

Simulation à l'aide de PRO-II de la pyrolyse des huiles de palme et de coprah sur unité pilote à la Société Ivoirienne de Raffinage (SIR)

Abollé Abollé^{1,*}, Kouassi Konan Edmond¹, Konan Kouakou Eric², Henri Planche³

¹Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu (LTPCM), UFR-SFA, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire

²Université PELEFORO GON COULIBALY, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire

³Unité de Chimie et Procédés de l'École Nationale Supérieure des Techniques Avancées, 32 boulevard Victor, 75739 Paris Cedex 15, France

Reçu : 29 Octobre 2024 / Reçu sous sa forme révisée : 12 Décembre 2024 / Accepté : 20 Décembre 2024

Résumé :

Les surproductions en huiles végétales concernent environ 10% de la production. A cela, s'ajoutent les huiles déclassées en raison de leur taux d'acidité élevé (> 6%). Ainsi, ce travail a consisté en des essais de simulations à l'aide de PRO-II de la pyrolyse de ces huiles végétales à utiliser comme carburant dans les moteurs thermiques existants. Selon les résultats obtenus, la coupe bio-essence est soutirée entre 40 °C et 216 °C, et 40 °C et 180 °C respectivement pour l'huile de palme et pour l'huile de coprah ; alors que la coupe biodiesel est soutirée entre 216 °C et 263 °C, et entre 180°C et 196°C, dans le même ordre. Pour ces deux types de coupe, les masses molaires moyennes se rapprochent du carburant issu du pétrole. La coupe palme-diesel présente des pics plus prononcés en n-pentadécane (49,87%), alors qu'avec l'huile de coprah-diesel, le chromatogramme présente un pic plus prononcé pour le n-undécane avec un taux de 62,07%. Cette répartition des pourcentages pondéraux est inhérente à chaque huile, et montre que le biodiesel obtenu avec le coprah est plus léger que celui obtenu avec l'huile de palme, même si dans l'ensemble, ils se rapprochent tous deux du kérosène. De plus, la densité du résidu de distillation de l'huile de palme, est proche de celle de son gazole. En somme, la simulation a permis d'avoir des coupes proches des carburants conventionnels et pourrait de fait, être un outil déterminant pour une ébauche à la mise en œuvre efficiente d'une unité pilote.

Mots-clés : Huile de palme ; Huile de coprah ; Biocarburants ; Simulation ; Pyrolyse.

*Auteur correspondant:

Adresse e-mail : abolle_g@hotmail.com (A. Abollé)

<https://doi.org/10.70974/mat08224042>

Abstract:

Overproduction of vegetable oils accounts for around 10% of production. In addition, there are oils that have been downgraded because of their high acidity level ($> 6\%$). This work consisted of simulation tests using PRO-II on the pyrolysis of these vegetable oils for use as fuel in existing combustion engines. According to the results obtained, the bio-gasoline cut is extracted between $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $216\text{ }^{\circ}\text{C}$, and $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively for palm and copra; whereas the biodiesel cut is extracted between $216\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $263\text{ }^{\circ}\text{C}$, and between $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $196\text{ }^{\circ}\text{C}$, in the same order. For these two types of cut, the average molar weights are close to those of petroleum-based fuel. The palm-diesel cut shows more pronounced peaks in n-pentadecane (49.87%), while with copra-diesel oil, the chromatogram shows a more pronounced peak for n-undecane at 62.07%. This distribution of weight percentages is inherent to each oil, and shows that the biodiesel obtained with copra is lighter than that obtained with palm oil, even though overall they are both close to paraffin. In addition, the density of the distillation residue from palm oil is close to that of its diesel. In short, the simulation produced cuts close to those of conventional fuels, and could therefore be a decisive tool for the efficient implementation of a pilot unit.

Keywords: Palm oil; Copra oil; Biofuels; Simulation; Pyrolysis.

1 Introduction

Les difficultés d'approvisionnement en carburant et les coûts élevés du pétrole engendrent une pénurie de devise dans les pays en développement. De plus, le carburant fossile n'est pas écologique, car elle contribue grandement au réchauffement climatique par la production de gaz à effet de serre. Toutes ces préoccupations provoquent dans le monde entier un vif intérêt pour les recherches de l'utilisation de la biomasse à des fins énergétiques [1]. L'obtention des carburants verts peut se faire à partir de deux matières premières principales. D'aucuns envisagent d'utiliser les huiles végétales et leurs dérivés, d'autres par contre portent leur choix sur les alcools, en particulier l'éthanol obtenu à partir de la fermentation et la distillation de la canne ou betterave à sucre [2]. Toutefois, parmi tous les produits de la biomasse, les huiles végétales occupent une place privilégiée en

ce sens qu'elles constituent en quelque sorte un produit "fini" [3].

Les surproductions des huiles végétales sont fréquemment constatées dans les régions culturelles tropicales [4]. Elles concernent environ 10% de la production de l'huile. A cela il faut ajouter les huiles déclassées en raison de leur basse qualité (taux d'acidité $> 6\%$) [5]. Cette marge est vendue à moins de 60% du coût normal et est utilisée pour la fabrication de savon et sert à l'éclairage dans les campagnes [6]. Face aux crises pétrolières qui pèsent sur leur balance économique, les pays en voie de développement multiplient les essais de conversions des huiles végétales en carburant de substitution du gazole [7]. Les huiles de palme et de coprah présentent en plus de leurs utilisations habituelles dans l'alimentation et dans la cosmétique, des atouts quant à leur utilisation pour la

synthèse de carburants [3]. Différents axes de transformation des huiles végétales en carburant de substitution au carburant d'origine fossile, dont la pyrolyse, conduisent à une modification de leur structure glycéridique [3].

La pyrolyse ou craquage se définit comme le procédé chimique qui brise et modifie la structure moléculaire des triglycérides et acides gras libres contenus dans les huiles lorsque celles-ci sont portées à des températures élevées, de façon à transformer ces fractions lourdes en produits légers. Il y a une importante montée en polymérisation des petites molécules et une formation de nouvelles chaînes carbonées [8]. Des liaisons carbone-carbone, carbone-hydrogène et carbone-oxygène des molécules originales sont rompues pour favoriser la formation de nouvelles molécules [8]. Une mise en œuvre à grande échelle, exposerait à des conditions sévères voire accidentelles (brulures, incendie, etc.). La simulation est une approche théorique consistant à exploiter des banques de données et des modèles déjà élaborés à partir des essais de laboratoire pour prédire les résultats d'une expérience. Elle permet en outre de faire la conception, le développement et l'optimisation. Dans le cadre de ce travail, cet outil est utilisé pour réaliser la pyrolyse d'huiles végétales brutes (à partir de leur composition en acides gras) pour prédire et caractériser leurs différentes coupes. Ainsi, l'objectif de ce travail est de faire des essais de simulation à l'aide de PRO-II de la pyrolyse des huiles de palme et de coprah à partir de leur composition chimique, sur unité pilote à la Société Ivoirienne de Raffinage (SIR). Il s'agit de manière spécifique de déterminer la composition des huiles brutes ; de réaliser la simulation de la pyrolyse de ces huiles à

l'aide du logiciel PRO-II ; et d'interpréter les résultats de la simulation.

2 Matériel et méthodes

2.1 Matériel végétal

Les huiles de palme et de coprah ont été utilisées comme matières premières. L'huile de palme a été fournie par l'huilerie d'Ehania (PALMCI Côte d'Ivoire) et l'huile de coprah est extraite du coprah légèrement torréfié à 100 °C, broyé, puis pressé à chaud. Ces huiles utilisées sont des fractions non appropriées pour l'alimentation en raison de leur acidité élevée (> 6%).

