'Energies Renouvelables et Efficacité Energétique
<b>t</b>	:	tonne
<b>tr/min</b>	:	tour par minute
<b>µl</b>	:	micro litre
<b>UEMOA</b>	:	Union Economique et Monétaire Ouest Africaine

## SOMMAIRE

<b>Dédicaces</b> .....	<b>i</b>
<b>Remerciements</b> .....	<b>ii</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>ii</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>vi</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>vi</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>2</b>
<b>I.1. Bioénergie</b> .....	<b>2</b>
I.1.1. Biomasses et énergie .....	2
I.1.2. Agrocarburants.....	3
<b>I.2. Réaction de transestérification des huiles végétales</b> .....	<b>4</b>
I.2.1. Définition .....	4
I.2.2. Différentes natures de catalyseurs et mécanisme de transestérification .....	4
I.2.3. État de l'art sur l'utilisation des catalyseurs hétérogènes à base d'alumine et de potassium .....	11
<b>II. Matériels et Méthodes</b> .....	<b>13</b>
<b>II.1 Matériel</b> .....	<b>13</b>
II.1.1 Huile de tournesol.....	13
<b>II.2 Méthodes</b> .....	<b>13</b>
II.2.1 Préparation de l'hydroxyde d'aluminium .....	13
II.2.2 Imprégnation de l'hydroxyde d'aluminium avec l'hydroxyde de potassium et calcination .....	14
II.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	14
II.2.4 Méthode de caractérisation de l'huile végétale .....	15
II.2.5 Méthodologie de l'évaluation environnementale .....	18
<b>III. Résultats et discussion</b> .....	<b>26</b>
<b>III.1. Caractérisation du catalyseur</b> .....	<b>26</b>
<b>III.2. Transestérification catalytique de l'huile de tournesol</b> .....	<b>29</b>
<b>III.3. Comparaison des paramètres du biodiesel et de l'huile</b> .....	<b>33</b>
<b>III.4. Évaluation environnementale</b> .....	<b>35</b>
<b>Conclusion- Perspectives</b> .....	<b>37</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>41</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Le mécanismes de désactivation des catalyseurs hétérogènes (Argyle et Bartholomew 2015) .....	11
Tableau 2 : Les Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de tournesol (Dejean, 2017) ..	14
Tableau 3 : les intrants et sortants du processus d'extraction et de transformation du charbon .....	21
Tableau 4 : Les intrants et sortants de la production du méthanol à base de charbon .....	21
Tableau 5 : Les caractéristiques du chimiquier transporteur du méthanol .....	22
Tableau 6 : les caractéristiques du camion-citerne .....	22
Tableau 7 : Les différents procédés de production du bioéthanol .....	23
Tableau 8 : Les caractéristiques du tracteur agricole .....	24
Tableau 9 : Les caractéristiques de la récolteuse-broyeuse de la canne à sucre .....	24
Tableau 10 : Les principaux besoins en culture de la canne à sucre .....	25
Tableau 11 : La correspondance des gaz à effets de serre PRG à 100 ans (GIEC) .....	26
Tableau 12 : Les viscosités obtenus du biodiesel à 40°C .....	35

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Réaction de transestérification des triglycérides .....	5
Figure 2 : Mécanisme en catalyse homogène acide (Richard 2011) .....	7
Figure 3 : Le mécanisme de la catalyse homogène basique. R1, R2, R;3 : Chaines carbonées des acides gras- R4 : Groupe alkyle de l'alcool. ....	8
Figure 4 : Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood en catalyse hétérogène acide avec M+ (sites actifs), R- (groupe alkyl d'acide gras) et Ri (Alkyls esters des triglycérides (Avhad et Marchetti 2016) .....	9
Figure 5 : le mécanisme de la catalyse hétérogène basique. B : Catalyseur basique ; R1, R2, et	

R3 : Chaines carbonées des acides gras ; R4 : Groupe Alkyle de l'alcool.....	10
Figure 6 : l'analyseur thermogravimétrique SETSYS-1750 CSEVOL.....	15
Figure 7 : Le dispositif de la réaction de transestérification .....	16
Figure 8 : Présentation d'une cuve contenant l'éluant et une plaque CCM .....	17
Figure 9 : La courbe d'étalonnage pour la détermination de la concentration des esters formées .....	18
Figure 10 : Processus du scénario 1 .....	20
Figure 11 : Processus du scénario 2 .....	25
Figure 12 : Analyse thermogravimétrique de (a) Al(OH) <sub>3</sub> , (b) KOH et du (c) mélange KOH/Al(OH) <sub>3</sub> au ratio 1 :1 .....	28
Figure 13 : L'influence de la température à différents ratios sur le rendement .....	31
Figure 14 : L'influence du temps sur le rendement.....	32
Figure 15 : Les rendements obtenus après les cycles de réutilisation .....	33
Figure 16 : L'analyse thermogravimétrique de l'huile de tournesol .....	34
Figure 17 : L'analyse thermogravimétrique du biodiesel .....	34
Figure 18 : SCENARIO 1 .....	36
Figure 19 : SCENARIO 2 .....	36

## INTRODUCTION

---

Issu de la transestérification des huiles végétales et des graisses animales avec un alcool en présence d'un catalyseur, le biodiesel constitue aujourd'hui une alternative écologique aux carburants d'origine fossile. Les émissions provenant des énergies fossiles sont directement associées au réchauffement climatique observé au cours des dernières décennies (Naik et al. 2010). Le dernier rapport spécial du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) de 2018 prévoit une augmentation de la température mondiale de 1,5 °C entre 2030 et 2052, si la pollution n'est pas régulée.

La substitution du diesel conventionnel au biodiesel serait un pari gagnant dans la protection de l'environnement. Le biodiesel est essentiellement produit industriellement avec du méthanol. Si l'un des réactifs, l'huile végétale est de source renouvelable, le méthanol est un solvant toxique issu de la synthèse des produits fossiles. De ce fait, il serait plus écologique de le remplacer par l'éthanol dans le processus de production du biodiesel. L'éthanol présente l'avantage d'être obtenu à partir de la biomasse végétale et les propriétés physico-chimiques des esters obtenus avec ce dernier sont proches de celles des esters méthyliques et du diesel conventionnel (Stamenković, Veličković, et Veljković 2011).

Au-delà du regain d'intérêt aujourd'hui observé sur les biocarburants ces dernières années, un autre défi majeur pour la production du biodiesel est la disponibilité d'un catalyseur approprié dans les conditions de procédés, qui permettrait de réduire le coût de production. En effet, la catalyse permet d'optimiser la réaction de transestérification à basse température et pression, à des temps relativement courts. Il existe deux types de catalyseurs : les catalyseurs chimiques et les catalyseurs enzymatiques. La première catégorie des catalyseurs est privilégiée par rapport à la seconde dans la production du biodiesel à cause de leur pouvoir catalytique élevé (Samart, Chaiya, et Reubroycharoen 2010). On distingue deux types de catalyseurs chimiques : les catalyseurs homogènes et les catalyseurs hétérogènes. Les catalyseurs homogènes à l'exemple des hydroxydes de sodium ou de potassium sont généralement utilisés dans le processus de transestérification. L'usage des catalyseurs dits homogènes génère d'importantes quantités d'effluents à cause du lavage du biodiesel dans le processus de purification. Afin de surseoir à ces inconvénients et de produire du biocarburant écologique, de nombreux catalyseurs hétérogènes ont été développés (Borges et Díaz 2012). Ils sont solides et donc facilement

recupérables par simple filtration, permettant ainsi de supprimer l'étape de lavage du biodiesel (Dossin et al., 2006). C'est dans cette optique que le Laboratoire Energies Renouvelables et Efficacité Energétique (LaBEREE) a développé des catalyseurs à base de latérite et d'hydroxyde de potassium. Les travaux de ATTA (2019) sur la transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol, catalysée par un catalyseur à base de latérite et d'hydroxyde de potassium (KOH) calciné à 800 °C, ont permis d'obtenir un rendement de 96,5 % après 1 h de réaction. Si les conditions de préparation du catalyseur et de transestérification ont été optimisées, le mécanisme d'action de l'activité catalytique du catalyseur n'a pas été élucidée. Quel est l'apport catalytique effectif de l'alumine dans la latérite au cours de la réaction de transestérification ? Ce travail s'inscrit dans l'un des objectifs d'un projet de recherche de thèse portant sur la compréhension du mécanisme d'action de l'activité catalytique dans la latérite associée à l'hydroxyde de potassium dans la réaction de transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol. La stratégie de recherche adoptée est d'une part d'étudier l'activité catalytique des 3 éléments individuels constitutifs de la latérite (Al, Fe, et Si) associés avec l'hydroxyde de potassium et d'autre part l'activité catalytique de combinaison des trois éléments associés à l'hydroxyde de potassium, afin d'en tirer des conclusions.

Notre objectif général est d'étudier l'action catalytique du catalyseur hétérogène d'hydroxyde d'aluminium et de potassium. De manière spécifique, il s'agira :

- D'évaluer le pouvoir catalytique des catalyseurs élaborés ;

- De réaliser une évaluation environnementale de l'impact des alcools primaires utilisés. Le travail est structuré en trois grandes parties. La première sera consacrée à la synthèse bibliographique portant sur le biodiesel et les catalyseurs ainsi que les différents travaux déjà réalisés sur le catalyseur hétérogène KOH/Al(OH)<sub>3</sub>. La deuxième partie présentera les matériels et méthodes ayant permis d'effectuer le ledit travail. Enfin, la troisième partie est consacrée aux résultats obtenus et discussions découlant de la méthodologie adoptée.

## **I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

### **I.1. Bioénergie**

#### **I.1.1. Biomasses et énergie**

La bioénergie est toute forme d'énergie (chaleur, électricité ou du carburant) issue de la transformation de la biomasse. Il existe différents types de biomasse : les biomasses sèches,

humides, sucrées, les amylacées et les oléagineuses. En fonction du type de biomasse, plusieurs méthodes de conversion énergétique peuvent être adoptées (Gamborg et al. 2012).

#### □ **Les biomasses lignocellulosiques sèches**

Elles renferment du bois (biomasse sèche largement utilisée), les balles de riz, les pailles de céréales, les rafles de maïs etc. Ce type de biomasse peut être énergétiquement valoriser en combustion directe, par pyrolyse ou par gazéification.

#### □ **Les biomasses humides**

Elles sont constituées des effluents d'élevage, d'industries agroalimentaires et des boues de stations d'épuration. Le processus de fermentation permet d'obtenir du biogaz : le méthane. Il s'agit de la biométhanisation.

#### □ **Les biomasses sucrées et amylacées**

La biomasse sucrée regroupe les végétaux contenant du saccharose (betterave, canne à sucre...). Tandis que la biomasse amylacée est constituée de plantes riches en amidon telles que le blé ou le maïs. Comme les biomasses humides, les biomasses sucrées et amylacées sont également utilisées dans le processus de fermentation pour l'obtention du bioéthanol.

#### □ **Les biomasses oléagineuses**

Les biomasses oléagineuses sont constituées de plantes dont leurs graines ou fruits sont riches en matières grasses (colza, tournesol etc.). Elles peuvent être transformées en huile végétale ou en du biodiesel.

### **I.1.2. Agrocarburants**

Les biocarburants sont des combustibles liquides d'origine agricole obtenus à partir de matières organiques végétales ou animales. Leur origine agricole leur vaut d'ailleurs d'être de plus en plus dénommés « agrocarburant » aux dépens du terme « biocarburant ». Leur combustion libère du CO<sub>2</sub>, de la vapeur d'eau et peu de particules azotées (NO<sub>x</sub>) et soufrées (SO<sub>x</sub>). On distingue trois générations de biocarburants qui sont les suivantes :

- Les biocarburants de la première génération comprennent les filières de production d'huiles végétales, du bioéthanol et du biodiesel. La matière première regroupe les cultures destinées traditionnellement à l'alimentation. Il s'agit d'organes de réserves tels que les graines des céréales, des oléagineux, des racines de canne à sucre ou de la betterave. Le biodiesel est un substitut du diesel. Il est produit par transestérification des huiles végétales et des graisses résiduelles. Le bioéthanol par contre est un substitut de l'essence. Il est un substitut complet dans les véhicules dits flexibles. Il est dérivé du

sucres ou de l'amidon par fermentation (Naik et al. 2010). Ces carburants ont l'avantage d'être utilisés en mélange ou à 100 %.

- Les biocarburants de deuxième génération sont produits à partir de la biomasse lignocellulosique (les pailles, les tiges, les feuilles, les déchets etc.). Elle constitue la fraction non alimentaire, bon marché et abondante (Naik et al. 2010). A l'heure actuelle, cette filière n'est pas rentable car il existe un certain nombre d'obstacles techniques à la réalisation.
- La production des biocarburants de la troisième génération est basée sur l'utilisation des organismes microscopiques (Singh, Olsen, et Nigam 2011). Des espèces microbiennes telles que la levure, les champignons et les algues peuvent être utilisées comme source potentielle de production de biocarburants (Huang et al. 2009). Cependant la faisabilité technique et industrielle est au stade de la recherche.

## I.2. Réaction de transestérification des huiles végétales

### I.2.1. Définition

La transestérification est une réaction au cours de laquelle un ester réagit avec un alcool pour donner un autre ester en présence d'un catalyseur. Elle est réversible d'où la nécessité d'utiliser en excès l'alcool pour déplacer l'équilibre dans le sens de la transestérification. Cette connaissance chimique est applicable au laboratoire et dans les industries. En laboratoire, elle permet de connaître la composition d'une huile. Dans le domaine industriel, elle sert à la production d'un biocarburant : le biodiesel. La transestérification des triglycérides avec le méthanol ou l'éthanol comme alcool conduit à l'équation bilan de la Figure 1.

