



The 1st International Conference on Local Resource Exploitation

www.lorexp.org / info@lorexp.org
REF: LOREXP_2021_A1106 Pages: 1057–1218–1063



Catalyseur basique d'oxyde de potassium supporté par la latérite pour la production de biodiesel par transestérification des huiles végétales

Emma B. Happi Tchoussa^{1,*} et Igor W.K. Ouédraogo¹

¹ Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE) -Rue de la science-01BP594 Ouagadougou, Burkina

* Auteur Correspondant : emmabricehappi@yahoo.fr

RÉSUMÉ :

Ces dernières années, d'importantes activités de recherche ont été consacrées à l'identification de catalyseurs solides pouvant être utilisés pour améliorer les rendements tout en réduisant le coût de production du biodiesel. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la latérite qui n'a jamais fait l'objet de travaux de recherche en transestérification. L'objectif de ce travail de recherche est d'élaborer des catalyseurs d'oxydes mixtes à partir de la latérite associée à l'hydroxyde de potassium, identifiés comme des phases particulièrement actives en vue de transestérifier les huiles végétales. L'activité et la nature de la phase active des catalyseurs KOH/Latérite dépendent fortement de la température de calcination, du ratio d'imprégnation KOH/Latérite et de la composition de la latérite. Les analyses thermogravimétriques des catalyseurs KOH imprégnés au ratio 1 :1 révèlent une perte de masse aux températures de calcination inférieures à 800 °C. A ces températures de calcination, une forte activité catalytique est observable (jusqu'à 90 %). Les catalyseurs KOH/Latérite sont efficaces sur 3 cycles de transestérification sans traitement. Le biodiesel obtenu respecte la réglementation du point de vue de la densité, la viscosité et le nombre de cétane.

Mots-clés : Latérite, Transestérification, Biodiesel.

ABSTRACT:

In recent years, significant research has been devoted to the analysis of solid catalysts that can be used to improve results while benefiting from the cost of producing biodiesel. In this study, we are interested in laterite which has never been the subject of research in transesterification. The objective of this research work is to develop mixed oxide catalysts from laterite associated with potassium hydroxide, identified as particularly active phases for transesterifying vegetable oils. The activity and the nature of the active phase of KOH / Laterite catalysts strongly depend on the calcination temperature, the KOH / Laterite impregnation ratio and the composition of the laterite. Thermogravimetric analyzes of the KOH catalysts impregnated at the 1: 1 ratio reveal a loss in mass at calcination temperatures below 800 °C. At these calcination temperatures, a strong catalytic activity is observable (up to 90 %). KOH / Laterite catalysts are effective over 3 cycles of transesterification without treatment. Biodiesel complies with regulations in terms of density, viscosity and cetane number.

Keywords : Laterite, Transestérification, Biodiesel.

1. INTRODUCTION

La consommation énergétique mondiale est jusqu'à nos jours dépendante des énergies fossiles, qui sont elles-mêmes responsables de plusieurs problèmes environnementaux. Elles sont la principale source d'émission des gaz à effet de serre. En effet, le biodiesel est un biocarburant qui constitue une bonne alternative de production de combustibles renouvelables et biodégradables. En plus de contribuer à la réduction des gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , O_3 ...), il permet également la réduction des polluants atmosphériques (CO , SO_2 ...) (Christopher et al., 2014). Le Biodiesel est un mélange de composés d'esters d'alkyles d'acides gras à longues chaînes obtenu par transestérification d'huiles végétales à l'aide d'un alcool comme le méthanol ou l'éthanol et en présence d'un catalyseur. L'un des principaux défis dans le domaine de la transestérification est le choix du catalyseur adéquat. Les catalyseurs homogènes bien qu'ayant une bonne activité en transestérification, sont de moins en moins utilisés car présentent des inconvénients tels que des réactions indésirables, à l'exemple de la saponification ainsi que des difficultés de séparation du catalyseur par lavage du biodiesel qui génère des effluents hautement acides ou alcalins (Chavalparit et Ongwandee, 2009). Dans l'optique de pallier à ces problèmes, plusieurs chercheurs se sont tournés vers les catalyseurs hétérogènes. Cependant ces catalyseurs s'avèrent être coûteux et parfois on a un mécanisme de catalyse double (homogène et hétérogène). C'est dans ce sillage que s'inscrivent nos travaux de recherche qui ont pour but d'élaborer des catalyseurs d'oxydes mixtes à partir de la latérite dopée au KOH en vue de transestérifier les huiles végétales en biodiesel. En effet la latérite est un sol rouge vif ou rouge-brun de composition variable, très riche en oxyde de fer, alumine et en silice, formée sous climat tropical. Elle a pour avantages d'être disponible en Afrique, d'être peu soluble (propriété essentielle en termes d'hétérogénéité), d'être un mélange de trois principaux constituants qui pourraient générer plusieurs phases et conférer une activité plus efficace et plus résistante à la désactivation, et enfin d'être non toxique à la vue de sa composition chimique. La latérite a fait l'objet de plusieurs études dans d'autres domaines de catalyse tel que la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton (Kpinsoton et al., 2018) mais n'a jamais fait l'objet d'étude en transestérification. Il s'agira plus spécifiquement pour nous dans cette étude de faire une analyse thermogravimétrique de notre échantillon de latérite brut et de notre échantillon imprégné au KOH, ensuite de tester le catalyseur latéritique dans plusieurs conditions, ainsi que son potentiel de réutilisation, enfin de caractériser le biocarburant obtenu.