2.2 Matériel d'analyse des huiles brutes et de simulation

- La composition en acides gras des huiles a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse de type VARIAN STAR 3400CX, couplée à un spectromètre de masse de type VARIAN SATURN 4D. Le système GC-MS est équipé d'une colonne HP 5MS Agilent 19091S-433UI (30 m x 250 µm x 0,25 µm). L'injecteur de type Split/Splitless est à programmation de température avec un passeur automatique d'échantillons. L'ensemble du système est piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement des données « TurboMass ».

- PRO-II est un logiciel de simulation de génie des procédés utilisé dans le raffinage pétrolier (ex. : SIR). Il permet à partir du profil chimique de l'huile brute, obtenu par GC/MS, de fournir les différentes coupes en distillation. Dans le cas de ce travail, cette technique a été exploitée en utilisant comme entrée, la composition en acides gras de l'huile végétale brute. La plage de

température de pyrolyse est fixée sur la base de nos précédentes études [9]. Le logiciel livre en sortie : la masse, la température, la pression, le débit massique, la capacité calorifique, la masse molaire des différentes coupes, etc.
Le système thermodynamique utilisé est donné en annexe A.

2.3 Craquage des huiles

L'unité se compose principalement de : une pompe de charge, un four tubulaire dans lequel loge le réacteur catalytique à lit fixe et, d'une colonne de fractionnement et d'accessoires. Les principaux éléments

constitutifs du procédé sont regroupés au tableau 1.

Le catalyseur utilisé est $\text{Co}+\text{Al}_2\text{O}_3$, et les essais sont menés entre 400 et 485 °C.

Le réacteur reçoit à son entrée la charge constituée d'huile brute. Sa partie inférieure permet de collecter l'effluent qui est directement amené dans la colonne de fractionnement.

L'unité de pyrolyse adoptée en raison de sa simplicité, est présentée par le schéma d'exploitation à la figure 1. Les différents niveaux de contrôle de température (T), de pression (P) et de débit (F) sont représentés sur le schéma d'exploitation.

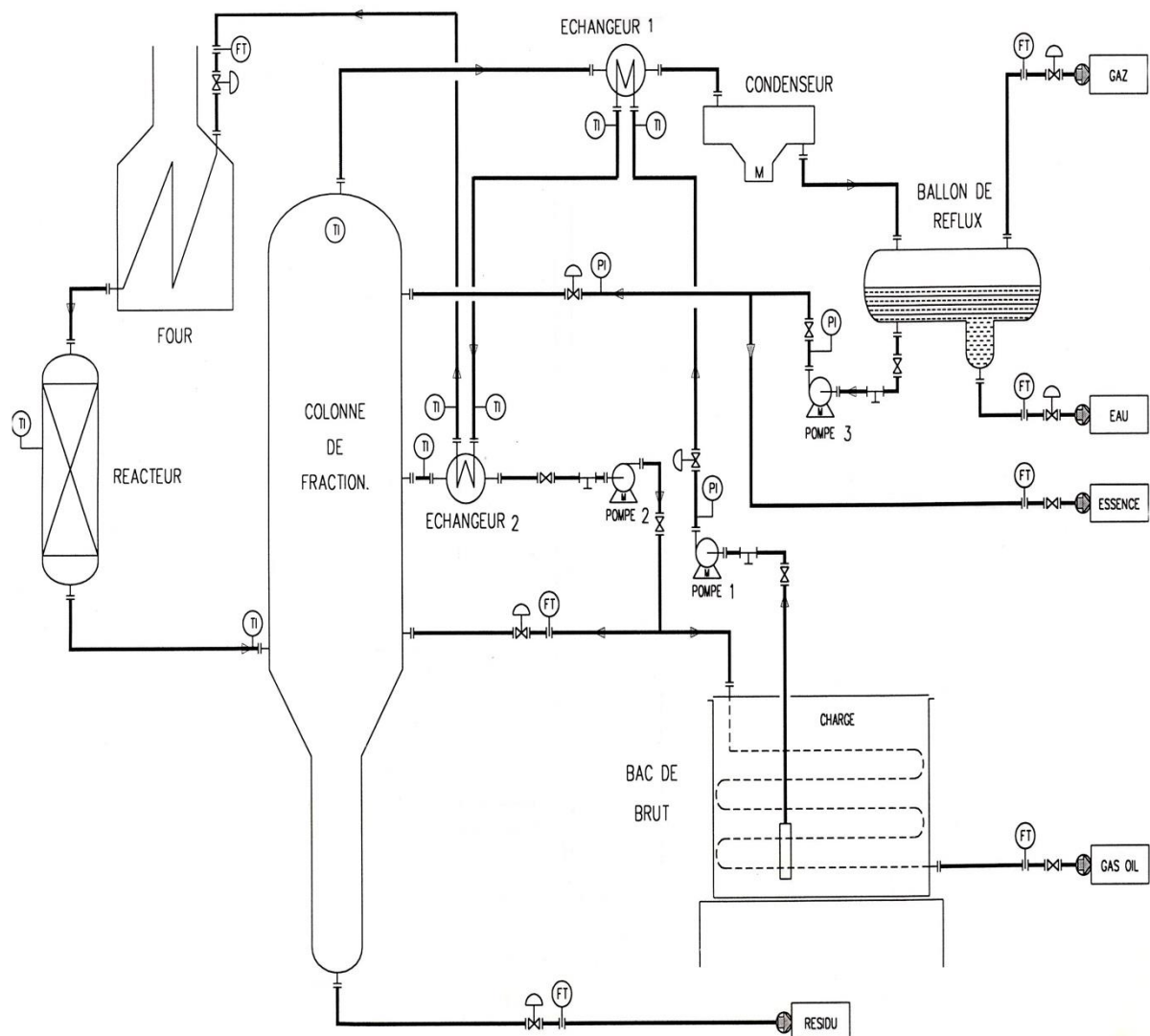


Fig. 1. Schéma d'exploitation simplifié de l'unité de pyrolyse.

Tableau 1

Appareillage prévisionnel de l'unité pilote de synthèse.

Nombre	Matériels	Fonctions
1	Four	Chauffage du brut à 460 °C
1	Réacteur radial à lit fixe	Lieu des réactions de pyrolyse
1	Colonne de fractionnement	Fractionnement de l'effluent réacteur
1	Condenseur	Condensation du gaz de tête de colonne
1	Ballon de reflux	Séparation essence/gaz combustible
2	Echangeur E1	Préchauffage de la charge
	Echangeur E2	Préchauffage de la charge
	Pompe P1	Pompage de la charge
3	Pompe P2	Pompage de l'essence de reflux
	Pompe P3	Pompage du gazole de reflux
2	Cuve C1	Stockage de la matière première
	Cuve C2	Stockage du produit fini

2.4 Distillation atmosphérique des produits de craquage

Afin de connaître l'effet de la pression sur les résultats, l'huile de palme est traitée selon deux conditions de pression : 2 bars (Palme 1) et 4 bars (Palme 2). L'huile de coprah a été traitée uniquement à la pression de 2 bars.

La distillation est effectuée à la pression atmosphérique (760 mm Hg environ 1 bar) selon la norme TBP (True Boiling Point) [10]. Cette norme permet d'obtenir des résultats proches de la norme ASTM D86 [11], dans les mêmes conditions de pression.

2.5 Identification et caractérisation des gaz

Les différents composés sont identifiés par le logiciel et correspondent au protocole

de Rosiod [12] et de Lozano [13]. Le débit d'alimentation de la colonne est de 100 kg/heure. Le temps de séjour moyen dans le réacteur est de 2 minutes.