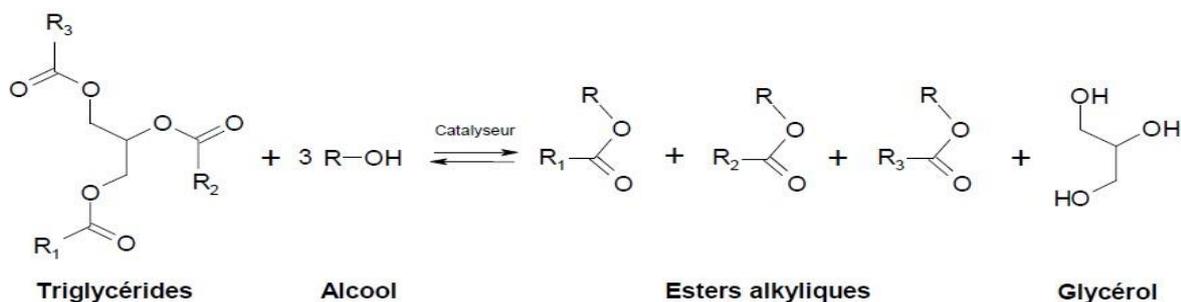


Figure 1 : Réaction de transestérification des triglycérides

### I.2.2. Différentes natures de catalyseurs et mécanisme de transestérification

Un catalyseur est une substance liquide, solide ou gazeuse qui accélère la vitesse d'une réaction thermodynamiquement favorable sans pour autant faire partie des produits finaux. Il peut être

recyclé et réutilisé plus d'une fois. Une quantité minimale de catalyseur suffit pour la transformation d'un nombre considérée de réactif. En général, un catalyseur catalyse une réaction déterminée et une réaction donnée ne peut être catalysée que par un nombre restreint de catalyseurs. Différentes propriétés permettent de définir un bon catalyseur (Delmon 1969) ; il doit être actif, sélectif et stable. On distingue deux types de catalyse selon la nature du catalyseur, à savoir : la catalyse par voie enzymatique et la catalyse chimique.

### **I.2.2.1. La catalyse enzymatique**

Elle repose sur les enzymes appelées biocatalyseurs. Ces derniers sont des polymères d'acides aminés connus sous le nom de protéines. Les enzymes généralement utilisés dans la réaction de transestérification pour la production du biodiesel sont des lipases. Elles sont capables d'agir dans les conditions opératoires douces avec une forte sélectivité et une spécificité. Les lipases offrent l'avantage de pouvoir contrôler la pureté du biodiesel et du glycérol obtenus en évitant la formation de produits secondaires tels que les savons (Okazaki et al. 2002 ; Narwal et Gupta 2013). Ce procédé offre des avantages considérables par rapport aux catalyseurs acides et basiques. Ils sont moins sensibles à l'eau. On notifie une récupération accrue du catalyseur et une meilleure efficacité dans les étapes de séparation du biodiesel (Gomes et al. 2008). Par ailleurs, la catalyse enzymatique présente une consommation énergétique faible et offre un produit plus respectueux de l'environnement. Le rendement le plus important obtenu en catalyse enzymatique est de 98 % avec les lipides de la microalgue *Chlorella protothecoides* (Xiong et al. 2008). Cependant, le coût de la lipase Novozym\_435 a représenté les 99 % des coûts totaux impliqués dans la production du biodiesel à partir des boues grasses d'épuration. Ce qui rend le processus économiquement irréalisable en raison du coût élevé du biocatalyseur avec un rendement seulement de 57 % (Sangaletti-Gerhard et al. 2015). Cependant, la vitesse de réaction est très lente, plus lente que la transestérification par catalyse acide. Une instabilité des lipases et une sensibilité à l'alcool notamment le méthanol peuvent entraîner une désactivation de l'enzyme (Lam, Lee, et Mohamed 2010).

### **I.2.2.2. La catalyse chimique**

Cette catalyse quant à elle, est opérée par les catalyseurs chimiques. Ce sont des espèces qui augmentent la cinétique d'une réaction sans pour autant être eux-mêmes transformés. Les catalyseurs chimiques existent sous deux formes physiques dans le milieu réactionnel : la forme

solide et la forme liquide. Selon que le catalyseur soit liquide ou solide dans le milieu réactionnel, on parle respectivement de catalyses homogène ou hétérogène.

Dans la transestérification par catalyse homogène, la réaction de transestérification est effectuée en présence de catalyseurs homogènes. Le caractère homogène des catalyseurs est dû à leur miscibilité dans la réaction ne formant qu'une seule phase avec celle-ci. On distingue deux types de catalyseurs homogènes à savoir : les catalyseurs acides et les catalyseurs basiques. Les catalyseurs acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), AlCl<sub>3</sub> (chlorure d'aluminium) et le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) (Richard 2011). Ils sont moins sensibles à la teneur en acides gras libre et à l'eau contenue dans les huiles (Lam, Lee, et Mohamed 2010). Cette première catégorie de catalyseurs est corrosive et moins réactive. Dans le cas des catalyseurs acides, le mécanisme de la transestérification des triglycérides illustrés au Figure 2, est subdivisé en trois étapes qui sont : la protonation du groupement carbonyle par les catalyseurs acides, l'attraction nucléophile de l'alcool formant un intermédiaire tétraédral, et enfin la migration du proton et la décomposition de la séquence intermédiaire.

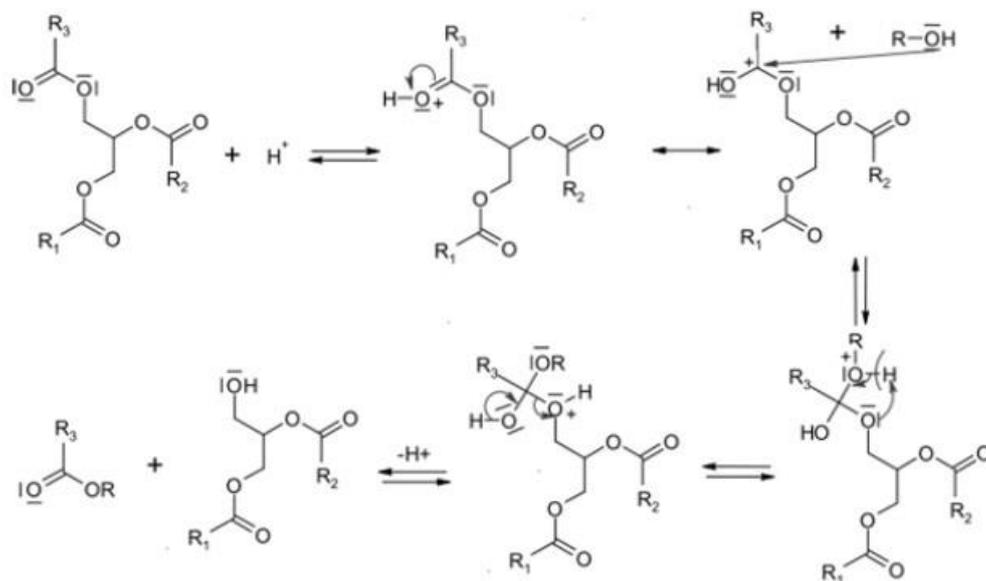


Figure 2 : Mécanisme en catalyse homogène acide (Richard 2011)

En ce qui concerne les catalyseurs basiques, ils possèdent une forte activité catalytique dans les conditions de réaction douce et favorisent une importante conversion des triglycérides en un

temps de réaction court (Stamenković, Veličković, et Veljković 2011). Les hydroxydes de sodium ou de potassium et les alcoolates sont les plus utilisés. Les alcoolates sont plus chers et difficilement manipulables. Actuellement, à l'échelle mondiale, la production du biodiesel s'effectue à l'aide des catalyseurs basiques tels que les hydroxydes de sodium et de potassium, en raison de leur disponibilité et de leur faible coût d'achat (Evangelista et al. 2012). Par ailleurs, l'utilisation des catalyseurs basiques est strictement limitée aux huiles possédant une faible teneur en acide gras libre ( 0,5 %) (Di Serio et al. 2007). Les réactions de saponification, l'utilisation de grandes quantités d'eau pour le lavage du biodiesel et la non réutilisation sont autant d'inconvénients liés à l'utilisation de ces catalyseurs. Le mécanisme de transestérification des triglycérides par la catalyse homogène basique (Figure 3) comprend 4 phases. En premier lieu, l'ion alcoolate attaque un carbone carbonyle de molécule de triglycéride et forme un ion intermédiaire tétraédrique (étape 2), qui est réarrangé pour générer un diglycéride molécule d'ion et d'ester d'alkyle (étape 3). Enfin, l'ion diglycéride réagit avec le catalyseur de base protoné, qui génère une molécule de diglycéride et transforme le catalyseur de base dans la forme initiale (étape 4). Le diglycéride résultant est prêt à réagir avec une autre molécule d'alcool, ce qui entraîne le démarrage du prochain cycle catalytique (Lee, Park, et Lee 2009).

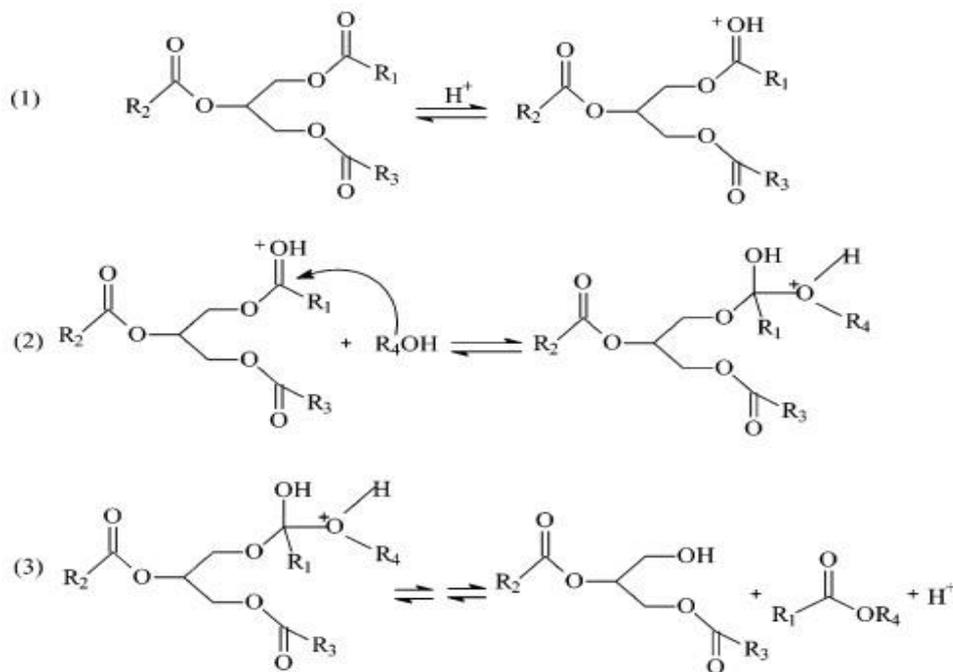


Figure 3 : Le mécanisme de la catalyse homogène basique.  $R_1, R_2, R_3$  : Chaines carbonées des acides gras-  $R_4$  : Groupe alkyle de l'alcool.

Les catalyseurs hétérogènes forment deux ou plusieurs phases avec les réactifs ou les produits d'où leur caractère d'hétérogénéité. Ils sont solides et donc facilement récupérables à la fin de la réaction. Au laboratoire, différents types de catalyseurs hétérogènes ont été développés pour la transestérification des huiles végétales (Xiaoming, Wenlei, et Hong 2005). Ils sont subdivisés en deux catégories : les acides et les bases. Selon (Richard, 2011), les catalyseurs hétérogènes acides peuvent être répertoriés en cinq classes :

- Les zéolites acides : des zéolites échangeuses de protons H-MOR, H-MFI, H-FAU et H-BEA employées avec des silicates sans site acide fort, des complexes La zéolite bêta ou encore des zéolites NH<sub>4</sub> CsY,
- Les hétéropolyacides : H<sub>n</sub>XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (avec X = P, Si et M = Mo, W) et leurs sels,
- Les oxydes métalliques : ZrO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O/ZrO<sub>2</sub>) et SnO,
- Les résines échangeuses d'ions et les acides sulfoniques immobilisés,
- Les complexes cyanure -Fe/Zn.

Les catalyseurs acides solides ont le potentiel de remplacer les acides liquides forts pour éliminer les problèmes de corrosion et les risques environnementaux posés par ces derniers. Ils sont insensibles à la teneur en acide gras libre et l'eau dans les huiles (Lam, Lee, et Mohamed 2010). La surface des espèces devrait être hydrophobe pour promouvoir préférentiellement l'adsorption hydrophobe des huiles et éliminer la désactivation des sites catalytiques par l'adsorption polaire forte produit par le glycérol ou l'eau (Helwani et al. 2009). Cependant, les efforts pour exploiter ces derniers pour la transestérification sont limités en raison d'attentes pessimistes quant à la possibilité de faibles taux de conversion et des réactions secondaires indésirables (Helwani et al. 2009). Ils nécessitent de hautes températures de réaction, un ratio molaire alcool/huile élevé et un temps de réaction long sont requis (Lam, Lee, et Mohamed 2010). Le mécanisme de la catalyse hétérogène acide (

Figure 4) est similaire à celui de la catalyse homogène acide avec comme seule différence des phénomènes qui s'effectuent en surface.