2. METHODOLOGIE

2.1. Matériel

L'huile de tournesol utilisée pour la réaction est une huile commerciale obtenue auprès d'un fournisseur local. L'éthanol absolu (99.99 %) a été obtenu de CARLO ERBA ; l'hydroxyde de potassium (85 %) a été obtenu de NORMAPUR ; l'hexane, l'heptadecanoate d'éthyle ont été obtenus de SIGMA-ALDRICH. L'échantillon de latérite a été prélevé dans la carrière latéritique de KOSSODO au BURKINA FASO et sa composition massique en oxyde métallique est la suivante : $\text{Fe}_2\text{O}_3=24,5\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3=26,92\%$; $\text{SiO}_2=30,6\%$.

2.2. Préparation du catalyseur

La latérite est broyée dans du mortier en porcelaine et tamisée par un tamis de 400 microns de maille jusqu'à l'obtention totale des passants (100 % de passants). Environ 100 g de la latérite est pulvérisé et mélangé dans 1 litre d'eau distillée ensuite celle-ci est agitée à 300 trs/min pendant 3 heures. Après filtration, le substrat est séché à 105 °C pendant 24 heures et stocké au dessiccateur. L'imprégnation s'effectue en faisant varier le ratio massique du KOH (0/1, 0,25/1, 0,50/1, 0,75/1 et 1/1) dissout dans l'eau distillée par rapport à la masse prélevée de latérite. La solution est agitée pendant 2 heures à l'aide d'un agitateur. Enfin, le mélange est ensuite porté à l'étuve à une température de 105 °C pendant 24 heures, jusqu'à évaporation totale de l'eau. Le catalyseur est obtenu par calcination de la latérite imprégnée à différentes températures dans un four à moufle préalablement chauffé.

2.3. Transestérification de l'huile en biodiesel et caractérisation du biodiesel

Dans un ballon de 50 mL, est introduit de l'huile de tournesol, de l'éthanol (au ratio 9 :1) et 6 % de catalyseur. Un barreau aimanté est introduit pour assurer l'agitation du milieu réactionnel à 300 trs/min. Le ballon est chauffé à reflux dans un bain

d'huile à 70 °C et la température du réfrigérant est maintenue à 20 °C à l'aide d'un refroidisseur Minichiller. Après 30 min de réaction, l'excès d'alcool du milieu réactionnel est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif R-215. Le produit de réaction est laissé au repos dans une ampoule à décanter jusqu'à séparation du biodiesel du glycérol. La phase supérieure est séparée et les esters éthyliques sont quantifiés par la méthode de chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme. La méthode de quantification des esters utilisée est celle de la norme NF EN 14103.

Pour évaluer le potentiel de réutilisation du catalyseur, après chaque cycle de transestérification, les produits de la réaction sont vidés et de nouveaux réactifs sont introduits dans le milieu réactionnel.

2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermobalance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte : Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène). Son objectif est de caractériser les matériaux par mesure directe de leur variation de masse dans le thermogramme qui correspond à la dégradation du matériau et donc à la libération de gaz. L'échantillon à analyser est placé dans le creuset à échantillon. Pour notre analyse le gaz utilisé est l'azote, la vitesse de chauffe est de 10 °C/min, la plage de température est de 25 °C à 1000 °C et la marque de l'appareil est SETSYS-1750 CSEVOL.