3. Résultats et discussion

3.1 Composition en acide gras des huiles

La composition en acides gras des huiles est présentée au tableau 2. Les résultats montrent que les deux huiles présentent des profils différents et, que l'huile de coprah est plus légère que l'huile de palme. Les acides gras prédominants sont l'acide laurique et l'acide palmitique respectivement pour l'huile de coprah et de palme, avec le même pourcentage de prédominance : 45,5%.

Tableau 2

Composition en acides gras des huiles végétales utilisées (en % massique).

Acide	Huile de coprah	Huile de palme
Caprylique	10,3	-
Caprique	6,9	-
Laurique	45,51	0,12
Myristique	21,87	1,02
Palmitique	-	45,5
Linoléique	1,02	11,8
Oléique	10,52	34,6
Stéarique	3,8	6,21
Linoléinique	-	0,29
Arachidique	-	0,36

Les acides carboxyliques issus des huiles sont normalement attachés à une molécule de glycérol pour former des triglycérides. La taille globale de ces triglycérides est soit équivalente à C51, soit à C57 qui sont de très grosses molécules d'hydrocarbures qui ne conviennent pas à une utilisation en tant que biocarburant. Cependant, ces huiles peuvent constituer une matière première appropriée pour la pyrolyse en vue de leur conversion en biocarburants [14].

3.2 Répartition de la température et de la pression dans la colonne lors du traitement

La figure 2 représente le profil de la température et de la pression le long de la colonne de fractionnement. La figure 2A présente des courbes en forme de cloche avec un maximum au 8^{ème} plateau (plateau d'alimentation) et un gradient de 145 °C. Une température maximale de 275 °C a été obtenue avec l'huile de palme et 230 °C avec l'huile de coprah.

Cette baisse de température provient de la détente subie par la charge à son entrée dans la colonne. Le premier plateau qui a la température du condenseur n'est pas représentatif dans l'interprétation des résultats. La courbe représentative de la pression (Figures 2B) quant à elle, présente une allure croissante avec une pente douce le long de la colonne, la moyenne étant de 2,30 bars. La baisse de la pression provient de la détente que subit le fluide dans la colonne de fractionnement. La valeur de la pression est faible en tête de colonne et légèrement élevée en fond de colonne.

3.3 Compositions globales des coupes

Le bilan global de la colonne de distillation permet de déterminer, pour 100 kg de chaque huile, les masses de gaz incondensables, de la coupe d'essence, de celle de gazole et du résidu. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 3.

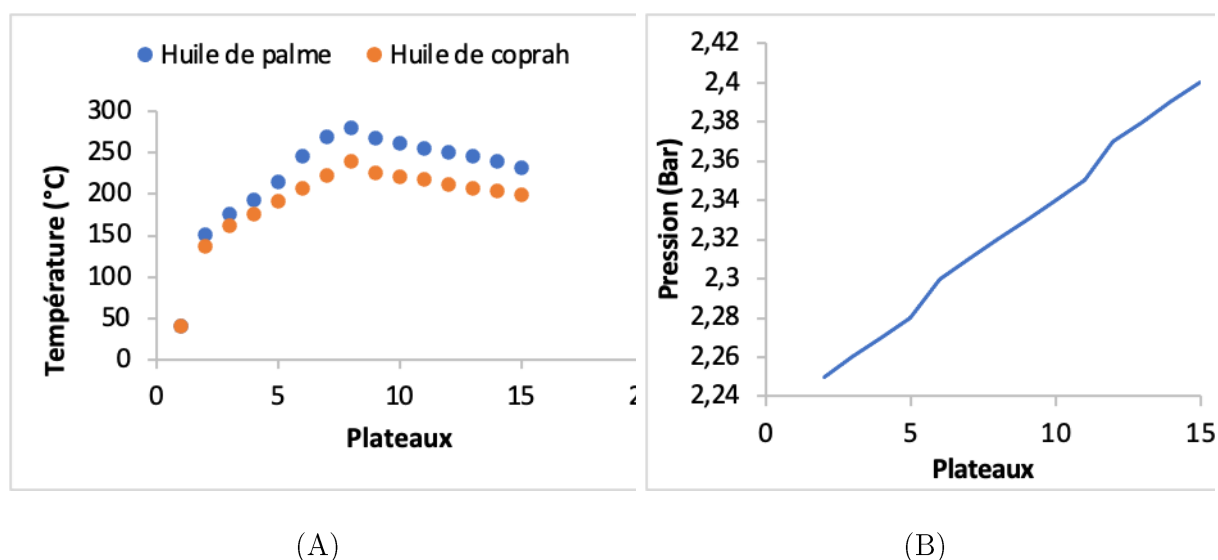


Fig. 2. Répartition de la température (A) et de la pression (B) dans la colonne.

Tableau 3

Bilan global de la colonne de distillation pour une alimentation de 100 kg (en kg)

Huiles végétales	Gaz	Essence	Gazole	Résidus
Palme	9,36	35	40	15,50
Coprah	15,61	35	40	9,34

3.4 Coupe de tête de colonne

3.4.1 Coupe gazeuse

La proportion des composés oxygénés et hydrocarbonés des gaz est donnée par le tableau 4. Cette phase gazeuse se compose de composés incondensables (par exemple, le méthane, le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone) dans les conditions de traitement, ce qui nécessite un apport d'énergie supplémentaire selon Chin et al. [15], et Sukiran et al. [16]. Il ressort que les fonctions acides et cétones n'existent plus à la température de 460 °C. La pyrolyse a produit des gaz qui contiennent du carbone léger (C_2-C_7). Les fonction acides ou esters de départ sont des réactifs et, les esters recombinés comme des cétones n'existent pas dans les produits finaux, comme nous l'avons précédemment observé [17], car ils sont des intermédiaires réactionnels.

3.4.2 Coupe essence

Les pics sont moyens dans l'ensemble avec des valeurs pondérales inférieures à 6%. Les proportions des composés de la coupe essence sont données par le tableau 5. Le pourcentage en aromatique de 35% du palme-essence lui confère une très bonne aptitude à la combustion. Ce taux est supérieur à celui du coprah qui est de 18%. Ces valeurs sont en accord avec la Norme CE 289-220-8 qui situe le taux entre 5 et 55%. Cette même norme, place le taux de n-paraffines entre 30 et 90%, et permet de valider le taux de 46% pour le coprah et de 38% pour l'huile de palme. Le taux en Oléfine devrait être compris entre 0 et 20%, là aussi les proportions sont respectées. Les caractéristiques physico-chimiques de la coupe essence sont données par le tableau 6.

Tableau 4

Composition de la coupe gazeuse en pourcentage massique

Composés présents	Composition des gaz en % massique	
	Huile de palme	Huile de coprah
CO	6,40	10,40
CO ₂	7,50	11,90
Vapeur d'eau	1,70	1,70
Ethylène	2,10	1,00
Cyclopropane	16,70	16,00
Méthane	1,70	1,30
Ethane	1,60	1,30
Propane	3,10	2,30
Iso butane	21,40	19,60
n-butane	11,10	11,10
Isopentane	13,00	10,50
n-pentane	5,90	7,30
n-hexane	7,80	5,60

Tableau 5

Récapitulatif des rendements pondéraux (en %) des coupes essences.

Composés	Palme 1	Palme 2*	Coprah
Cyclopropane	3,77	1,48	1,46
Méthane	0,03	0,01	0,01
Ethane	0,11	0,03	0,03
Propane	0,52	0,18	0,14
Isobutane	6,07	2,65	2,55
n-Butane	3,60	1,72	1,79
n-Pentane	2,63	1,76	2,85
Isopentane	5,51	3,45	2,22
n-Hexane	5,49	4,54	4,29
3-Methyl-pentane	4,07	3,27	11,71
Cyclohexane	-	2,72	2,02
2-méthyl-hexène	2,72	2,54	3,94
Methyl-hexane	3,20	2,83	4,29
Benzene	2,08	1,77	1,47
3,4-di-me-hexane	3,80	3,53	4,48
2-cetène	2,14	2,01	1,64
2,2-di-me-hex-3-ene	5,71	5,56	16,46
Me-cyclohexane	1,08	0,97	1,64
Toluène	5,41	4,95	8,26
1-me-cyclohexene	2,71	2,50	2,21

*Effluent réacteur de palme distillé à la pression moyenne de 4 bars.