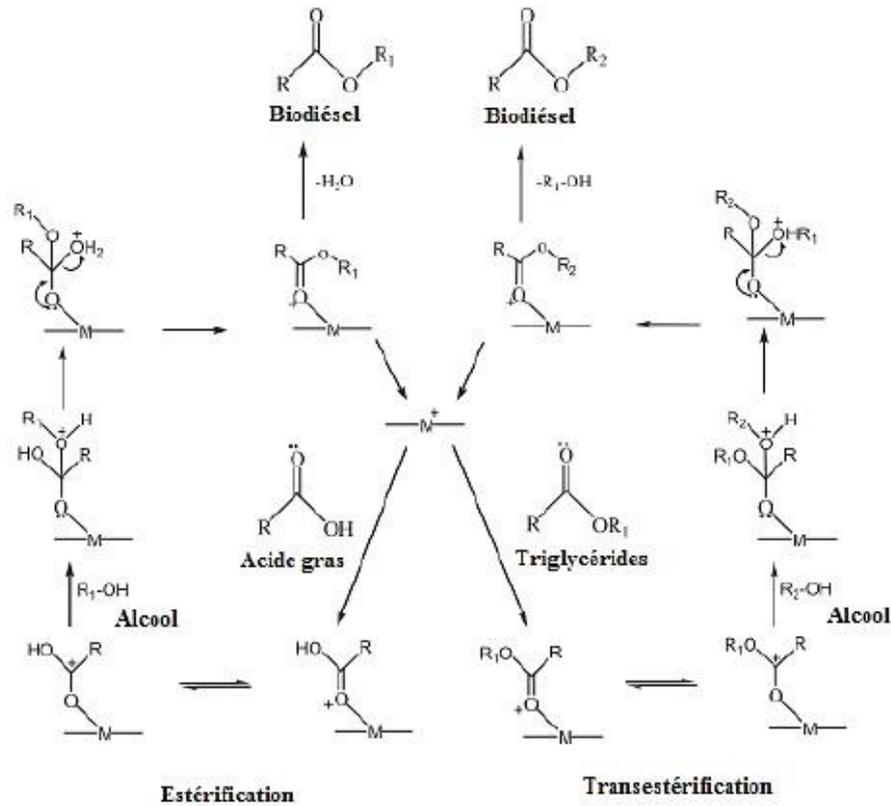


Figure 4 : Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood en catalyse hétérogène acide avec  $M^+$  (sites actifs),  $R$ - (groupe alkyl d'acide gras) et  $R_i$  (Alkyls esters des triglycérides) (Avhad et Marchetti 2016)

Les catalyseurs hétérogènes basiques sont les suivants : les zéolithes basiques, les hydrotalcites, les oxydes alcalino-terreux et les sels de métaux alcalins sur support poreux (Helwani et al. 2009). Les sites des catalyseurs hétérogènes basiques sont chimiquement plus efficaces que ceux des catalyseurs acides (Xiaoming, Wenlei, et Hong 2005). C'est pour cela à l'échelle industrielle, ils sont plus utilisés. L'activité catalytique n'est pas seulement liée à la force des sites de base mais aussi à la quantité de ces sites (Xie, Peng, et Chen 2006). Comparativement aux catalyseurs homogènes basiques, l'utilisation de catalyseurs hétérogènes dans la transestérification des triglycérides implique l'élimination de plusieurs étapes : le lavage et la récupération du biodiésel garantissant ainsi l'efficacité et la rentabilité du procédé (Gomes et al. 2008). Le processus de séparation s'effectue par simple filtration. Les catalyseurs hétérogènes sont réutilisables, d'où un avantage économique conséquent. Cependant, ils sont sensibles à la teneur en acides gras libre dans les huiles due à leur propriété de basicité. La lixiviation des sites actifs du catalyseur peut entraîner une contamination du produit (Lam, Lee, et Mohamed 2010). Le mécanisme réactionnel de la catalyse hétérogène basique (Figure 5) est similaire à

celui de la catalyse homogène. La différence se situe au niveau de l'adsorption et de la désorption qui s'effectue à la surface du solide.

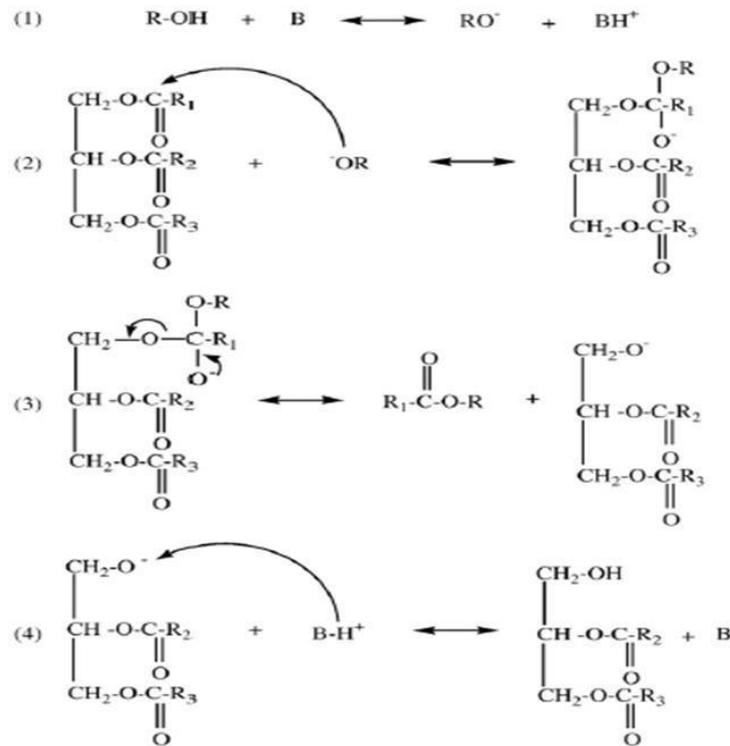


Figure 5 : le mécanisme de la catalyse hétérogène basique. B : Catalyseur basique ; R1, R2, et R3 : Chaines carbonées des acides gras ; R4 : Groupe Alkyle de l'alcool

L'avantage majeur des catalyseurs hétérogènes est leur réutilisabilité. Cependant leur activité catalytique est généralement diminuée avec une utilisation répétée. De nombreux facteurs sont à l'origine de la désactivation des catalyseurs hétérogènes (Kim et al. 2004). Ils peuvent être classés par type (chimique, mécanique et thermique) et par mécanisme (empoisonnement, encrassement, dégradation thermique, formations de vapeur etc.). Les différents mécanismes de désactivation sont regroupés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Le mécanismes de désactivation des catalyseurs hétérogènes (Argyle et Bartholomew 2015)

Mécanisme	Type	Description
Empoisonnement	Chimique	Une adsorption à la surface des sites actifs du catalyseur par des poisons.
Encrassement	Mécanique	Un dépôt physique provenant de la partie fluide de la réaction sur la surface et les pores du catalyseur.
Dégradation thermique	Thermique	

Frittage	Thermique ou chimique	Une perte de la surface catalytique du support ou des phases actives par le phénomène de vitrification.
Formation de vapeur	Chimique	Une réaction avec la phase catalytique pour former des composés volatils
Vapeur solide et réactions solide-solide	Chimique	Réaction de la vapeur ou du support avec le catalyseur pour produire des phases inactives
Frottement/écrasement	Mécanique	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Perte de matière catalytique due aux frottements ;</li> <li>□ Perte de la surface interne du catalyseur due à l'écrasement mécanique du catalyseur.</li> </ul>

### I.2.3. État de l'art sur l'utilisation des catalyseurs hétérogènes à base d'alumine et de potassium

Le domaine reste très peu exploré en ce qui concerne le développement des catalyseurs hétérogènes à base d'alumine et de potassium. Cependant une dizaine d'auteurs ont ébauché la question. Dans la synthèse du catalyseur hétérogène à base d'alumine et d'hydroxyde de potassium, seule la proportion du KOH varie. Cette dernière est dans la plage de 10 % (İlgen et Akin 2009) à 35 % ((Evangelista et al. 2012 ; Xie, Peng, et Chen 2006). Le mélange obtenu est imprégné en passant par une agitation et une dessiccation complète à l'étuve pendant 24h. Selon Agarwal et al. (2012), les calcinations entraînent des effets négatifs sur l'activité catalytique du KOH/alumine. Les métaux alcalins favorisent la vitrification de la surface du catalyseur lors du chauffage. Une telle surface devient sensiblement inerte et peu active, ce qui pourrait être lié à une baisse d'activité catalytique. Ses travaux sont portés sur la transestérification des huiles de cuisine usée avec un rendement de 98,6 % pour un ratio de 15 % de KOH/alumine. Par contre, la calcination pour d'autres auteurs est l'étape incontournable d'activation du catalyseur. Dans les travaux de (Noiroj et al. 2009 ; 2009 ; Evangelista et al. 2012 ; Xie, Peng, et Chen 2006), la température de calcination utilisée est de 500 °C pendant une durée variant de 3 h à 5 h. Dans les conditions de réactions de transestérification, la température de réaction dépend fortement de l'alcool utilisé : 60 °C pour le méthanol et 70° C pour l'éthanol. La plage de la durée de réaction se situe entre 1 h (Ma et al. 2008) et 9 h (İlgen et Akin 2009). Selon (Lingfeng et al. 2007a), lorsque la quantité de catalyseur dépasse les 3 %, le mélange devient trop visqueux et

entraîne des problèmes lors de la séparation. Une quantité insuffisante engendre une réaction d'estérification incomplète en occurrence un faible rendement. Au ratio molaire alcool/huile 15 :1, la séparation d'avec le glycérol est difficile (Lingfeng et al. 2007b). Le meilleur rendement obtenu est de 89.40 % au ratio alcool/huile 12 :1 contre 88 % au 15 :1. La réutilisabilité du catalyseur a été vérifiée dans les travaux de (Agarwal et al. 2012), au cours de 3 cycles. Les rendements obtenus respectivement sont 96,8 %, 92,3 % et 83,1 %.

### **Conclusion de la synthèse bibliographique**

Il ressort de cette revue de littérature que le biodiesel est le carburant alternatif approprié actuellement pour réduire la pollution environnementale due à l'utilisation des énergies fossiles. Il appartient à la classe des biocarburants de première génération dont la technologie est maîtrisée. Sa production nécessite la présence d'un catalyseur de préférence hétérogène car plus écologique. La revue bibliographique a mis en exergue le potentiel des catalyseurs d'hydroxydes sur l'alumine. Ce dernier mériterait une investigation plus approfondie. Dans l'optique de produire des biocarburants avec des réactifs moins polluants, le méthanol est substitué par le bioéthanol dans ces travaux. L'analyse du cycle de vie a permis de mieux identifier les étapes polluantes de production du biodiesel.

## II. Matériels et Méthodes

### II.1 Matériel

#### II.1.1 Huile de tournesol

L'huile de tournesol utilisée est obtenue auprès des commerçants locaux. Les principales caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Les Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de tournesol (Dejean,2017)

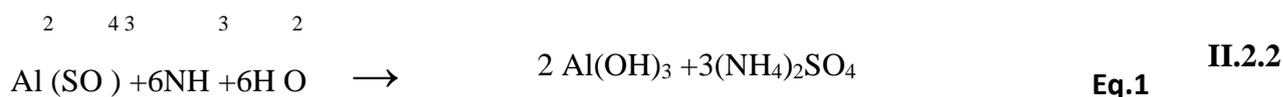
Produits	Propriétés	Valeurs
Huile de tournesol (Composition en acide gras)	Acide palmitique (C16 :0)	6,5 %
	Acide stéarique (C18 :0)	0,10 %
	Acide oléique (C18 :1)	26,1 %
	Acide linoléique (C18 :2)	60,8 %
	Autres	2,8 %
Autres propriétés	Acidité (mg/kg KOH)	0,2
	Teneur en eau (ppm)	503

### II.2 Méthodes

#### II.2.1 Préparation de l'hydroxyde d'aluminium

L'hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) est obtenu à partir du mélange du sulfate d'aluminium granulé avec de l'ammoniac. Une masse de 166,66 g de sulfate d'aluminium fut pesée et dissoute dans 500 ml d'eau distillée. La solution est mise sous une agitation de 300 tr/mn pendant 1 h pour une dissolution complète des granulés. Ensuite, 200 ml de solution d'ammoniac à 20,5% fut ajouté. On obtient un précipité blanc : l'hydroxyde d'aluminium qui est filtré et recueilli à l'aide de papier whatman. Après un temps de séjour de 24h à l'étuve, le solide obtenu est broyé et tamisé avec un tamis de 315 microns de taille jusqu'à l'obtention total des passants (100% de passants). Puis, il est lavé avec 600 ml d'eau distillée. Le mélange est de nouveau filtré et placé à l'étuve jusqu'à séchage complet. La poudre d'hydroxyde d'alumine ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) obtenue est utilisée pour la suite de la manipulation. L'équation bilan

correspondant est le suivant :

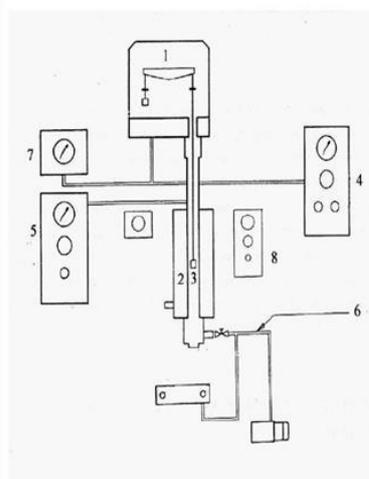


### Imprégnation de l'hydroxyde d'aluminium avec l'hydroxyde de potassium et calcination

L'imprégnation est une technique qui consiste à introduire les particules d'une substance dans un autre corps. Ainsi, l'imprégnation du  $\text{Al(OH)}_3$  avec du KOH a été réalisée en faisant varier les proportions de la solution de KOH avec de l'eau distillée par rapport à la masse d'alumine pesée. La solution est agitée à 300 tr/mn pendant 2 h et elle est placée à l'étuve pendant 24 h. Ensuite, il est prélevé dans un creuset et calciné à différentes températures : pendant 2 h en respectant les mêmes conditions que celles utilisées pour le catalyseur latérite et KOH. Enfin, le catalyseur obtenu est utilisé dans la réaction de transestérification.

### II.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse ayant pour objectif la caractérisation des matériaux en déterminant la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et (ou) du temps. De ce fait, l'appareil est équipé d'une microbalance de grande précision. L'échantillon est placé dans un creuset sous une atmosphère inerte (les gaz inertes utilisés : azote et argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydante (dioxygène). Le gaz inerte utilisé dans notre étude est l'azote. La vitesse de chauffe est de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , la plage de la température est de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  sous un débit d'azote de  $30 \text{ ml}/\text{min}$ . La marque de l'appareil utilisé est Setaram instrument, model SETSYS Evolution TGA 16/18.



- 1 Microbalance optique
- 2 Four
- 3 Echantillon
- 4 Dispositif de gaz porteur
- 5 Dispositif de gaz auxiliaire (gaz-oxydant)
- 6 Dispositif de vide primaire
- 7 Manomètre de la microbalance
- 8 Dispositif de balayage de gaz de protection du four

*Figure 6 : l'analyseur thermogravimétrique SETSYS-1750 CSEVOL*

## II.2.4 Méthode de caractérisation de l'huile végétale

### □ Protocole de détermination de la viscosité

La viscosité est l'ensemble des résistances au mouvement d'un fluide pour un écoulement avec ou sans turbulence. Dans cette manipulation, il s'agit de mesurer la vitesse d'écoulement du fluide dans un tube capillaire. Les tubes sont rincés préalablement avec de l'acétone. Ensuite, le biodiesel y est introduit et à l'aide d'une pipette, l'huile est remontée jusqu'au premier niveau M1. Dès que le ménisque atteint M1, le chronomètre est lancé. Lorsque le fluide atteint M2, le chronomètre est arrêté. L'expérience est reprise 3 fois. Puis le temps moyen est déterminé. La viscosité est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$V = \Delta t * c \text{ Eq.2}$$

Avec  $\Delta t$  : le temps moyen en s

C : la constante du tube

### □ Mise en œuvre de la réaction de transestérification

En se basant sur les paramètres de la réaction de transestérification avec le catalyseur latérite et KOH, les conditions suivantes sont fixées. On introduit 5 g d'huile de tournesol, 3,1 ml d'éthanol, un barreau aimanté et 6 % du catalyseur dans un ballon de 50 ml. Le ballon est chauffé à reflux dans un bain d'huile à 70 °C sous agitation de 300 tr/min pendant 1 h. Le réfrigérant est maintenu à 20 °C à l'aide d'un refroidisseur Minichiller. Ensuite, le liquide réactionnel est séparé du catalyseur par filtration et l'excès d'éthanol est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les esters éthyliques en général dans la phase supérieure sont quantifiés par la méthode de chromatographie sur couche mince (CCM).