2.5. Propriétés physico-chimiques du biodiesel

Dans l'optique de mesurer la viscosité de notre biodiesel à 40°C, il s'agit pour nous de mesurer la vitesse d'écoulement du fluide dans un tube capillaire d'un viscosimètre de marque FUNGILAB. Puis le temps moyen d'écoulement est déterminé. La méthode utilisée est la méthode de la norme ISO3104/ASTM D 445.

La densité a été mesurée à 15°C en utilisant un densimètre de marque DMA 35. La méthode utilisée est la méthode de la norme ASTM D4052-18a.

L'Indice de cétane a été déterminé selon la description faite par l'UICPA en 1979 (UICPA, 1979). L'indice de cétane (Ic) est déterminé en utilisant l'équation (1)

$$Ic = 46,3 + (5458 / Is) - (0,225 * Ii) \quad (1)$$

Où Is = valeur de saponification et Ii = indice d'iode. L'Is et l'Ii ont été déterminés par la méthode titrimétrie.

3. RÉSULTATS

3.1. Influence des paramètres de préparation du catalyseur sur le rendement en esters

Les influences de la température de calcination et du ratio KOH/Latérite sur le rendement de la réaction de transestérification de l'huile végétale de tournesol en esters éthyliques ont été étudiées. La Figure 1 présente les rendements obtenus à différents ratios KOH/Latérite (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 800 °C, au-delà de laquelle le rendement diminue. Une autre des raisons de la baisse de l'activité catalytique serait l'agglomération et le frittage des particules du catalyseur sous l'effet de la température. L'agglomération et le frittage des particules à la surface du catalyseur entraîneraient 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 2 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, il n'y a pas de formation d'ester éthylique lorsque le ratio KOH/Latérite est nul, alors que plus de 90 % est obtenu au ratio 1/1. L'absence d'activité catalytique de la latérite au ratio 0/1 serait due au fait que les sites basiques de la latérite seule seraient faibles. La variation du rendement en esters éthyliques

est peu significatif (de l'ordre 50 %) aux ratios KOH/Latérite 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 KOH/Latérite inférieurs à 0,75/1, les sites actifs dans le catalyseur sont noyés par la latérite, d'où la faible variation de l'activité catalytique. Cependant, une augmentation significative du rendement (> à 90 %) a été observée avec le catalyseur KOH/Latérite 1/1 calciné à 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 de surface et les liaisons métal-oxygène M-O. Selon Lewis, la basicité d'un oxyde $MxOy$ est associée au pouvoir électron-donneur de l'ion oxyde 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), Fe (1,83), et Si (1,9)) il apparaît que l'ion oxyde O^{2-} généré par la phase K_2O est plus basique que celui de la latérite. Il est probable que lorsque le potassium se dépose à la surface du catalyseur, une partie des sites basiques Al-O, Fe-O et Si-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 des phases $KAlO_2$, $KFeO_2$, K_2SiO_3 contribueraient à renforcer le nombre de sites basiques forts et ainsi améliorer l'activité catalytique du catalyseur.

Le potentiel de réutilisation du catalyseur a été étudié. Après 3 cycles de réactions et sans traitement du catalyseur, on a un rendement de 77 %. Ce rendement nous montre qu'il s'agit d'un procédé hétérogène de transestérification, cependant, la perte en activité (13 %) est due à la perte en masse du catalyseur après chaque cycle de réaction.