Tableau 5 (suite)

Composés	Palme 1	Palme 2*	Coprah
Cyloctene	1,83	2,03	-
n-Octane	3,79	3,58	5,04
Ethyl-benzène	2,08	2,04	1,62
Xylène	17,15	16,87	3,78
n-nonane	2,34	2,56	-
α -Nonène	-	-	10,07
Propyl-benzène	0,91	1,46	0,56
Ethyl-toluène	2,05	2,97	2,36
Mesitylene	1,50	2,88	1,09
2-me-nonane	4,87	8,18	0,77
1-2-4-tri-me-benzene	0,90	2,28	-
N-Décane	1,14	3,29	0,49
N-Undécane	0,10	0,70	0,47
Naphtalène	0,03	0,32	-
n-dodécane	0,01	0,08	-
β -Me-naphtalene	0,00	0,02	-
α -Me-naphtalene	0,00	0,01	-
N-tridecane	0,00	0,01	0,00
Dodécyl-benzène	-	2,05	-
Total	100	100	100

*Effluent réacteur de palme distillé à la pression moyenne de 4 bars.

Tableau 6

Caractéristiques physico-chimiques des coupes essences.

	Palme	Coprah	Essence commercial
Masse molaire (g/mol)	99,376	94,919	103,139
Enthalpie (kcal/kg)	19,026	18,876	19,443
Cp (kcal/kg. °C)	0,477	0,492	0,479
Densité (kg/m ³)	738,566	715,437	730,987
Viscosité (cp)	0,36395	0,32848	0,37292

Les masses molaires moyennes du palme-essence et du coprah-essence sont respectivement de 99,376 g mol⁻¹ et de 94,919 g mol⁻¹. Ces valeurs sont très proches de la valeur normale fixée par l'essence de commerce qui est de 103,139 g mol⁻¹. Le produit issu de l'huile de palme donne les meilleures valeurs alors que celui issu de l'huile de coprah est plus léger. De ces valeurs des masses molaires moyennes, nous

pouvons dire que cette coupe correspondrait à un C_{6,95}H_{15,91}, et à un C_{6,63}H_{15,27} respectivement pour les huiles de palme et de coprah, les rapprochant ainsi de l'hexane. Les deux essences vertes ont des enthalpies voisines de celle de l'essence commercial. Quant aux capacités calorifiques, elles présentent des valeurs proches de l'essence du commerce. Les masses volumiques sont du même ordre de

grandeur, avec $0,738 \text{ kg/dm}^3$ pour le palme-essence, $0,715 \text{ kg/dm}^3$ pour le coprah-essence et $0,730 \text{ kg/dm}^3$ pour le carburant du commerce. La viscosité est un facteur déterminant pour le comportement de tout carburant lors de son injection dans la chambre de combustion et lors de sa combustion [18]. Les viscosités sont aussi du même ordre que celle du carburant à la pompe. Selon nos résultats, les carburants verts fourniraient de bons résultats pour leur utilisation comme carburant de substitution de l'essence de commerce. Les résultats de distillation des coupes essences sont représentés sur la figure 3.

Les points initiaux de distillation sont respectivement $-96,11 \text{ }^\circ\text{C}$ et $-55,98 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le palme-essence et le coprah-essence. Ces valeurs sont donc très basses par rapport à l'essence issue du pétrole où le point initial est à $44,23 \text{ }^\circ\text{C}$. Ces températures très basses

montrent qu'une partie du gaz recueilli en tête de colonne, surtout de l'incondensat se serait retrouvé dans la coupe de l'essence. Cet incident imputable aux conditions opératoires peut être corrigé par une homogénéisation de la coupe.

Dans le domaine de la distillation, les principales caractéristiques d'un carburant sont : le point initial de distillation, le point à 10% de volume et le point à 90% de volume. Il est à remarquer que, quelle que soit la température, les points de distillation ont tendance à augmenter avec le taux d'insaturation de l'huile. Le point final de distillation pour le carburant de coprah se situe bien en dessous de celui de l'huile de palme. Dans les mêmes conditions de distillation, les courbes montrent que le carburant obtenu à partir de l'huile de palme se rapproche mieux de l'essence de commerce.

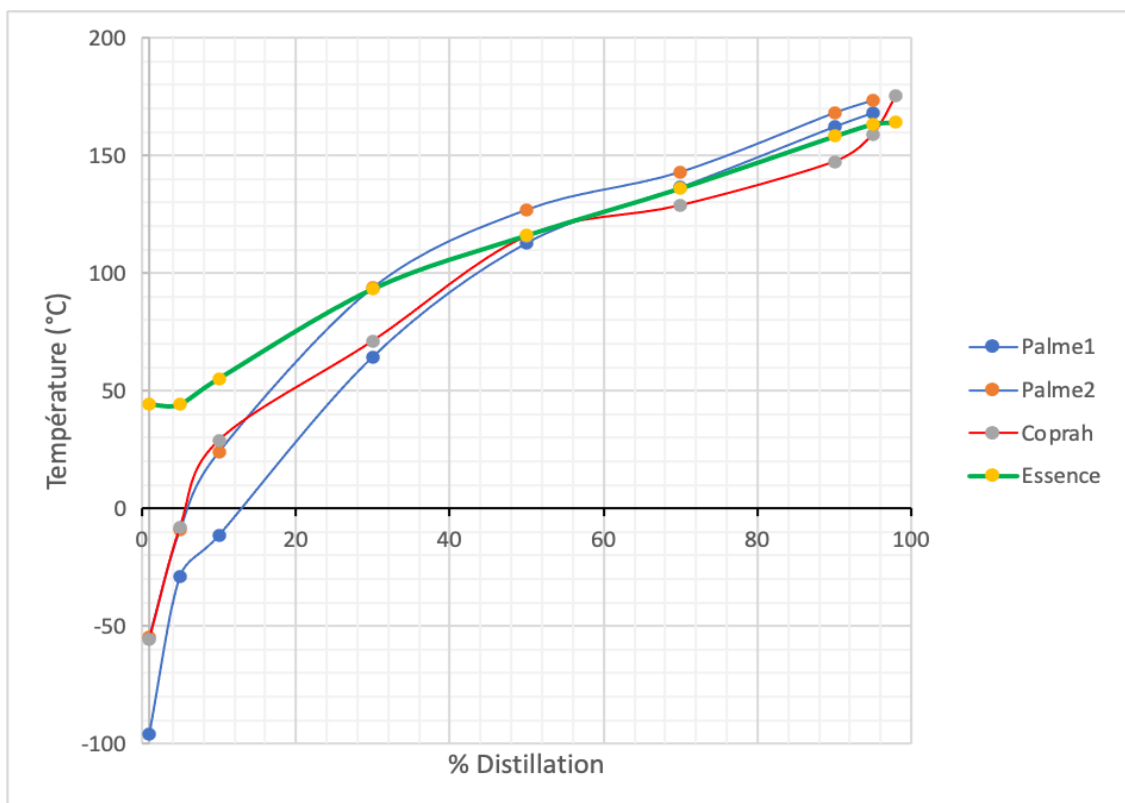


Fig. 3. Tracé des courbes de distillation atmosphériques des carburants type essence.