Figure 7 : Le dispositif de la réaction de transestérification

### □ Analyse chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince est une méthode de séparation mais également d'identification des constituants d'un mélange. Elle utilise le principe de la migration par capillarité d'une espèce sur un support grâce à sa solubilité dans un solvant choisi. La première étape de la Figure 8, consiste à préparer la plaque contenant les témoins et les différentes substances à analyser. La plaque est positionnée dans une cuve fermée contenant l'éluant. Ce dernier est réalisé à partir de 3 solutions qui sont les suivantes : 14 ml d'hexane, 6 ml de diéthyléther et 0,1 ml d'acide acétique. La plaque migre de bas vers le haut le long du support entraînant ainsi les constituants. Chaque constituant migre d'une certaine hauteur caractéristique à la substance correspondante. La comparaison s'effectue avec les témoins ou les substances de référence pour l'identification. Puis la plaque est plongée dans la solution révélatrice d'acide sulfurique à 10 % et séchée à l'étuve pendant 10 mn. Enfin, une photo de ladite plaque est prise et traitée à l'aide du logiciel image J.

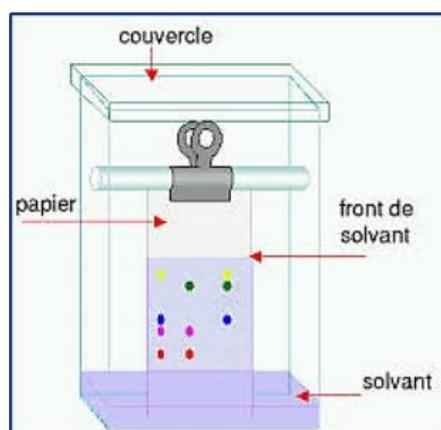


Figure 8 : Présentation d'une cuve contenant l'éluant et une plaque CCM

### □ Protocole de quantification des esters éthyliques avec la méthode par CCM

La quantification des esters éthyliques est faite à partir du biodiesel obtenu après évaporation de l'excès d'éthanol. Un volume de 0,1 ml de biodiesel est prélevé puis dilué dans 2 ml d'hexane éthanol (1 :1). On prélève 5  $\mu$ L pour le dépôt sur la plaque CCM. Le calcul du rendement en esters éthyliques est défini selon la formule :

$$\text{Rendement} = \frac{\text{concentration d'ester formée}}{\text{concentration de biodiesel prélevée}} \times 100 \text{ Eq.3}$$

La concentration d'ester formée est déterminée par la réalisation d'une courbe d'étalonnage. Cette courbe représente la concentration d'ester en fonction de la surface. Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, il faut prélever 0,1 ml d'oléate d'ester puis diluer dans 2 ml d'hexane éthanol (1 :1). Ensuite différentes dilutions de la solution mère sont effectuées. On prélève 5  $\mu$ L de chaque solution étalon et on dépose sur la plaque. Les résultats des surfaces obtenus sont en

**Annexe 3.** Ils ont permis de tracer la courbe d'étalonnage avec Excel comme représenté sur la Figure 9. Cette courbe présente les concentrations des solutions exprimées en mg/l en fonction des surfaces en pixels.

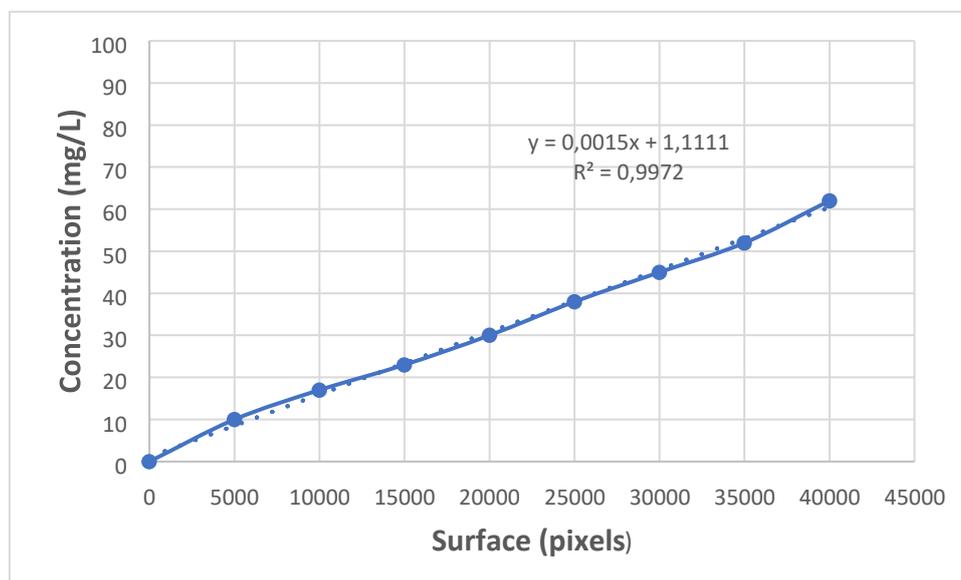


Figure 9 : La courbe d'étalonnage pour la détermination de la concentration des esters formés

(Avec Y les concentrations des solutions et X la surface des spots)

$Y=0,0015X+1,1111$  est utilisée pour déterminer les concentrations des esters éthyliques obtenues. Ces dernières permettent de calculer le rendement en esters éthyliques des échantillons de biodiesel. Les résultats sont regroupés dans le tableau en annexe.

## **II.2.5 Méthodologie de l'évaluation environnementale**

Cette étude porte sur la production du biodiesel à partir de l'huile de tournesol et un alcool primaire en présence du catalyseur KOH/Alumine. L'étude est regroupée en différentes étapes qui sont les suivantes :

### **II.2.5.1 Définition des objectifs et du cadre de l'étude**

#### **□ Objectif de l'étude**

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'impact du réchauffement climatique engendré par la substitution du méthanol par l'éthanol dans la chaîne de production du biodiesel. Plus précisément, il s'agit de quantifier les émissions de gaz à effet de serre produits : dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Il s'agit de produire 10 t de biodiesel.

#### **□ Limites de l'étude**

La production du biodiesel comprend les différentes étapes suivantes : l'extraction des matières premières, la transformation, la production du biodiesel par transestérification, l'utilisation et la fin de vie. Cependant pour atteindre l'objectif fixé dans cette étude, certaines étapes ne seront pas prises en compte. Seules les émissions sur l'air seront quantifiées. Deux étapes seront retenues :

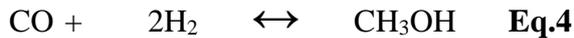
- L'obtention des matières premières : cette étape inclue l'extraction des matières premières. La production de l'huile de tournesol n'est pas prise en compte.
- Production du biodiesel : elle s'effectue par transestérification au Burkina Faso.

#### **□ Les scénarii**

Deux scénarii seront retenus pour cette étude. Le premier concerne la production de 10 t du biodiesel à partir de l'huile de tournesol et du méthanol en présence du catalyseur KOH/Alumine. Le second scénario présente la production de 10 t du biodiesel à partir d'huile de tournesol et de l'éthanol en présence du catalyseur KOH/Alumine. Les données sont prises dans la base de données Ecoinvent.

## II.2.5.2 Inventaire des flux de matières et d'énergie

**Scénario 1** : Il s'agit de produire 10 t de biodiesel à partir du méthanol et de l'huile de tournesol en présence du catalyseur hétérogène KOH/Alumine. L'huile de tournesol est produite au Burkina Faso. Le méthanol utilisé est produit par SASOL à partir du charbon. La firme SASOL (Suid -Afrikaanse Steenkool-Olie Charbon) est une grande société pétrochimique d'Afrique du Sud. Elle est spécialisée dans la production et la commercialisation d'hydrocarbures et de produits chimiques. Le méthanol est acheminé par bateau jusqu'au port de Cotonou avant de parvenir au Burkina Faso. Une capacité de 50 000 t de méthanol est acheminée vers le Burkina Faso mais seule 1 t sera utilisée comme référence de calcul dans cette étude. Les caractéristiques du chimiquier sont regroupées dans le Tableau 5. La synthèse du méthanol s'effectue selon la réaction suivante :



Les principales étapes du scénario 1 comprennent : l'extraction et la transformation du charbon, la production du méthanol, le transport vers le port de Cotonou par la voie maritime, le transport terrestre vers le Burkina Faso et la réaction de transestérification. Les pollutions de la distillation sont comprises dans l'étape de la production du méthanol.

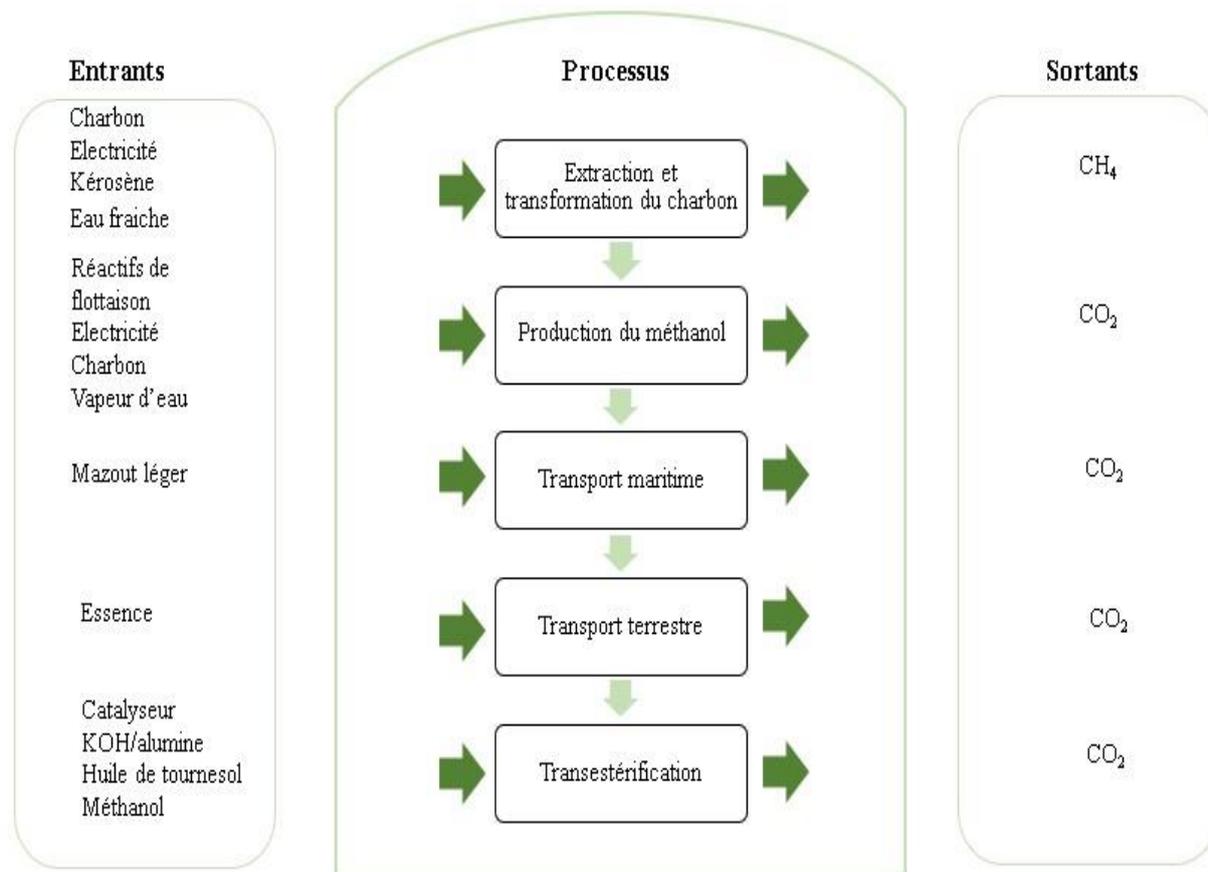


Figure 10 : Processus du scénario 1

Les émissions liées à l'extraction et à la transformation du charbon sont consignées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Tableau 3 : les intrants et sortants du processus d'extraction et de transformation du charbon

Paramètres	Unité	Quantité
<b>Intrants</b>		
Charbon	kg	20,3
Electricité	kWh	36,61
Kérosène	kg	0,42
Eau	t	0,76
Agents de flottaison	kg	1,8
<b>Sortants</b>		
<b>Méthane</b>	kg	3,42

Les paramètres de la production du méthanol sont regroupés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Les intrants et sortants de la production du méthanol à base de charbon

<b>Paramètres</b>	<b>Unité</b>	<b>Quantité</b>
<b>Intrants</b>		
Charbon	t	1,57
Electricité	kWh	192,28
Vapeur	t	3,65
Eau	t	9,03
<b>Sortants</b>		
<b>Méthanol</b>	kg	1000
CO <sub>2</sub>	kg	95,95

Après la synthèse du méthanol en Afrique du Sud, le chimiquier parcourt 4598 km soit 6 jours de voyage jusqu'au port de Cotonou. Pour parvenir au site de production du biodiesel, il faudrait parcourir 1026,3 km à bord des camions citernes. La capacité maximale d'un camion-citerne est de 40 t. Au total 1250 camions citernes sont suffisants pour le transport du méthanol vers le Burkina Faso. Les caractéristiques du chimiquier et des camions citernes sont regroupés dans les Tableau 5 et Tableau 6.

Tableau 5 : Les caractéristiques du chimiquier transporteur du méthanol

<b>Libellé</b>	<b>Les quantités</b>
<b>Capacité du chimiquier (t)</b>	50000
<b>Longueur (m)</b>	174
<b>Largeur (m)</b>	32,2
<b>Modèle moteur/ Puissance max (kWh)</b>	WARTSILAR 8R 32 D
<b>Vitesse du moteur (nœuds)</b>	19 soit 35 km/h
<b>Type de carburant</b>	Mazout lourd
<b>Consommation totale de carburant (t)</b>	890

Tableau 6 : les caractéristiques du camion-citerne

<b>Camion MAN citerne hydrocarbures TG 40 400 6X6 GASOIL</b>	
Puissance	400 CV
Cylindrée	100520 cm <sup>3</sup>

Kilométrage	10 km
Essieux	6X6
Energie	Gasoil
Modèle moteur	D2066LF06
Consommation spécifique	0,3 L/Km

Les émissions de gaz à effet de serre enregistrées au cours des différentes étapes du scénario 1 sont regroupées dans l' **Annexe 4**.