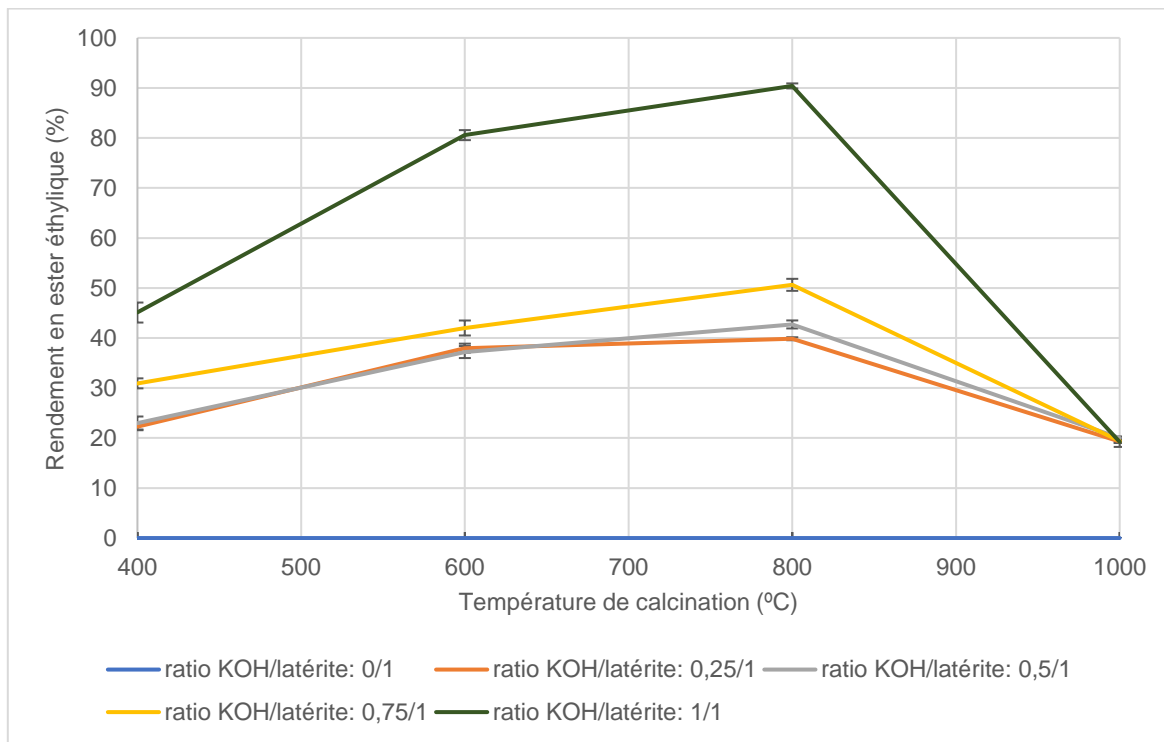


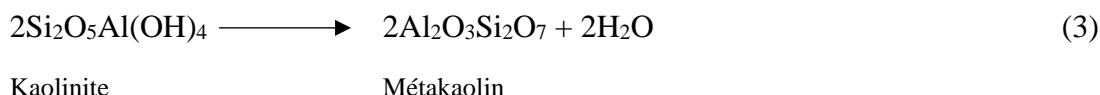
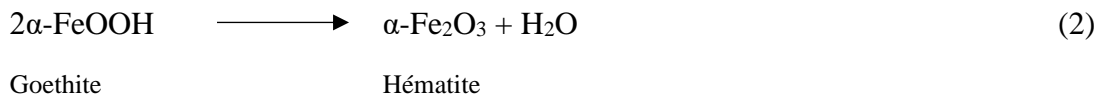
Figure 1. Influence de la température de calcination à différents ratios d'imprégnation sur le rendement en ester éthylique du catalyseur KOH/Latérite.

3.2. Analyse thermogravimétrique de la latérite, du KOH et du catalyseur latéritique

La figure 2 nous présente les résultats de l'analyse thermogravimétrique de la latérite, du KOH et du mélange KOH/Latérite au ratio massique 1 :1. La courbe dTG de la latérite montre trois principaux pics. Le premier pic est entre 60 et 120 °C et est causé par l'élimination de l'eau libre. Le pic autour de la température 300 °C est probablement lié à la déshydroxylation de la goéthite en hématite. Xu et al. (2013) ; Guo et al. (2009) et Chen et al. (2015) ont également rapporté dans leurs travaux sur des carrières de latérite que, le pic représentant la transformation de la goéthite en hématite se situait respectivement à 305 °C, 313 °C et 350 °C sur les courbes d'ATG/ (Chen et al.,2015 ; Xu et al., 2013 ; Guo et al., 2009). La température de déshydroxylation thermique

de la goéthite varie entre 140 à 500 °C et est fonction de la nature du matériau (Ma et al., 2013). Aussi, la température de déshydroxylation pour la goéthite fine et faiblement cristalline est généralement inférieure à celle de la goéthite grossière et hautement cristalline (Swamy et al., 2003). Ainsi, la température d'apparition du pic à 300 °C impliquerait que la cristallinité et la taille des particules de cette latérite de KOSSODO sont moyennes.

Au cours du traitement thermique, la dTG a affiché un troisième pic entre 400 et 590 °C qui peut être attribué à la déshydroxylation de la kaolinite avec formation du métakaolin.