3.5 Étude des coupes lourdes : biodiésel et des résidus

Les coupes de type biodiesel ont des pics plus prononcés pour le n-pentadécane pour l'huile de palme (19,91%), alors qu'avec l'huile de coprah, le chromatogramme obtenu présente un pic prononcé pour le n-undécane avec un taux de 24%. Les valeurs contenues dans les tableaux précédents représentent les intégrations des spectres de chromatographie. Cette répartition des pourcentages pondéraux, qui sont les résultats intégrés des chromatographes, montre que le biocarburant obtenu avec le coprah est plus léger que celui obtenu avec l'huile de palme. Par ailleurs, les résidus présentent quelle que soit l'huile, des pics prononcés pour le n-pentadécane. Pour l'huile de palme, le taux est de 10,15% contre 3,32% pour le coprah. Dans le cas de l'huile de palme, la densité du résidu est proche de celle de son biocarburant. Le tableau 7 présente les caractéristiques physico-chimiques des coupes de type biodiésel et des résidus. Le gazole commercial a une masse molaire de

246,47 g mol⁻¹; le palme-gazole (191,81 g mol⁻¹) et le coco-gazole (155,24 g mol⁻¹) ont des valeurs inférieures à la normale. Néanmoins, ces valeurs proches de celle du kérosène (170,29 g mol⁻¹), nous permet de penser à une éventuelle utilisation en substitution de ce dernier. Ce même constat est fait au niveau des masses volumiques où nous remarquons que les biodiesels ont des valeurs inférieures à celle du gazole de la pompe, et même à celle du kérosène. Du point de vue de la masse volumique, le palme-gazole et le coprah-gazole se rapprochent plus du kérosène, dont la valeur est de 0,718 kg/dm³.

Les proportions en paraffines de 75% pour le coprah et de 65% pour l'huile de palme placent toutes ces coupes au même rang que le gazole de commerce. Les pouvoirs calorifiques du palme-diesel et coprah-diesel sont respectivement de 44,90% et 37,85% de celui du diesel du commerce. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles de No [19] qui les situe entre 40 et 50% sur les biomasses du palmier à huile. La proportion des composés présents dans la coupe de type biodiesel est donnée par le tableau 8.

Tableau 7

Caractéristiques physico-chimiques des coupes de type biodiésel et des résidus.

	Palme_diesel	Coprah_diesel	Diesel de commerce	Palme_résidu	Coprah_résidu
Température (°C)	216,1	180,5	216	263,2	196,7
Enthalpie (kcal kg ⁻¹)	118,54	99,93	264,01	152,92	108,47
Masse molaire (g mol ⁻¹)	178,87	155,24	246,471	212,13	96,82
Cp (cal kg ⁻¹ °C ⁻¹)	674	658	595	698	664
Viscosité (cp)	0,26361	0,23692	0,41042	0,28345	0,30979
Conductivité thermique (cal h ⁻¹ m ⁻¹ °C ⁻¹)	72,07	77,08	71,48	70,54	75,57

Tableau 8

Récapitulatif des rendements pondéraux (en %) de la coupe biodiesel.

Composés	Palme 1	Palme 2*	Coprah
2-Méthyl-Hexène	0,02	0,00	0,06
2-Methyl-Hexane	0,00	0,00	0,01
3,4-Di-Me-Hexane	0,02	0,00	0,08
2-Cetene	0,04	0,00	0,06
2,2-Di-Me-Hex-3-ène	0,26	0,03	1,24
Me-Cyclohexane	0,00	0,00	0,01
Toluène	0,02	0,00	0,05
1-Me-Cyclohexene	0,02	0,00	0,03
CyloOctene	0,30	0,03	0,00
n-Octane	0,05	0,01	0,17
Ethyl-Benzène	0,09	0,01	0,10
Xylène	0,84	0,07	0,25
n-Nonane	0,36	0,04	0,00
Nonène	0,00	0,00	3,08
Propyl-Benzène	0,61	0,08	0,53
Ethyl-Toluène	1,05	0,12	1,55
Mesitylène	1,51	0,22	1,65
2-Me-Nonane	3,79	0,64	2,44
1-2-4-Tri-Me-Benzène	1,56	0,30	0,00
n-Décane	2,73	0,79	4,25
n-Undécane	3,13	2,61	62,07
Naphtalène	2,71	2,48	0,00
n-Dodécane	4,47	4,51	3,17
β -Me-Naphtalene	4,75	4,96	0,00
α -Me-Naphtalene	2,61	2,71	0,00
n-Tridecane	5,90	6,23	14,24
n-Tétradécane	7,11	7,87	1,48
n-Pentadécane	49,87	58,49	3,16
n-Hexadécane	2,93	3,63	0,00
n-Heptane	2,90	3,73	0,34
n-Octadécane	0,35	0,45	0,00
Total	100	100	100

* Palme 2 correspond à l'effluent réacteur de la pyrolyse d'huile de palme, distillé sous 4 bars.

Les pics sont plus prononcés pour le n-pentadécane (19,91% pour Palme 1 et 23,37% pour Palme 2) alors qu'avec l'huile de coprah, le chromatogramme obtenu présente un pic prononcé pour le n-undécane avec un taux de 24%. Cette

répartition des pourcentages pondéraux qui sont les résultats intégrés des valeurs de chromatographie, montre que le gazole obtenu avec le coprah est plus léger que celui obtenu avec l'huile de palme. Le mécanisme proposé par Zhang et Liu [20]

permet d'interpréter ce résultat. En effet lors de la pyrolyse des acides gras en C_n les réactions de décarboxylations qui ont lieu permettent la synthèse de n-paraffines ou oléfines en C_{n-1} . C'est ce mécanisme qui explique la synthèse de n-undécane et n-pentadécane à partir des acides laurique et palmitique respectivement à partir de des huiles de coprah et de palme. Les résultats montrent que l'huile de coprah n'est pas appropriée pour la pyrolyse car la formule moyenne du gazole est $C_{14}H_{30}$ [3], qui est plus proche de l'effluent obtenu avec l'huile de palme. Le tableau 9 donne les pourcentages pondéraux des composés des résidus.

Selon différents auteurs, lors de la pyrolyse de la biomasse oléagineuse, les coupes de type essence et gazole, augmentent avec la

température jusqu'à une température maximale où le rendement maximum est atteint. Au-delà de cette température, qui diffère selon le type de biomasse, le rendement en biocarburant diminue progressivement avec l'augmentation de la température [5, 21-23]. Ils attribuent unanimement cette évolution à des réactions secondaires qui se produiraient à la suite des primaires.

Les résidus de distillation atmosphériques présentent quelle que soit l'huile des pics prononcés pour le n-pentadécane. Pour l'huile de palme, le taux est de 10,15% contre 3,32% pour le coprah. Dans le cas de l'huile de palme, la densité du résidu de distillation est proche de celle de son gazole. Les résultats de distillation sont représentés par les courbes de la figure 4.