**Scénario 2 :** Il s'agit de la production de 10 t de biodiesel à partir de l'éthanol et de l'huile de tournesol en présence du catalyseur hétérogène KOH/Alumine. L'huile de tournesol et l'éthanol sont produits in situ (Burkina Faso). L'éthanol est obtenu à partir de la canne à sucre. La production de 10 t de biodiesel nécessite ~73000 L d'éthanol. La canne à sucre (*Saccharum officinarum*) est principalement cultivée dans la région de Banfora au Sud-Ouest de Bobo. Elle est située à 440,4 km de Ouagadougou. Pour cette étude, le site destiné exclusivement à la production de l'éthanol et du biodiesel serait implanté dans cette région. La production de 80 L d'éthanol nécessite 1 t de canne à sucre d'après l'étude sur le développement de la filière « ETHANOL/ GEL FUEL » comme énergie de cuisson dans l'espace UEMOA. De ce fait, la production de 73000 L d'éthanol nécessite 912 500 kg de sucre. La superficie de culture est de 154212,5 m<sup>2</sup> soit 15,42 ha. Le cycle cultural de la canne à sucre varie en moyenne entre 5 et 7 ans.

Les différents procédés pour la production du bioéthanol sont consignés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Les différents procédés de production du bioéthanol

Opérations	Industrielle	Semi-industrielle	Echelle artisanale
Presse/ ou broyage	1 tonne de canne à sucre donne 740 kg de jus	1 tonne de canne à sucre donne 700 à 600 kg de jus	1 tonne de canne à sucre donne 500 kg de jus
Fermentation	12 h	18 h à 24h	48h à 14 jours
Rendement en alcool	90L/ tonne	80 L/ tonne	70L/ tonne
Distillation	96 % Ethanol	90 à 95 % Ethanol	40 à 70 % Ethanol

**Source :** Première phase de l'étude stratégique du développement du secteur agrocarburant

*Madagascar-Plateforme Agrocarburant Durable (PAD) et Comité Exécutif de la plateforme (COPAD)*

Il sera retenu pour cette étude, le procédé industriel, avec comme objectif principal la production de 73000 L d'éthanol.

La fabrication du bioéthanol s'effectue suivant plusieurs étapes : la culture de la canne à sucre, le broyage, la fermentation éthanolique et la distillation. Les phases émettrices de gaz à effets de serres sont les suivantes : la culture de la canne à sucre et la distillation.

La canne à sucre fait partie de la grande famille des graminées. Sa tige stocke un sucre cristallisable, le saccharose. Elle a besoin de soleil, d'eau et de chaleur pour sa culture (climat tropical). C'est une plante vivace, c'est-à-dire qu'elle n'a pas besoin d'être replantée tous les ans. La canne repousse après chaque récolte. Après cinq ou six « repousses », les vieux plants sont arrachés et une « canne vierge » est replantée.

La fermentation alcoolique est assurée par les microorganismes. Les fermentations anaérobiques des hexoses (sucre en C6) et des pentoses (sucre en C5) sont données par les équations suivantes :



Dans cette étude, les caractéristiques de tracteur agricole utilisé pour la culture de la canne à sucre sont regroupées dans le Tableau 8.

*Tableau 8 : Les caractéristiques du tracteur agricole*

Dimension de travail (m)	6
Vitesse moyenne (km/h)	9,3
Modèle	Versatile 550 Delta
Puissance (kW)	440
Consommation spécifique de diesel (l/ha)	16
Capacité de travail(ha/h)	4

L'étape de broyage des cannes à sucre est assurée par une broyeuse dont les caractéristiques sont consignées dans le Tableau 9.

*Tableau 9 : Les caractéristiques de la récolteuse-broyeuse de la canne à sucre*

Dimension (Lxlxh)	15,840X6,520X4,010
-------------------	--------------------

Vitesse de rotation (tr/min)	21000
Modèle	A8000
Puissance (kW)	260
Consommation spécifique de diesel (l/ha)	7
Capacité de travail(t/h)	60

L'extraction de l'éthanol s'effectue par une première distillation azéotrope suivie de la séparation sur le tamis moléculaire. Ce dernier est un tamis composé de zéolites dont les pores ont un diamètre nominal de 0,30 nm. Les molécules d'éthanol (approximativement 0,44 nm de diamètre) sont retenues par ce tamis, alors que les molécules d'eau (0,28 nm de diamètre), plus petites, peuvent pénétrer les pores. Le tamis moléculaire présente l'avantage d'être moins énergivore (0,1 à 0,2 MJ/kg d'éthanol) que les autres procédés. Le bilan énergétique total avec la première distillation équivaut à 5 MJ/kg d'éthanol.

Les flux de matières et d'énergie sont regroupés dans la Figure 11.

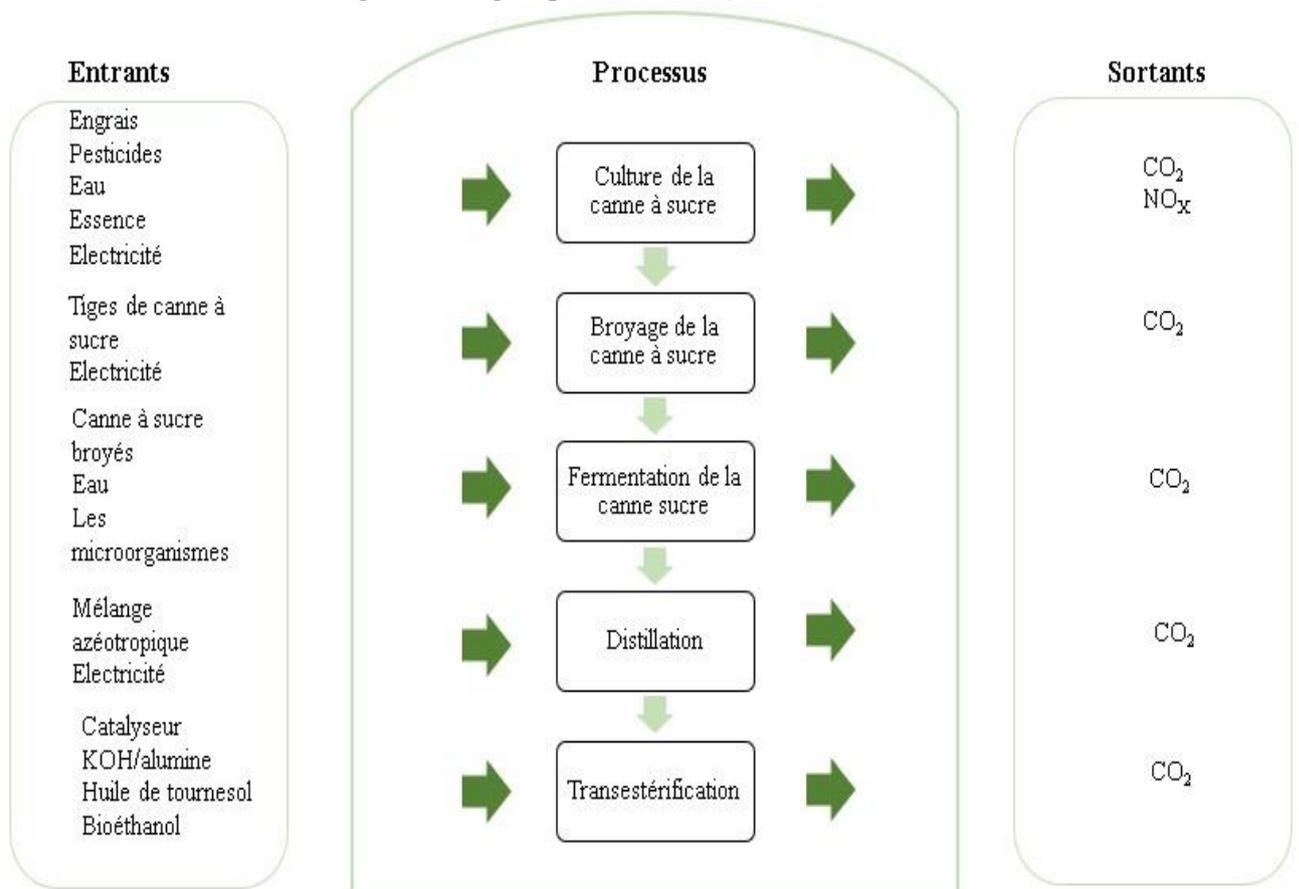


Figure 11 : Processus du scénario 2

. Les principaux besoins en culture de la canne à sucre sont regroupés dans le Tableau 10.

L'électricité est produite à partir de la bagasse

Tableau 10 : Les principaux besoins en culture de la canne à sucre

Cultre de la canne à sucre (estimations 1an)			
Intrants	1ha	15,42 ha	Sortants
Engrais (t)	0,78	12,03	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub>
Eau irrigation (m <sup>3</sup> )	10	154,20	
Consommation en essence des pompes(L)	-	211,2	
Pesticides (Kg)	3	46,26	

### II.2.5.3 Evaluation d'impact

L'impact retenu pour cette étude est le réchauffement climatique. Il regroupe les gaz à effet de serre : le CO<sub>2</sub>, le CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O. Le calcul du score d'impact est fait selon la méthode CML. La substance de référence pour les calculs est le CO<sub>2</sub> et l'unité est le kg eq CO<sub>2</sub>.

#### □ Calcul du score d'impact suivant la méthode CML 2000 :

Pour chaque impact, le score d'impact est représenté dans le Tableau 11 et calculé de la manière suivante :

$$S_i = \sum_s FC_{s,i} \times M_s \quad \text{Eq.7}$$

S<sub>i</sub> : score pour l'impact i

FC<sub>s,i</sub> : facteur de caractérisation de la substance s pour l'impact i

M<sub>s</sub> : masse de la substance s

Le facteur de caractérisation d'une substance est défini par un organisme référent dans le domaine. Pour le réchauffement climatique l'organisme référent est le GIEC.

Le facteur de caractérisation est GWP (Global Warming Potential). L'intensification de l'effet de serre est évaluée suivant l'équation :

Pour tout gaz i,

$$\text{Effet de serre (kg)} = \sum_i Gwp_i \times \text{Quantité de la substance émise}_i$$

Tableau 11 : La correspondance des gaz à effets de serre PRG à 100 ans (GIEC)

Gaz et formule	PRG à 100ans/ CO2(GIEC,2001)
Gaz carbonique (CO <sub>2</sub> )	1
Méthane (CH <sub>4</sub> )	25
Protoxyde d'azote (N <sub>2</sub> O)	296
Perfluorocarbures (C <sub>n</sub> F <sub>2n+2</sub> )	5 700 à 11 900
Hydrofluorocarbures (C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> F <sub>p</sub> )	12 à 12 000
Hexafluorure de soufre (SF <sub>6</sub> )	22 200

PRG : Potentiel de réchauffement climatique

Cela signifie que si on rejette 1 kg de méthane dans l'atmosphère, c'est comme si on avait rejeté 25 kg de gaz carbonique. La pollution du scénario 2 est consignée dans la partie **Annexe 4**.

### III. Résultats et discussion

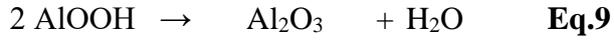
#### III.1. Caractérisation du catalyseur

Les oxydes métalliques sont généralement accessibles par décomposition thermique des précurseurs hydroxydes ou des carbonates des métaux correspondants. Afin de déterminer le comportement thermique et la plage adéquate de formation des oxydes dans le catalyseur, l'analyse thermogravimétrique du mélange KOH/Al(OH)<sub>3</sub> a été réalisée et comparée à celles du Al(OH)<sub>3</sub> et du KOH purs (Figure 12).

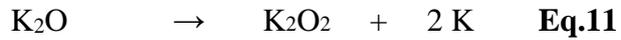
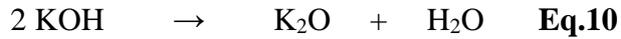
Les courbes de TG et dTG de Al(OH)<sub>3</sub> présente des pertes de masse de l'ordre de 55% entre 100 °C et 900 °C. Il a été rapporté que la décomposition thermique de la bayerite (Al(OH)<sub>3</sub>) en oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumine) suit trois étapes (Suyati et al, 2019). La première étape est la désorption de l'eau (**Eq.8**) fixée sur la surface du matériau à 105 °C, suivi de la déshydroxylation (**Eq.9**) de Al(OH)<sub>3</sub>, qui prend place entre 105 et 350 °C selon l'équation suivante :



La transformation de la boehmite ( $\text{AlOOH}$ ) en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prend place entre 550 et 900 °C selon l'équation suivante (Redaoui et al. 2017) :



Les courbes TG et dTG de KOH présente trois zones de pertes de masses entre 100 et 1000 °C. La première zone de perte de masse, comprise entre 100 °C et 200 °C, correspond à la désorption de l'eau de la phase cristalline (**Eq.10**). La deuxième zone située à 380 °C correspondrait à la décomposition du KOH en oxyde de potassium (**Eq .11**). Au-delà de 600 °C, la perte de masse enregistrée est attribuable à la vaporisation du potassium formé (Touzain, Brisse, et Caillet 1970).