La courbe dTG du 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 (3). La deuxième zone située à 380 °C correspondrait à la décomposition du KOH en oxyde de potassium (4). Au-delà de 600 °C, la perte de masse enregistrée est attribuable à la vaporisation du potassium formé (Touzain et al., 1970).



La différence du comportement thermique de KOH/Latérite comparativement à KOH et Latérite seuls révèle une forte interaction entre les deux composés dans le mélange KOH/Latérite. Après imprégnation, les températures de décomposition sont déplacées vers des températures plus basses. On pourrait tirer la conclusion que les oxydes sont formés plus tôt.

La courbe dTG du catalyseur KOH/latérite présente plusieurs pics. Entre 0 °C et 100 °C on a le pic de déshydratation de la latérite et du KOH; entre 100 °C et 800 °C on a des pics probablement assimilables aux phases K₂O, KFeO₂, K₂SiO₃ et KAlO₂; ces phases seraient responsables de la transestérification des huiles végétales en ester c'est pourquoi le rendement en ester augmente en fonction de la température de calcination.

Sur la courbe dTG du catalyseur KOH/latérite, on observe la formation d'une dernière phase après 800 °C, ce qui serait donc à l'origine de la désactivation du dit catalyseur. C'est pourquoi le catalyseur calciné à 1000 °C a une faible activité catalytique (de l'ordre de 20 %)

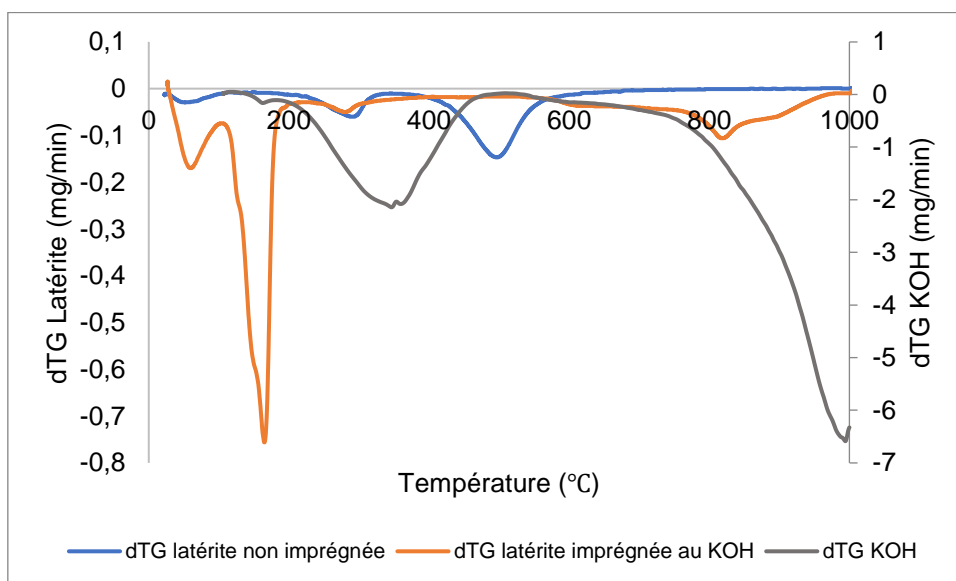


Figure 2. Analyse thermogravimétrique de la latérite, du KOH et du mélange KOH/Latérite au ratio massique 1 : 1.

3.3. Propriétés physico-chimiques du biodiesel

La connaissance de la viscosité et de la densité 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 et de la densité des huiles végétales. On remarque une baisse considérable de la viscosité lors de la transestérification. Elle est passée de 45,80 mm².s⁻¹ à 5,46 mm².s⁻¹ soit 40 fois moins que la viscosité de l'huile de tournesol.

Il ressort du Tableau 1 que la viscosité du biodiesel à 40 °C est de 5,46 mm².s⁻¹. Cette dernière respecte le seuil fixé par la norme américaine. Cependant, elle est légèrement supérieure à la norme européenne, ce qui est probablement due au fait que la transestérification n'est pas complète (90 %), en effet les 10 % de triglycérides présents dans le biodiesel contribuerait à augmenter la viscosité. La densité à 15 °C est de 0,90 ce qui respecte les normes Chinoises, Européenne et Américaine.