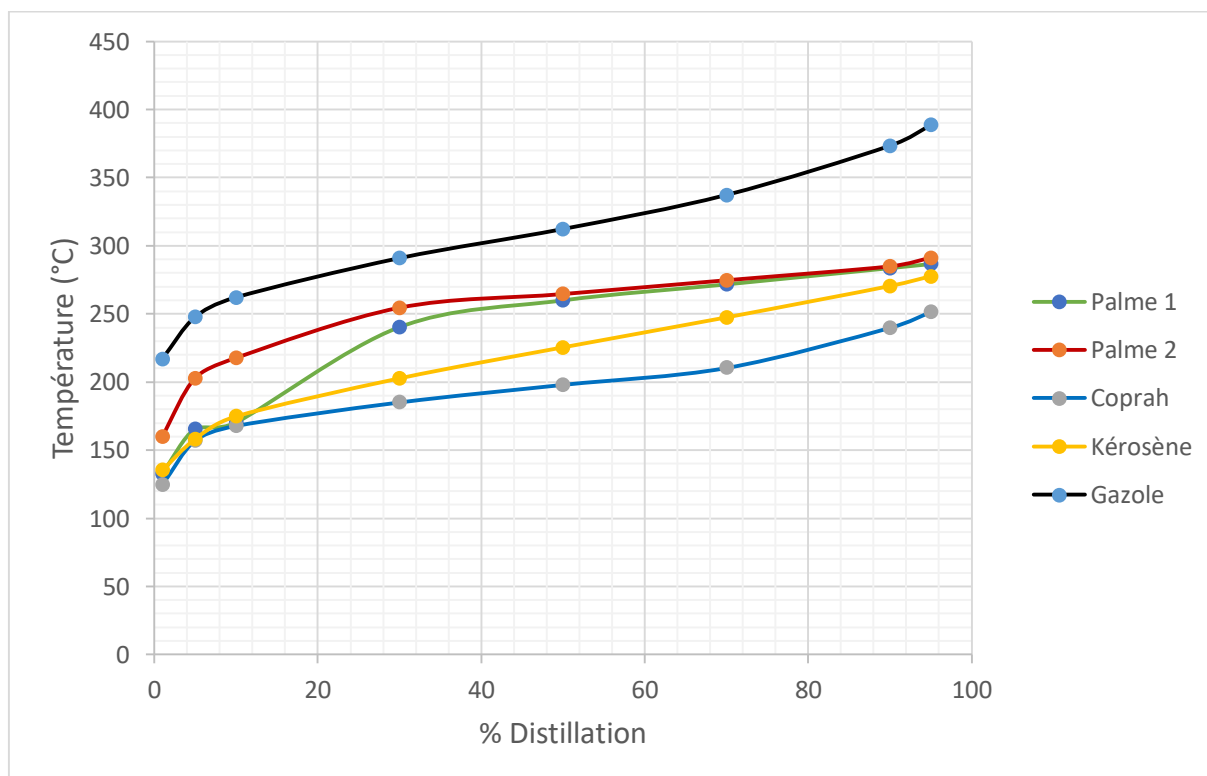


Fig. 4. Tracé des courbes de distillation atmosphérique des biodiesels.

Sur la figure 4, on remarque que les températures des points : initial, à 10% de volume et à 90% de volume de la coupe F₂ ont aussi tendance à augmenter avec le taux d'insaturation de l'huile végétale. Les courbes de distillation du carburant de coprah et de l'huile de palme se trouvent nettement séparées. La variation de la pression dans la colonne n'agit pas sur la distillation au-delà de 50% de volume ; ce qui laisse supposer que cette augmentation de pression (de 2,30 à 4 bars) pour l'huile de palme permet d'avoir un soutirage de gazole contenant moins d'éléments légers. Ici encore, c'est le carburant issu de l'huile de palme qui se rapproche le mieux du gazole de commerce.

3.6 Résidus

Les résidus de distillation atmosphériques présentent quelle que soit l'huile des pics prononcés pour le n-pentadécane. Pour l'huile de palme, le taux est de 10,15% contre 3,32% pour le coprah.

Dans le cas de l'huile de palme, la densité du résidu de distillation est proche de celle de son biodiesel.

Nous avons jugé intéressant d'étudier dans chaque cas, le résidu de distillation, les coupes gazoles ayant été trouvés légers. Les résultats sont donnés au tableau 10. Nous obtenons du palme-résidu de masse molaire moyenne de 216,28 g mol⁻¹, plus dense que le gazole de commerce. Cette masse molaire permet de classer ce résidu au rang d'un carburant de structure dominante le n-pentadécane (nC₁₅H₃₂). Quant au coprah-résidu, sa masse molaire de 196,82 g mol⁻¹ le classe au rang du gazole. Les masses molaires moyennes se trouvent comprises entre la masse molaire du kérosène (170,29 g mol⁻¹) et celle du gazole 246,47 g mol⁻¹.

Cette spécificité classe les carburants verts de la coupe F₃ (résidu) au rang des gazoles légers. Pour ce qui est de la viscosité et de la masse volumique, les valeurs sont voisines de celles précédemment trouvées pour le cas de gazoles verts. Compte tenu des raisons précédemment évoquées, qui ont conduit à approfondir nos études sur les résidus, il nous a semblé bon de les distiller. Les résultats sont représentés sur la figure 5.

Ces résultats confirment l'hypothèse précédemment émise sur les implications de la variation de pression de l'effluent réacteur dans la colonne, dans la mesure où les courbes de Palme 1 et 2 se trouvent confondues. L'écart entre les points de distillation de palme-résidu et de coprah-résidu, important en début de distillation (dont le maximum est à 5%), est progressivement réduit jusqu'à être nul entre 80% et 90%. Après 90%, la température du coprah-résidu se stabilise. Nous remarquons par ailleurs que le changement de pression (passage de 2 à 4 bars pour palme) n'a pas d'effet sur la distillation, sauf au début où le léger écart constaté traduit la différence de densité entre palme 2 et palme 1. Ce constat est confirmé par les valeurs consignées dans le tableau 8 qui montrent l'augmentation des proportions des composés lourds avec la pression.

Compte tenu de la faible densité du résidu, nous avons jugé nécessaire de comparer la courbe de celui-ci à celle du gazole. Cette fois-ci, nous trouvons que le carburant obtenu à partir de l'huile de coprah se rapproche du gazole.

Dans nos précédents travaux [5], nous avons rapporté qu'entre 350 °C et 600 °C, un rendement maximum en bio-huile de 86% en masse était atteint pour des huiles

de palme, de coprah et d'arachide. Au-delà de 600 °C, des réactions secondaires avaient déclenché la formation de charbons et de

gaz incondensables et ainsi réduisait le rendement en bio-huile [5].

Tableau 10

Caractéristiques physico-chimiques de la coupe F₃ (résidu).

	Palme 1	Coprah
Masse molaire (g mol ⁻¹)	216,282	196,821
Enthalpie (kcal kg ⁻¹)	131,161	108,450
C _p (kcal kg ⁻¹ °C ⁻¹)	0,698	0,664
Masse volumique (kg m ⁻³)	633,101	646,811
Conductivité thermique (kcal h ⁻¹ m ⁻¹ °C ⁻¹)	0,07054	0,07557
Viscosité (cp)	0,28345	0,30979

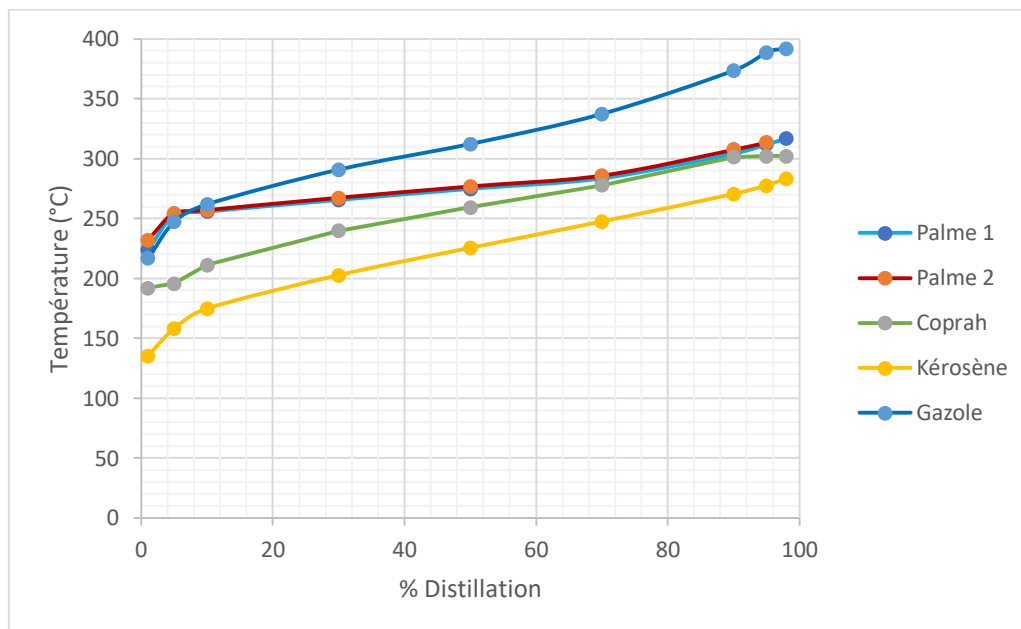


Fig. 5. Tracé des courbes de distillation atmosphériques des résidus.