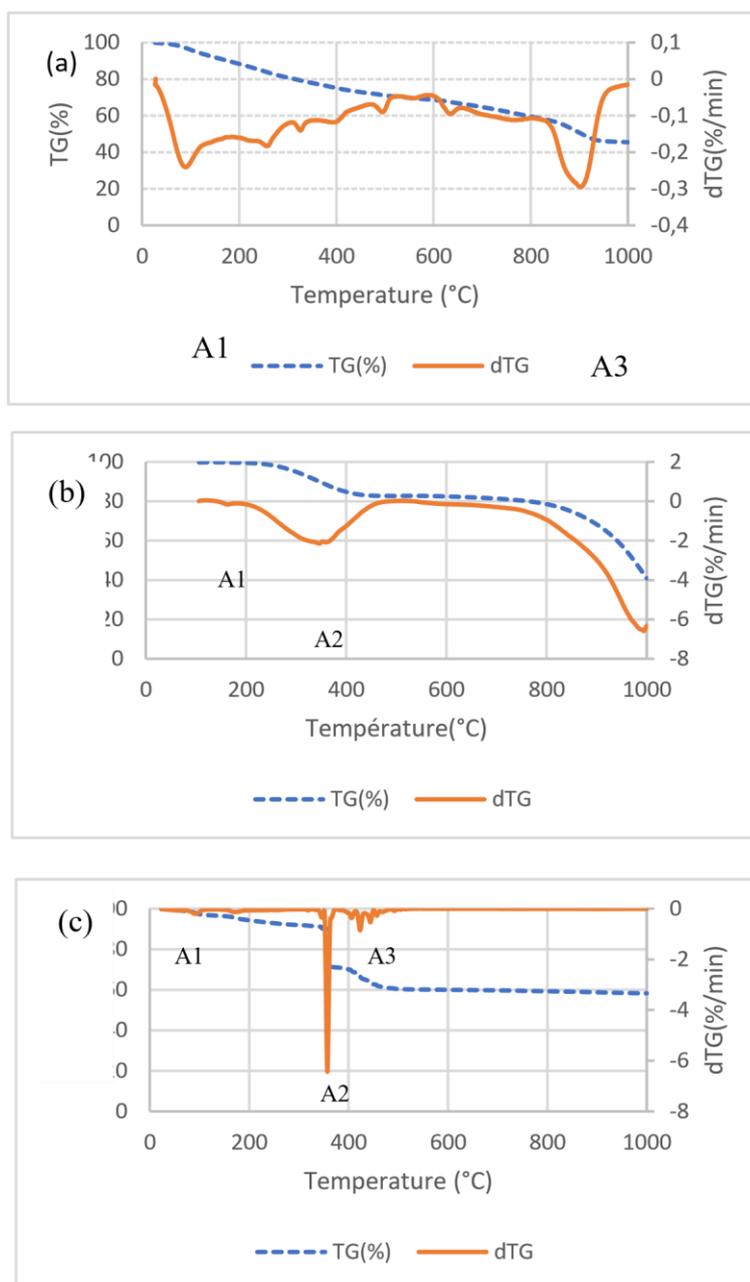


Figure 12 : Analyse thermogravimétrique de (a)  $Al(OH)_3$ , (b)  $KOH$  et du (c) mélange  $KOH/Al(OH)_3$  au ratio 1 : 1

La différence du comportement thermique de  $KOH/Al(OH)_3$  comparativement à  $KOH$  et  $Al(OH)_3$  seuls révèle une forte interaction entre les deux composés dans le mélange  $KOH/Al(OH)_3$ . La courbe dTG du  $KOH/Al(OH)_3$  présente trois phases de décomposition. La première perte de masse de 10 % entre 100 °C et 200 °C correspond à la perte d'eau adsorbée à la surface du matériau. Une importante perte de masse de 20 % entre 300 °C et 375 °C est attribuable à la déshydratation du  $KOH$ . La dernière zone de perte de masse entre 375 et 500 °C

contient plusieurs pics. Ces pics pourraient correspondre aux décompositions successives de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en  $\text{AlOOH}$  puis en alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (da Costa et al., 2016). Au-delà de la température de calcination de 600 °C, aucune perte de masse n'a été observée, soit environ 59% de masse résiduelle est obtenue. Des travaux antérieurs ont été réalisés par Noiroj et al. (2009) sur des catalyseurs à base d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) imprégné du KOH. Les résultats obtenus ont démontré que le mélange calciné à 500 °C génère la phase cristalline  $\text{K}_2\text{O}$ .

## III.2. Transestérification catalytique de l'huile de tournesol

### III.2.1 Influence des paramètres de préparation du catalyseur

L'influence de la température de calcination et du ratio  $\text{KOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$  sur le rendement de la réaction de transestérification de l'huile végétale de tournesol en esters éthyliques ont été étudiées. La Figure 13 présente les rendements obtenus à différents ratios  $\text{KOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$  (0 :1 à 1 :1) en fonction de la température de calcination (400 à 1000 °C) du catalyseur.

Les résultats montrent que l'activité catalytique des catalyseurs est fortement dépendante de la température de calcination du catalyseur. Il ressort de ce graphique que le rendement augmente de 400 à 600 °C, au-delà de laquelle le rendement diminue jusqu'à 1000 °C. Comme cela a été décrite dans le paragraphe précédent, la décomposition de  $\text{KOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$  en oxydes métalliques tels que  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{KAlO}_2$  (Ilgen et Akin, 2008 ; Ma et al., 2008), serait complète à 600 °C et induirait une forte activité catalytique du catalyseur. Plusieurs auteurs tels que Lukić et al. (2009), Ilgen et Akin (2008) ont démontré que les oxydes métalliques auraient une activité catalytique plus importante que leurs hydroxydes correspondants. Cette forte activité catalytique serait liée aux sites basiques forts générés par les ions  $\text{O}^{2-}$  des oxydes métalliques comparativement aux sites basiques faibles que constituent des hydroxydes utilisés. Au-delà de 800 °C, nous remarquons que l'activité catalytique baisse de manière significative jusqu'à 1000 °C. L'une des raisons de la baisse de l'activité catalytique serait due à l'agglomération et au frittage des particules du catalyseur sous l'effet de la température comme cela a été rapporté par Marinković et al. (2015). L'agglomération et le frittage des particules à la surface du catalyseur entraînerait une importante diminution de sa porosité initiale. Cette diminution pourrait réduire l'accessibilité des sites actifs sur la surface du catalyseur par les réactifs et ainsi induire la baisse de l'activité catalytique.

Les résultats de la Figure 13 montrent également que la conversion des triglycérides de l'huile végétale en esters éthyliques est tributaire de la proportion de KOH dans le catalyseur. Nous remarquons une augmentation du rendement en esters éthyliques liée à la croissance de la proportion du KOH utilisé dans le catalyseur. En effet, 22 % de rendement en esters éthyliques a été enregistré au ratio 0 :1, alors que plus de 90 % est obtenu au ratio 1 :1. La faible activité catalytique de l'alumine au ratio 0 :1 serait due au fait que la force des sites basiques de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aurait une tendance moyenne. La variation du rendement en esters éthyliques est peu significative (de l'ordre 50 %) aux ratios  $\text{KOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$  inférieurs à 0,75 :1, quel que soit la température de calcination du catalyseur. Ces résultats démontrent qu'à faible dose, c'est-à-dire aux ratios  $\text{KOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$  inférieurs à 0,75 :1, les sites actifs dans le catalyseur sont noyés par l'alumine, d'où la faible variation de l'activité catalytique. Cependant, une augmentation significative du rendement (> à 90 %) a été observée avec le catalyseur  $\text{KOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$  1 :1 calciné à 600 et 800 °C. Cette variation significative du rendement est probablement due à la présence d'un nombre de sites basiques forts supérieur à la surface du catalyseur lorsque le matériau est associé avec le potassium. En général, la basicité des catalyseurs est en lien avec le nombre d'espèces métalliques  $\text{K}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$  de surface et les liaisons métal-oxygène M-O. Selon Lewis, la basicité d'un oxyde  $\text{M}_x\text{O}_y$  est associée au pouvoir électron-donneur de l'ion oxyde  $\text{O}^{2-}$ . La disponibilité de la paire électronique libre dépend de la polarisation de la liaison M-O, en d'autres termes du pouvoir attracteur du cation de l'oxyde à sa surface. En considérant les valeurs d'électronégativité (selon Pauling) des éléments K (0,82) et Al (1,61), il apparaît que l'ion oxyde  $\text{O}^{2-}$  généré par la phase  $\text{K}_2\text{O}$  est plus basique que celui de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il est probable que lorsque le potassium se dépose à la surface du catalyseur, une partie des sites basiques Al-O (plus faibles) est remplacée par les sites basiques K-O (plus forts), de telle sorte qu'en surface du catalyseur, le nombre de sites basiques plus forts croît avec l'augmentation du potassium. De plus, l'hétérogénéité de la surface et l'existence d'autres sites basiques dues à la présence probable de la phase  $\text{KAlO}_2$ , contribueraient à renforcer le nombre de sites basiques forts et ainsi améliorer l'activité catalytique du catalyseur.

Le catalyseur  $\text{KOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$  1 :1 calciné à 600 °C a permis d'atteindre un rendement de 96,51 %, valeur supérieure au seuil fixé par la norme européenne EN 14214. Ainsi, ce catalyseur a été retenu pour la suite des expérimentations.

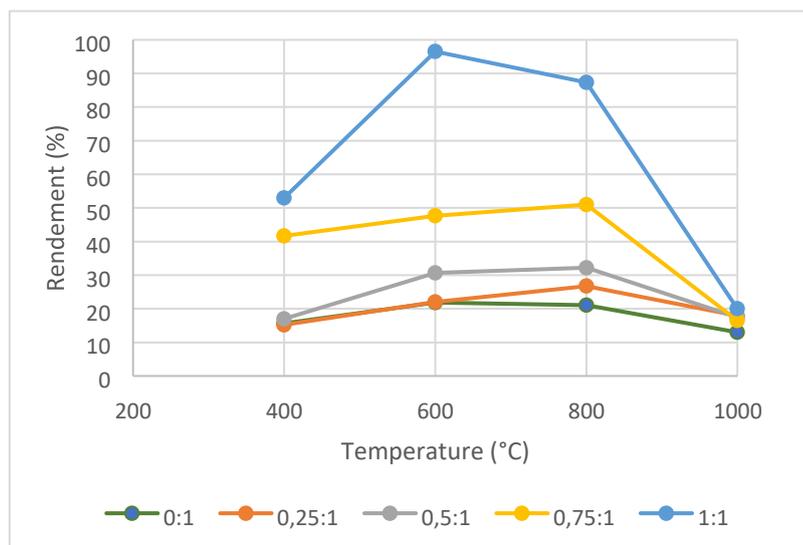


Figure 13 : L'influence de la température à différents ratios sur le rendement

**Conditions de réaction** : masse de catalyseur par rapport à l'huile = 0,3 g, masse huile de tournesol = 5 g ; volume alcool = 3,1 ml ; durée de réaction = 1 h ; température de réaction : 70 °C ; Vitesse d'agitation 300 tr/min les expérimentations ont été dupliquées.

### III.2.2 Influence du temps de réaction de transestérification

Afin d'améliorer le rendement de la réaction de transestérification, l'influence du temps de réaction sur le rendement en ester éthylique a été étudiée.

Les catalyseurs calcinés à 600 °C et 800 °C ont été utilisés à 60, 90 et 120 min du temps de réaction.

La Figure 14 présente les résultats obtenus. La baisse du rendement est évidente lorsqu'on prolonge la réaction de transestérification en dépit de la température de calcination utilisée. Les baisses sont de l'ordre de 4,45 % pour le catalyseur calciné à 600 °C contre 4,4 % pour celui calciné à 800 °C. Tarbuka, Onocha, et Ohimor (2017) ont étudié l'effet du temps de réaction sur la production du biodiesel à partir de l'huile de palme à l'aide de l'éthylate de sodium. Les résultats ont montré que l'augmentation de la durée de la réaction une fois l'optimum de rendement en ester éthylique atteint, entraîne une diminution de la teneur en ester éthylique. De ce fait, 1 h est la durée requise pour la réaction de transestérification. En effet, la réaction de transestérification est une réaction réversible. La production du glycérol libre au cours de la réaction de transestérification pourrait déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens inverse

c'est-à-dire l'hydrolyse des esters formés en acide gras. De ce fait, une durée de temps inférieure ou à 60 min serait requise pour la réaction de transestérification.

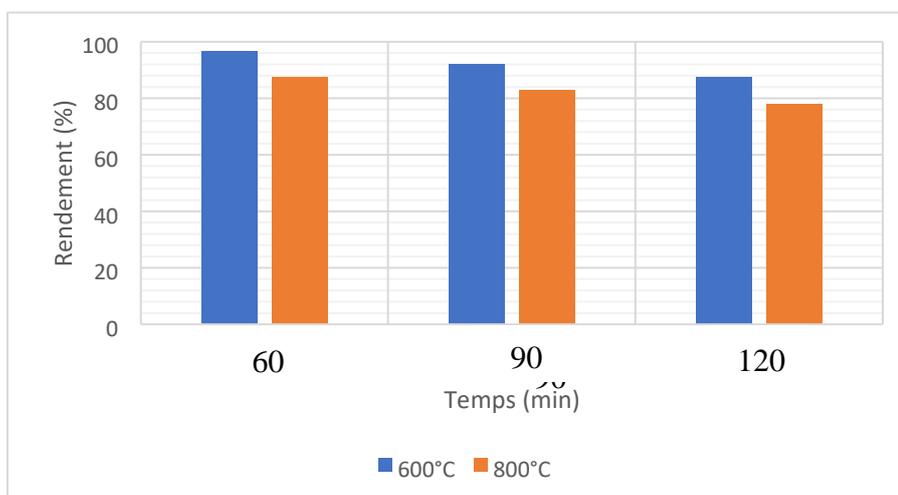


Figure 14 : L'influence du temps sur le rendement

### III.2.3 Influence de la réutilisation sur la performance du catalyseur

Dans l'objectif de déterminer la performance de la réutilisabilité du catalyseur, des cycles de réaction ont été effectués.

La Figure 15 présente les différents rendements obtenus après chaque cycle. On remarque une baisse considérable du rendement de 45,26 % lors du deuxième cycle et de 11,02 % lors du dernier cycle. Plusieurs causes peuvent être à l'origine de la désactivation du catalyseur. Entre autre la lixiviation des sites actifs du catalyseur, l'empoisonnement des sites, l'encrassement, les phénomènes de frittages etc.(Argyle et Bartholomew 2015). Selon Alonso et al (2007), la faible activité catalytique enregistrée lors des deux derniers cycles s'expliquerait par deux causes. La première serait liée à la désactivation du catalyseur due à l'empoisonnement par une molécule présente dans le milieu réactionnel. Dans ce cas, un processus de régénération (calcination par exemple) pourrait être appliqué pour inverser la désactivation. La seconde hypothèse serait la lixiviation des espèces actives dans le milieu réactionnel. Les espèces actives dissoutes proviennent de l'attaque de l'éthanol sur le catalyseur KOH/Al(OH)<sub>3</sub>. Le processus de lixiviation se serait produit malgré l'interaction évidente (Figure 12) établie entre K et le support pendant la procédure d'activation. Dans ce dernier cas, aucune technique de réactivation n'est applicable.