Le nombre de cétane est l'une des caractéristiques les plus importantes d'un gazole. Il exprime globalement la capacité d'un combustible diesel à s'enflammer dans la chambre de combustion d'un moteur diesel. Il a quelques impacts directs sur l'habileté de démarrer en période de fraîcheur. Le nombre de cétane représente la quantité de chaleur cédée par le combustible par unité de masse. Le nombre de cétane de notre biodiesel respecte les différentes normes et a une valeur supérieure à celui du gazole.

Tableau 1 : Comparaison des propriétés du biodiesel obtenu et des normes du biodiesel en Chine, en Europe et aux États-Unis.

Propriétés	Biodiesel	Gazole	Chine GB/T 20828-2007	USA ASTM D 6751-03	Europe EN 14214
Viscosité (mm ² .s ⁻¹) à 40 °C	5,46	7	-	1,9 - 6	3,5 - 5
Densité (Kg. L ⁻¹) à 15 °C	0,90	0,83 - 0,86	0,82-0,90	0,82 - 0,90	0,86 - 0,90
Nombre de Cétane	51,63	45 - 52	≥ 49	≥ 47	> 51

4. CONCLUSION

Le catalyseur KOH/Latérite s'est avéré être un catalyseur efficace pour la transestérification d'huile de tournesol car, à un taux de 6,0 % en masse, ce catalyseur a produit un rendement d'environ 90 % après 60 min de réaction. Ce travail répond non seulement au problème de pollution par les énergies fossiles, mais également au problème de valorisation de la latérite.

5. DÉCLARATION DES CONFLITS D'INTÉRÊT

Les auteurs déclarent qu'il n'y a pas de conflits d'intérêts.

6. RÉFÉRENCES

- Chavalparit O., and Ongwandee M., 2009. Optimizing Electrocoagulation Process for the Treatment of Biodiesel Wastewater Using Response Surface Methodology. *Journal of Environmental Sciences*, **21**(11), 1491–1496.
- Chen G.-J., Hwang W.-S., Liu, S.-H., and Shiao, J.-S., 2015. The Effect of Bio-Coal on the Carbothermic Reduction of Laterite Ores. *Mater. Trans.*, **56**(4), 550–555.
- Christopher L.P., Hemanathan Kumar, and Zambare, V. P., 2014. Enzymatic Biodiesel: Challenges and Opportunities. *Applied Energy*, **119**, 497–520.
- Esteban B., Riba J.-R., Baquero G., Rius A., and Puig R., 2012. Temperature Dependence of Density and Viscosity of Vegetable Oils. *Biomass and Bioenergy*, **42**, 164–171.

- Guo X., Li D., Park K.-H., Tian Q., and Wu Z., 2009. Leaching Behavior of Metals from a Limonitic Nickel Laterite Using a Sulfation–Roasting–Leaching Process. *Hydrometallurgy*, **99**(3–4), 144–150.
- Kpinsoton G.M.R., Karoui H., Richardson Y., Koffi B.N.S., Yacouba H., Motuzas J., Drobek M., and Lawane Gana, A., 2018. New Insight into the Microstructure of Natural Calcined Laterites and Their Performance as Heterogeneous Fenton Catalyst for Methylene Blue Degradation. *Reac Kinet Mech Cat.* **124**(2), 931–956.
- Ma B., Wang C., Yang W., Chen Y., and Yang B., 2013. Comprehensive Utilization of Philippine Laterite Ore, Part 1: Design of Technical Route and Classification of the Initial Ore Based on Mineralogical Analysis. *International Journal of Mineral Processing*, **124**, 42–49.
- Swamy Y.V., Kar B.B., and Mohanty J. K., 2003. Physico-Chemical Characterization and Sulphatization Roasting of Low-Grade Nickeliferous Laterites. *Hydrometallurgy*, **69**(1–3), 89–98.
- Touzain P., Brisse F., and Caillet M., 1970. Systèmes métaux alcalins–oxygène. 3ème Partie. Polymorphisme du monoxyde de potassium K₂O. *Canadian Journal of Chemistry*, **48**, 3358–3361.
- UICPA, 1979. Méthodes d’analyses des Matières Grasses et Dérivés, 6 Ed., Lavoisier TEC et Doc, Paris (France).
- Xu Y.L., Chen S., Gui S. Q., Bian Y.Y., Ding W.Z. and Tan D.S., 2013. The Study on the Mineral Phase Transformations and Thermodynamics of Laterite Ores Calcination. *Advanced Materials Research*, **813**, 250–254.