3.7 Résultats des essais de laboratoire

Afin de vérifier la conformité de nos résultats de simulation, nous avons effectué à titre d'exemple, des essais de pyrolyse de l'huile de palme à 530 °C sous une atmosphère. Ces conditions sont équivalentes à celles de la simulation à l'aide de PRO-II. Les différents résultats d'extraction sont contenus dans le tableau

B1 (Annexe B). Les proportions des composés sont données en fonction du temps de rétention (voir chromatogrammes des figures B1 à B6 en Annexe B) et du nombre de carbone identifié.

Les esters recombinés sont prépondérants quand l'on sait que les esters en C10 et C14 étaient quasi inexistantes dans l'huile de palme brute. Les esters recombinés se convertissent au cours de la pyrolyse en produits finaux, en jouant bien leur rôle

d'intermédiaires réactionnels. Ces résultats permettent de voir la conversion d'ester en C16, caractéristique de l'acide palmitique (majoritaire dans l'huile de palme), en n-paraffines C15 et alcènes C15, confirmant le mécanisme de décarboxylation des acides gras lors des pyrolyses. Le tableau B1 en annexe permet de d'observer par ailleurs la présence de styrène, un précurseur de coke.

4. Etude partielle d'impact environnemental

Lors de nos études antérieures [17], la quantité maximale de CO₂ libérée au cours des réactions de pyrolyse était de 5% de la masse de l'huile de départ. En plus, des essais moteurs menés avec l'huile végétale brute de la coque de la noix de cajou diluée dans l'éthanol par Coulibaly *et al.* [24] ont mis en œuvre la formation du monoxyde de carbone CO dans les gaz d'échappement. Donc à la sortie de la chambre de combustion, il y aurait en plus de la vapeur d'eau, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone qui font partie des principaux gaz à effet de serre. Toutefois, leur production marginale ne saurait être comparée au gasoil dont la combustion d'un litre émet en moyenne 2,67 kg de CO₂ [25].

5. Conclusion

Les essais de simulation de pyrolyse des huiles végétales à l'aide de PRO-II à partir des compositions de ces dernière nous ont permis d'obtenir trois coupes : la coupe essence en tête de colonne, la coupe biodiesel et le résidu en fond de colonne. Les coupes essence se rapprochent de l'essence

de commerce en considérant les masses molaires, les densités et les pics chromatographiques, et leur fluidité intéressante.

Il ressort de cette étude que pour les coupes biodiesels, les pics sont plus prononcés pour le n-pentadécane (49,87%) et pour le n-undécane (62,07%) respectivement pour les huiles de palme et de coprah. En doublant la pression de la colonne, il est constaté une augmentation du composé prépondérant qui passe à 58,49%. Ce résultat est confirmé pour les autres coupes.

La répartition des pourcentages pondéraux, montre que le gazole obtenu avec le coprah est plus léger que celui obtenu avec l'huile de palme. De plus, au niveau des résidus de distillation atmosphériques, la densité du résidu de distillation de l'huile de palme, est proche de celle de son gazole. Il ressort de cette étude que les deux effluents présentent des coupes essence pouvant être utilisées en substitution de l'essence commerciale ; et que seule la coupe gazole du palme se prête à une utilisation en substitution au gazole du pétrole, le coprah présentant une coupe beaucoup plus légère. En perspective de ce travail, nous envisageons mettre en compétition plusieurs huiles, et éventuellement les non comestibles pour cibler celles qui donneront de meilleurs résultats. La réalisation à l'échelle pilote qui suivra, devrait servir de base à une étude de rentabilité économique avant d'entreprendre, s'il le faut un projet d'implantation à grande échelle.

Remerciements

Les auteurs remercient la Société Ivoirienne de Raffinage (SIR) pour sa grande contribution.

Annexe A : Fichier de sortie PRO-II

```

PPPP  RRRR  OOO  /  III  III  R
P  P  R  R  O  O  /  I  I
P  P  R  R  O  O  /  I  I
PPPP  RRRR  O  O  /  I  I
P  R  R  O  O  /  I  I
P  R  R  O  O  /  I  I
P  R  R  OOO  /  III  III
    
```

VERSION 3.13

```

*****
*
*
*          SIMULATION SCIENCES INC.
*          -----
*
* HEADQUARTERS
* -----
* FULLERTON, CALIF, USA
* PHONE (714) 879-9180
*       (800) 854-3198 (USA)
*       (800) 427-4672 (CALIF.)
*       (800) 874-6724 (CANADA)
* TELEX 4722053 OR 685547
* CABLE SSI, FULLERTON, CALIF.
* FAX (714) 447-4107
*
* EAST USA/EAST CANADA
* -----
* NEWTOWN SQUARE, PA, USA
* PHONE (215) 359-0801
*       (800) 237-4371 (USA)
*       (800) 648-8883 (CANADA)
* TELEX 405097 OR 62918713
* FAX (215) 359-0806
*
* PACIFIC RIM/W CANADA/S AMERICA
* -----
* BREA, CALIF, USA
* PHONE (714) 579-0412
*       (800) 827-7999 (USA)
*       (800) 443-4418 (CANADA)
* TELEX 413692 OR 62053595
* FAX (714) 579-7468
*
* MID-USA/VIRGIN ISLANDS
* -----
* HOUSTON, TEXAS, USA
* PHONE (713) 683-1710
*       (800) 231-2754 (USA)
* FAX (713) 683-6613
*
* DENVER
* -----
* AURORA, COLORADO, USA
* PHONE (303) 750-1000
* FAX (303) 750-1935
*
* EUROPE/MID-EAST/AFRICA/USSR
* -----
* STOCKPORT, CHESHIRE, UK
* PHONE 61-429-6744
* TELEX 666127
* FAX 61-480-9063
*
* SIMSCI (SM) JAPAN OPERATIONS
* -----
* TOKYO, JAPAN
* PHONE 3-3585-3191
* TELEX J22274
* FAX 3-3589-0516
*
*****
    
```

R - PRO/II IS A REGISTERED MARK OF SIMULATION SCIENCES INC.
 SM - SIMSCI IS A SERVICE MARK OF SIMULATION SCIENCES INC.
 (c) COPYRIGHT 1988, UPDATED 1989, 1990, AND 1991,
 SIMULATION SCIENCES INC.
 ALL RIGHTS RESERVED

```

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT
PROBLEM