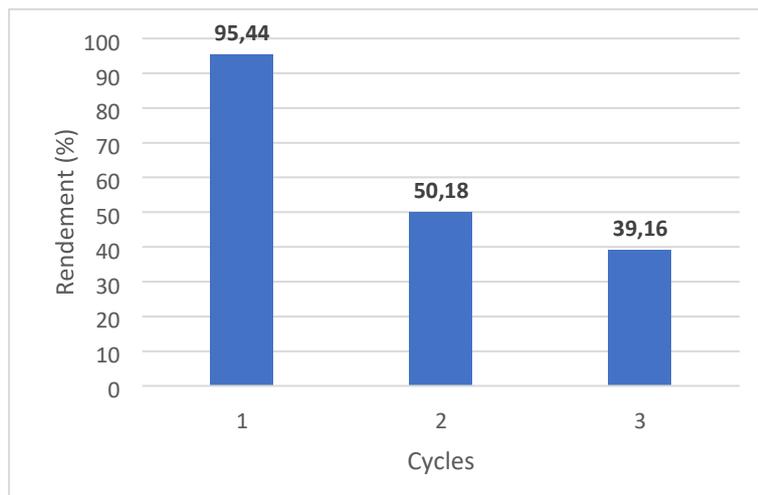


Figure 15 : Les rendements obtenus après les cycles de réutilisation

**Conditions de réaction** : masse de catalyseur par rapport à l'huile = 0,3 g, masse huile de tournesol = 5 g ; volume alcool = 3,1 ml ; durée de réaction = 1 h ; température de réaction : 70 °C ; Vitesse d'agitation 300 tr/min, les expérimentations ont été dupliquées.

### III.3. Comparaison des paramètres du biodiesel et de l'huile

#### III.3.1 Analyses thermogravimétriques de l'huile de tournesol et du biodiesel

Les décompositions de l'huile de tournesol (Figure 16) et de son biodiesel (Figure 17) ont été réalisées entre 25 et 1000°C. La décomposition thermique de l'huile de tournesol s'effectue suivant 2 étapes, une première majoritairement à 413 °C et une deuxième vers 450° C. La première décomposition thermique correspondrait à la volatilisation des triglycérides et la seconde à la volatilisation des triglycérides de poids moléculaire élevé. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Kenda et al.(2017) avec l'huile de Jatropha.

La courbe de décomposition thermique du biodiesel présente 3 pics. Le premier vers 275 °C correspondrait aux esters éthyliques de faible poids moléculaire, le deuxième et le troisième sont attribuables respectivement aux esters éthyliques de poids moléculaire moyen et élevé. Selon les travaux de Santoso, Zakiyya, et Nur (2019), les pertes de masses enregistrées du biodiesel impliqueraient une décomposition du palmitate d'éthyle, linoléate d'éthyle et de l'oléate d'éthyle qui sont les composants majeurs du biodiesel en accord avec la concentration élevée des acides palmitique, linoléique et oléique présents dans l'huile de tournesol. La

différence observée entre ces deux figures traduit une incidence de la réaction de transestérification sur l'huile de tournesol.

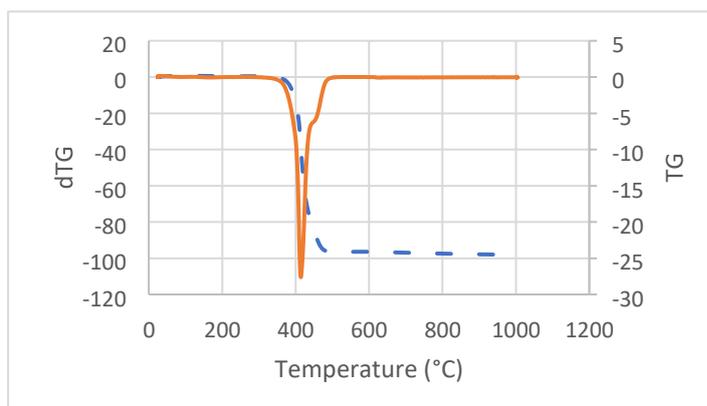


Figure 16 : L'analyse thermogravimétrique de l'huile de tournesol

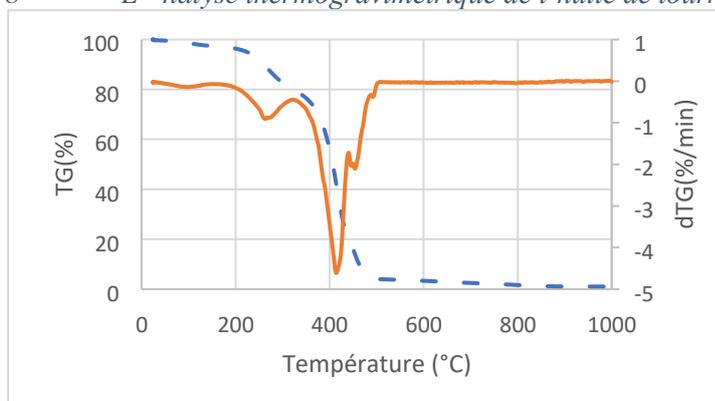


Figure 17 : L'analyse thermogravimétrique du biodiesel

### III.3.2 Résultats de la viscosité

Le biodiesel produit doit posséder certaines propriétés répondant aux normes établis notamment par la société américaine de normalisation ASTM (American Society for Testing and Materials) ou l'Union européenne (EU). La viscosité est une propriété qui traduit la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. Elle influe sur l'atomisation qui est un processus initial de combustion dans un moteur diesel (Allen et al. 1999). La connaissance de la viscosité cinématique du biocarburant permet de prévoir le comportement du biocarburant lors de l'atomisation (Esteban et al. 2012). L'un des avantages de la transestérification est la réduction de la viscosité des huiles végétales. On remarque une baisse considérable de la viscosité lors de la transestérification. Elle est passée de  $45,80 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $5,46 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  soit 40 fois moins que la viscosité de l'huile de tournesol.

Il ressort du Tableau 12 que la viscosité du biodiesel à 40 °C est de 5,46 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Cette dernière respecte les normes fixés par la norme américaine (ASTM). Cependant, elle est légèrement supérieure à la norme européenne.

Tableau 12 : Les viscosités obtenus du biodiesel à 40°C

40°C	Tm (min)	Constante	Viscosité	ASTM	EN
Biodiesel	10,18	0,008949	5,46	<b>1,9-6</b>	<b>3,5-5</b>
Huile	19,21	0,039732	45,80	-	-
Diesel	7,16	0,008949	3,84	<b>1,9-6</b>	<b>3,5-5</b>

### III.4. Évaluation environnementale

Dans l'optique d'identifier l'impact sur le changement climatique de la substitution du méthanol avec l'éthanol dans la chaîne de production du biodiesel, une évaluation environnementale de l'utilisation des différents alcools (méthanol et bioéthanol) a été réalisée.

Il ressort de cette étude que le scénario 1 de la Figure 18 présente un impact plus important sur le changement climatique comparativement au scénario 2 de la Figure 19. Les résultats montrent que le transport du méthanol, qui s'effectue par voie maritime de l'Afrique du Sud vers le port de Cotonou (213,34 kg CO<sub>2</sub>-eq), représente plus de 50,97 % des émissions globales du processus du scénario 1, estimées à 418,54 kg CO<sub>2</sub>-eq. Le scénario 2 présente un impact global de 199,77 kg CO<sub>2</sub>-eq, représentant moins de 47,73% des émissions globales du premier scénario. Le scénario 2 apparaît donc plus écologique et adaptable au contexte du Burkina. La technique d'obtention de l'éthanol simple et maîtrisée offre une opportunité à la réduction de la dépendance énergétique tout en privilégiant la protection de l'environnement. Les résultats de Kiss et al (2014) sur l'impact des différents types d'alcool sur la performance du biodiesel et son ACV ont montré que l'éthanol produit à partir de la canne à sucre réduit considérablement l'impact sur le changement climatique. Selon les DIRECTIVES 2009/28/CE du parlement européen et du conseil relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables, l'utilisation du bioéthanol réduisent de 71% les émissions de gaz à effet de serre tandis que celle du biodiesel produit avec de l'huile de tournesol est de 51%. Cependant, il serait plus écologique de privilégier les engrais naturels tels que les composts ou les produits des toilettes écologiques (ECOSAN). La vulgarisation de l'utilisation des produits issus du

concept ECOSAN doivent passer nécessairement par une importante sensibilisation auprès de la population.

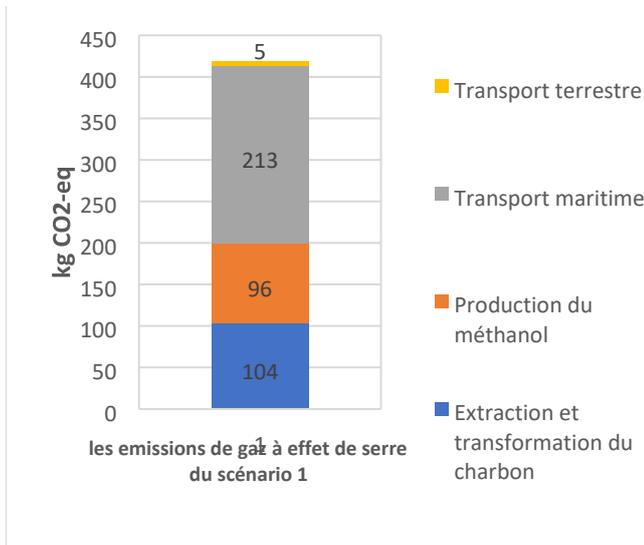


Figure 18 : SCENARIO 1

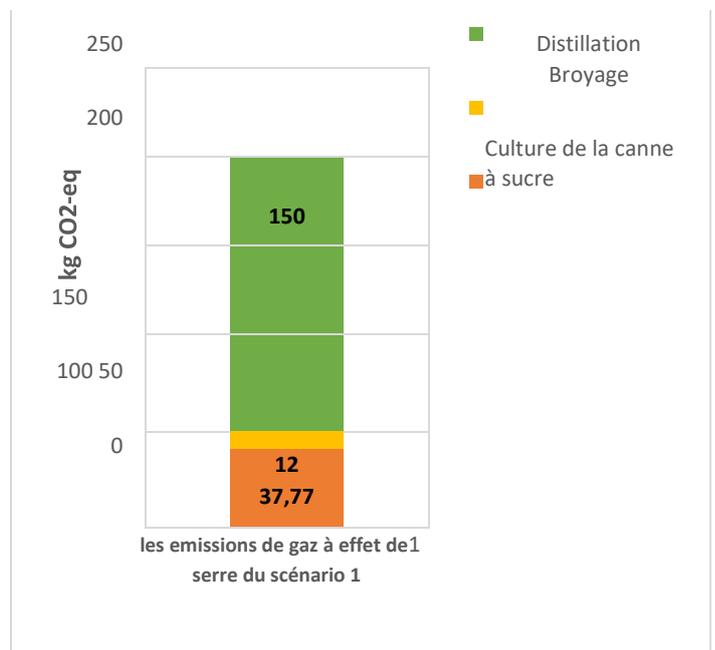


Figure 19 : SCENARIO 2

## Conclusion- Perspectives

L'action catalytique du catalyseur hétérogène élaborée à base d'hydroxyde de potassium et d'alumine pour la production du biodiesel est évidente. A l'issue de nombreux tests réalisés au laboratoire à différentes températures et ratios, le catalyseur KOH/alumine s'est illustré prometteur pour la transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol. Un rendement de 96,5% est obtenu avec le catalyseur KOH/alumine de ratio 1 :1 calciné à 600 °C pendant 2 h et ayant réagi pendant 1h de réaction de transestérification à 70 °C. La combinaison de l'aluminium et du potassium permet de développer des phases basiques plus actives sur la réaction de transestérification que les sites basiques de l'alumine. La calcination du catalyseur au-delà de 800 °C est un facteur limitant de l'activité. Le rendement décroît considérablement au-delà du temps optimal. Respectivement 50,18 % et 39, 16 % de rendements enregistrés lors du 2<sup>ème</sup> et du 3<sup>ème</sup> cycle traduisent la faible réutilisabilité dudit catalyseur.

Le présent travail sur l'activité catalytique de l'hydroxyde de potassium et l'alumine ne saurait être complet, car les résultats obtenus sont sensiblement différents de ceux obtenus par ATTA. Afin de mieux comprendre le mécanisme de réaction des catalyseurs développés à partir de la latérite, le laboratoire devrait poursuivre les travaux entamés dans ce présent manuscrit ; c'est-à-dire étudier l'effet catalytique des deux autres constituants majeurs de la latérite que sont l'oxyde de fer et le silicium.

L'étude environnementale a démontré que l'utilisation du bioéthanol auraient moins d'impact sur le réchauffement climatique comparativement à l'utilisation du méthanol produit à partir des énergies fossiles.

L'étude environnementale réalisée dans ce travail n'est qu'une ébauche. Afin de parfaire ce présent travail, des travaux d'approfondissement devraient se poursuivre.

En premier lieu, il s'agirait de revoir le calcul du rendement en esters éthyliques avec la GC/MS pour comparer les deux techniques afin de tirer des résultats concluants. Ensuite, lors de la réutilisation, une forte décroissance est enregistrée pendant les deux derniers cycles. Il serait pertinent d'identifier les causes et les plausibles solutions.

Des analyses complémentaires plus poussées telles que la diffraction aux rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage équipée d'un détecteur de rayon X dispersion d'énergie (MEB-EDS) et l'adsorption au CO<sub>2</sub> suivie par la spectroscopie infrarouge à transformée de

Fourier (FTIR-CO<sub>2</sub>) permettrait d'expliquer le mécanisme de la catalyse et les phénomènes de désactivation du catalyseur utilisé dans cette étude.

## Bibliographie

- Agarwal, Madhu, Garima Chauhan, S. P. Chaurasia, et Kailash Singh. 2012. « Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production ». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (1): 89-94.
- Allen, Cecil AW, K. C. Watts, R. G. Ackman, et M. J. Pegg. 1999. « Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition ». *Fuel* 78 (11): 1319-26.
- Alonso, D. Martín, R. Mariscal, R. Moreno-Tost, MD Zafra Poves, et M. Lopez Granados. 2007. « Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts ». *Catalysis Communications* 8 (12): 2074-80.
- Argyle, Morris D., et Calvin H. Bartholomew. 2015. « Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review ». *Catalysts* 5 (1): 145-269.
- Borges, Markus E., et L. Díaz. 2012. « Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (5): 2839-49.
- Costa Evangelista, João Paulo da, Amanda Duarte Gondim, Luiz Di Souza, et Antonio Souza Araujo. 2016. « Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: a review ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 59: 887-94.
- Delmon, Bernard. 1969. *Introduction à la cinétique hétérogène*. Editions Technip.
- Di Serio, M., M. Cozzolino, M. Giordano, R. Tesser, P. Patrono, et E. Santacesaria. 2007. « From homogeneous to heterogeneous catalysts in biodiesel production ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (20): 6379-84.
- Esteban, Bernat, Jordi-Roger Riba, Grau Baquero, Antoni Rius, et Rita Puig. 2012. « Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils ». *Biomass and bioenergy* 42: 164-71.
- Evangelista, João PC, Thiago Chellappa, Ana CF Coriolano, Valter J. Fernandes Jr, Luiz D. Souza, et Antonio S. Araujo. 2012. « Synthesis of alumina impregnated with potassium iodide catalyst for biodiesel production from rice bran oil ». *Fuel Processing Technology* 104: 90-95.
- Gamborg, Christian, K. Millar, O. Shortall, et Peter Sandøe. 2012. « Bioenergy and land use: framing the ethical debate ». *Journal of agricultural and environmental ethics* 25 (6): 909-25.
- Gomes, João F., J. F. Puna, J. Carlos Bordado, et M. Joana N. Correia. 2008. « Development of heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides ». *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 95 (2): 273-79.
- Helwani, Z., M. R. Othman, N. Aziz, J. Kim, et W. J. N. Fernando. 2009. « Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: a review ». *Applied Catalysis A: General* 363 (1-2): 1-10.
- Huang, Chao, Min-hua Zong, Hong Wu, et Qiu-ping Liu. 2009. « Microbial oil production from rice straw hydrolysate by *Trichosporon fermentans* ». *Bioresource Technology* 100 (19): 4535-38.

- İlgen, Oğuzhan, et Ayşe Nilgün Akin. 2009. « Development of alumina supported alkaline catalysts used for biodiesel production ». *Turkish journal of chemistry* 33 (2): 281-87.
- Kenda, Eric Serge, Kokouvi Edem N'Tsoukpoe, Igor WK Ouédraogo, Yézouma Coulibaly, Xavier Py, et Fabrice Marie Armel W. Ouédraogo. 2017. « Jatropha curcas crude oil as heat transfer fluid or thermal energy storage material for concentrating solar power plants ». *Energy for Sustainable Development* 40: 59-67.
- Kim, Hak Ju, Bo Seung Kang, Min Ju Kim, Deog Keun Kim, Jin Suck Lee, et Kwan Young Lee. 2004. « Development of heterogeneous catalyst system for esterification of free fatty acid contained in used vegetable oil ». *Studies in Surface Science and Catalysis* 153: 201-4.
- Kiss, Ferenc E., Radoslav D. Micic, Milan D. Tomić, Emilija B. Nikolić-Djorić, et Mirko Đ Simikić. 2014. « Supercritical transesterification: impact of different types of alcohol on biodiesel yield and LCA results ». *The Journal of Supercritical Fluids* 86: 23-32.
- Lam, Man Kee, Keat Teong Lee, et Abdul Rahman Mohamed. 2010. « Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review ». *Biotechnology advances* 28 (4): 500-518.
- Lee, Dae-Won, Young-Moo Park, et Kwan-Young Lee. 2009. « Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis ». *Catalysis surveys from Asia* 13 (2): 63-77.
- Lingfeng, Cui, Xiao Guomin, Xu Bo, et Teng Guangyuan. 2007a. « Transesterification of cottonseed oil to biodiesel by using heterogeneous solid basic catalysts ». *Energy & fuels* 21 (6): 3740-43.
- . 2007b. « Transesterification of cottonseed oil to biodiesel by using heterogeneous solid basic catalysts ». *Energy & fuels* 21 (6): 3740-43.
- Lukić, I., Jugoslav Krstić, D. Jovanović, et Dejan Skala. 2009. « Alumina/silica supported K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil ». *Bioresource technology* 100 (20): 4690-96.
- Naik, Satya Narayan, Vaibhav V. Goud, Prasant K. Rout, et Ajay K. Dalai. 2010. « Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review ». *Renewable and sustainable energy reviews* 14 (2): 578-97.
- Nanaki, Evanthia A., et Christopher J. Koroneos. 2012. « Comparative LCA of the use of biodiesel, diesel and gasoline for transportation ». *Journal of Cleaner Production* 20 (1): 14-19.
- Narwal, Sunil Kumar, et Reena Gupta. 2013. « Biodiesel production by transesterification using immobilized lipase ». *Biotechnology letters* 35 (4): 479-90.
- Noiroj, Krisada, Pisitpong Intarapong, Apanee Luengnaruemitchai, et Samai Jai-In. 2009. « A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil ». *Renewable energy* 34 (4): 1145-50.
- Okazaki, Yea, M. Furuno, T. Kasukawa, J. Adachi, H. Bono, Shinji Kondo, I. Nikaido, N. Osato, Rintaro Saito, et H. Suzuki. 2002. « Analysis of the mouse transcriptome based on functional annotation of 60,770 full-length cDNAs ». *Nature* 420 (6915): 563-73.
- Redaoui, D., F. Sahnoune, M. Heraiz, et A. Raghdi. 2017. « Mechanism and kinetic parameters of the thermal decomposition of gibbsite Al (OH)<sub>3</sub> by thermogravimetric analysis ». *Acta Phys. Pol. Ser. A* 131: 562-65.
- Richard, Romain. 2011. « Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs: transposition du batch au continu ».
- Samart, Chanatip, Chaiyan Chaiya, et Prasert Reubroycharoen. 2010. « Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst ».

- Energy Conversion and Management* 51 (7): 1428-31.
- Sangaletti-Gerhard, Naiane, Mara Cea, Vicky Risco, et Rodrigo Navia. 2015. « In situ biodiesel production from greasy sewage sludge using acid and enzymatic catalysts ». *Bioresource technology* 179: 63-70.
- Santoso, Aman, U. Urfa Zakiyya, et A. Tiara Nur. 2019. « Methyl Ester Synthesis of Crude Palm Oil Off Grade Using the K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst and Its Potential as Biodiesel ». In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 515:012042. IOP Publishing.
- Singh, Anoop, Stig Irving Olsen, et Poonam Singh Nigam. 2011. « A viable technology to generate third-generation biofuel ». *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86 (11): 1349-53.
- Stamenković, Olivera S., Ana V. Veličković, et Vlada B. Veljković. 2011. « The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives ». *Fuel* 90 (11): 3141-55.
- Touzain, Ph, F. Brisse, et M. Caillet. 1970. « Systèmes métaux alcalins–oxygène. 3ème Partie. Polymorphisme du monoxyde de potassium K<sub>2</sub>O ». *Canadian Journal of Chemistry* 48 (21): 3358-61.
- Tsiropoulos, Ioannis, André PC Faaij, Joaquim EA Seabra, Lars Lundquist, Urs Schenker, JeanFrançois Briois, et Martin K. Patel. 2014. « Life cycle assessment of sugarcane ethanol production in India in comparison to Brazil ». *The International Journal of Life Cycle Assessment* 19 (5): 1049-67.
- Xiaoming, Huang, Xie Wenlei, et Peng Hong. 2005. « REVIEW OF PRESENT SITUATION AND DEVELOPMENT OF BIODIESEL [J] ». *Speciality Petrochemicals* 1.
- Xie, Wenlei, Hong Peng, et Ligong Chen. 2006. « Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst ». *Applied Catalysis A: General* 300 (1): 67–74.
- Xiong, Wei, Xiufeng Li, Jinyi Xiang, et Qingyu Wu. 2008. « High-density fermentation of microalga *Chlorella protothecoides* in bioreactor for microbio-diesel production ». *Applied microbiology and biotechnology* 78 (1): 29-36.

## **Annexes**

<b>Annexe 1: Appareils utilisés pour les manipulations .....</b>	<b>42</b>
<b>Annexe 2 : Traitement d'images avec le logiciel image J .....</b>	<b>43</b>
<b>Annexe 3: Quantification des esters éthyliques .....</b>	<b>44</b>
<b>Annexe 4: Etude environnementale .....</b>	<b>46</b>
<b>Annexe 5 : Les incertitudes liés aux verreries et aux appareils .....</b>	<b>47</b>

## Annexe 1: Appareils utilisés pour les manipulations



1. Four automatique



2. Plaque chauffante équipée  
d'agitateur magnétique

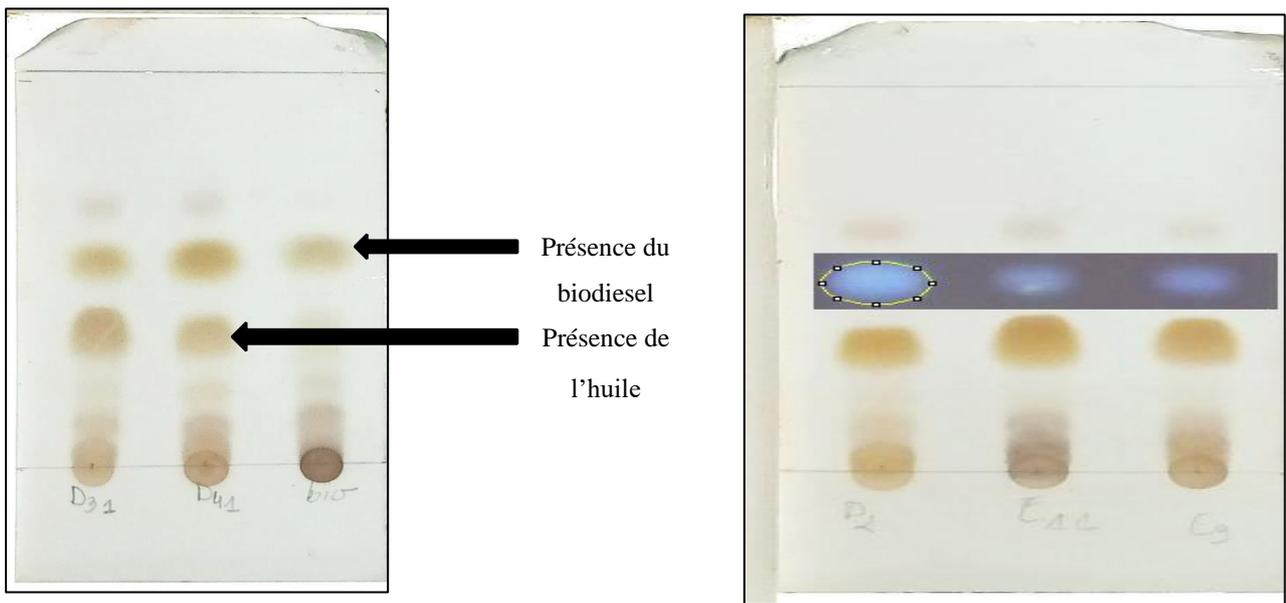


3. Etuve HERAEUS



4. Viscosimètre

## Annexe 2 : Traitement d'images avec le logiciel image J



1. Image d'une plaque après CCM
2. détermination de la surface avec le logiciel image J

	Area	Mean	Min	Max
1	19092	145.790	125	169

3. Exemple d'une surface obtenue en pixels

## Annexe 3: Quantification des esters éthyliques

## 1. Résultats de l'étalonnage

Les solutions	Concentrations (mg/L)	Surface (Pixels)
SM	85,26	41012
1/2	42,63	31992
1/4	21,31	21924
1/8	10,66	14924
1/16	5,33	12452
1/32	2,66	10440
1/64	1,33	8440
1/128	0,66	6440
1/256	0,33	4440

## 2. Rendements en esters éthyliques

Symboles	Surfaces (pixels)	Concentration (g/mol)	Rendement (%)
E8	5736	9,714	26,73
E18	4780	8,28	17,95
C3	3260	6	13,01
E16	19920	30,99	7,534
D4	26098	40,257	87,306
C1	9170	14,86	32,22
E19	4637	8,06	17,47
E20'	11844	18,8771	41
E20	4332	7,608	16,50
E21	4072	7,218	15,65
E13	18964	29,55	8,39
E15	3944	7,026	15,23

D2	12000	33,804	20
E11	13916	21,984	47,677
E9	14936	23,514	50,99
D5	5512	9,378	20,33
E14	8676	14,124	30,63
D3	28928	44,502	96,51
E12	7476	12,324	21,08
E22'	5976	10,075	21,85
E17	15138	23,817	51,65
D1	9730	15,705	34,06
<b>Biodiesel</b>	<b>30000</b>	<b>46,11</b>	<b>100</b>
D31	15836	24,86	53,91
D41	24748	38,23	82,91
D32	14224	21,34	46,28
D42	23256	36	78,07
D31	27564	42,45	92,06
D3'	28600	44,01	95,44
D3''	14688	23,14	50,18
D3'''	11300	18,06	39,16

#### Annexe 4: Etude environnementale

##### 3. Pollution liée au scénario 1

Étapes	Paramètres	Quantité	Changement climatique (kg CO <sub>2</sub> -eq)	Émissions de gaz à effet de serre 50000t (kg CO <sub>2</sub> eq)	Émissions de gaz à effet de serre 1t (kg CO <sub>2</sub> eq)
Extraction et transformation du charbon	Consommation énergétique (kWh)	36,61	4,99E-01	913500	<b>18,27</b>
	Méthane	3,42	25	4 275 000	<b>85,5</b>
Production du méthanol	Consommation énergétique (kWh)	192,28	4,99E-01	4 797 500	<b>95,95</b>
Transport maritime	Cargo de marchandise (t*km)	50 000t* 4598 km	0,0464	10 667 000	<b>213,34</b>
Transport terrestre	Camion >28t (t*km)	40t*1026,3 km	0,137	274 000	<b>5,48</b>

#### 4. Pollution liée au scénario 2

Étapes	Paramètres	Quantité	Changement climatique (kg CO <sub>2</sub> -eq)	Émissions de gaz à effet de serre totale (kg CO <sub>2</sub> -eq)
Culture de la canne à sucre	Consommation énergétique essence(l)	212	0,0886	18,78
	Engrais (t)	12,03	1,54	18,53
	Pesticides (kg)	46,26	0,01	0,46

Broyage	Consommation énergétique essence (l)	107,94	0,0886	12
Distillation	Consommation énergétique (kWh)	13,29	0,0886	150

### Annexe 5 : Les incertitudes liés aux verreries et aux appareils

Libellé	Incertitudes
Eprouvette 100 mL	$\pm 0,5$ mL
Eprouvette 25 mL	$\pm 1$ cm <sup>3</sup>
Fiole 250 mL	$\pm 0,15$ mL
Fiole 50 mL	$\pm 0,06$ mL
Pipette 2 mL	$\pm 0,01$ mL
Balance analytique US-015	$\pm 0,0001$ g