```

R
PRO/II VERSION 3.13 TOTAL
INPUT
SOURCE LISTING

```

TITLE PROJECT-ENSIA,PROBLEM-PALME-GOZOLE, *
      USER-MANDE,DATE=05/27/93
DESC  ESSAI
DIMEN METRIC,TIME=HR,WT=KG,TEMP=C,PRES=BAR, *
      ENER=KCAL,WORK=KW,LIQV=M3,VAPV=M3,VISC=CP, *
      COND=KCH,SURF=DYNE,PBAS=1.01325,XDEN=SPGR
PRINT PERCENT=W,EXTEN,TBP,STREAM=ALL, INPUT=NONE
DBASE DATA=PC1,IDATA=5,SDATA=U31NF
*
COMPONENT DATA
  LIBID      1,C1/2,C2/3,C3/4,IC4/ *
             5,NC4/6,IC5/7,NC5/8,H2O/*
             9,CO/10,C02/11,C/12,HOCT/13,DECANOIC/14,DDAC/*
             15,MYRISTIC/16,C16ACID/17,STEARIC/18,OLEIC/*
             19,LINOLEIC/20,C20ACID/21,LINOLENI
  ATTR      COMP=11
  PETROLEUM 22,40-150,,0.750,150/ *
             23,150-330,,0.850,330
*
THERMODYNAMIC DATA
*
METHOD      KVALUE(VLE)=GS,ENTH(V)=CP,ENTH(L)=CP, *
             ENTR(V)=CP,ENTR(L)=CP,DENS(V)=SRK, *
             DENS(L)=API,COND(V)=PETR,COND(L)=PETR, *
             SURF=PETR,VISC(V)=PETR,VISC(L)=PETR, *
             SET=SET01,DEFAULT
  WATER     DECANT=ON,SOLUB=KERO
$ METHOD    SYSTEM(VLE)=NRTL
*
STREAM DATA
  PROP      STREAM=PALM,TEMP=400,PRES=1.7,PHASE=M,RATE(W)=6300, *
            COMP(W)=1,252/2,252/3,252/4,126/ *
            5,126/6,126/7,126/ *
            8,315/9,252/10,252/ *
            22,1580/23,2520,*
            NORMALIZE
            SOLID COMP(W)=11,126,NORMALIZE
  PROP      STREAM=HUIL,TEMP=195,PRES=1.7,PHASE=M,RATE(W)=6300, *
            COMP(W)=14,0.12/15,1.02/16,45.6/ *
            17,5.9/18,34.6/19,11.8/ *
            20,0.36/21,0.29,*
            NORMALIZE
*
UNIT OPERATIONS
*
$COLUMN    UID=C1,NAME=PALMC1
$ PARAM    TRAY=20,IO,DAMP=0.8
$ FEED     PALM,10, *
$          NOTSEP
$ PROD     OVHD=GAZ,BTMS=CARB,10.5, *
$          LDRAW=ESS,1,13.2,LDRAW=GAZO,8,15,*
$          WATER=EAU,1,16
$ COND     TYPE=MIXE,PRESS=1.7

```

SIMULATION SCIENCES INC.
 PROJECT ENSIA
 PROBLEM PALME-GOZOLE

R
 PRO/II VERSION 3.13 TOT
 INPUT
 SOURCE LISTING

```

$ DUTY 1,1/2,20,0.01
$ TFLOW TOTAL(V)=TC01,2
$ PA FROM=8,TO=9,PHASE=L,RATE(W)=3338
$ DEFINE PCON AS FLASH=F1,PRES
$ DEFINE PTOP AS FLASH=F1,PRES,PLUS,0.2
$ DPCOL=0.2
$ PSPEC TOP=1.72,DPCOL=0.2
$ PRINT PROP=PART,ITER=PART,XYDATA
$ ESTI MODEL=REFINING
$ TEMP 2,150/8,330/20,350
$ SPEC STREAM=ESS,TBP(100), *
$ VALUE=150
$ SPEC COLUMN=C1,TRAY=1,TEMP, *
$ VALUE=40
$ SPEC STREAM=GAZO,RATE(W), *
$ VALUE=2520
$ VARY DUTY=1,DRAW=ESS,GAZO
$ TSIZE
$ *
$ FLASH UID=F1,NAME=TETE
$ FEED TC01
$ PROD V=CBT,L=LBT
$ ISO TEMP=40,*
$ PRES=1.5
$ *
$ HX UID=FOUR,NAME=FOUR1
$ COLD FEED=HUIL,M=SF01
$ OPERATION CTEMP=480
$ *
$ CONTROLLER UID=CN1,NAME=CONTROL1
$ SPEC COLUMN=C1,TRAY=2,TEMP,VALUE=150
$ VARY COLUMN=C1,PTOP,MINI=1.72,MAXI=3
$ CPARAMETER ITER=10,IPRINT
$ *
$ OPTIMIZER UID=OPT1,NAME=OPTGAZOLE
$ OBJECTIVE STREAM=GAZO,RATE(W),MAXIMIZE
$ OBJECTIVE COLUMN=C1,DUTY(1),MINIMIZE
$ VARY FLASH=F1,PRES,MAXI=3,MINI=1.3
$ VARY COLUMN=C1,PTRAY(1),MINI=10,MAXI=16,STEPSIZE=2
$ VARY COLUMN=C1,SPEC(3),MINI=2520,MAXI=3500
$ OPTPARAMETER IPRINT=ALL
$ SHORTCUT UID=C01,NAME=COLONNE1
$ FEED PALM
$ PRODUCT STREAM=GAZ,PHASE=M,PRESSURE=1.6,RATE(W)=3339
$$ PRODUCT STREAM=ESS,RATE(W)=1575
$ PRODUCT STREAM=GAZO,RATE(W)=2520
$ PRODUCT STREAM=CARB
$ CONDENSER TYPE=MIXE,TEMP=40
$ WATER EAU
$ SPEC STREAM=GAZ,RATE(W),VALUE=3339
$ SPEC STREAM=GAZ,TBP(100),VALUE=150
$ SPEC STREAM=GAZO,RATE(W),VALUE=2520
$ SPEC STREAM=GAZO,TBP(100),VALUE=330

```

SIMULATION SCIENCES INC.
 PROJECT ENSIA
 PROBLEM PALME-GOZOLE

R
 PRO/II VERSION 3.13 TOT
 INPUT
 SOURCE LISTING

 \$ SPEC STREAM=GAZO,TBP(5),MINUS,STREAM=GAZ,TBP(95),VALUE=10
 \$ SPEC STREAM=CARB,COMP=11,RATE(W),VALUE=126
 \$ EVALUATE MODEL=REFINE

SIMULATION SCIENCES INC.
 PROJECT ENSIA
 PROBLEM PALME-GOZOLE

R
 PRO/II VERSION 3.13 TOT
 CALCULATION
 HISTORY

 ESSAI

*** PROBLEM SOLUTION BEGINS
 FEED FLASH COMPLETE
 UNIT 1 SOLVED - 'FOUR' - 'FOUR1'
 *** PROBLEM SOLUTION REACHED

 *** PERFORMING OUTPUT TIME CALCULATIONS
 UNIT 1 - 'FOUR' - 'FOUR1'

 *** SIMSCI ROYALTY FOR THIS PROBLEM IS 5.40 PRO/II CHARGE UNITS

 *** RUN STATISTICS
 STARTED 09:30:14 06/09/93 NO ERRORS
 FINISHED 09:31:09 06/09/93 NO WARNINGS
 RUN TIME 1 MIN, 0.42 SEC

SIMULATION SCIENCES INC.
 PROJECT ENSIA
 PROBLEM PALME-GOZOLE

R
 PRO/II VERSION 3.13 TOT
 OUTPUT
 INDEX

 PAGE CONTENTS

 1 HEAT EXCHANGER SUMMARY
 1 UNIT 1, 'FOUR', 'FOUR1'
 2 STREAM WEIGHT COMPONENT PERCENTS
 3 STREAM SUMMARY
 6 STREAM TBP/ASTM CURVES - DEG C

SIMULATION SCIENCES INC.
 PROJECT ENSIA
 PROBLEM PALME-GOZOLE

R
 PRO/II VERSION 3.13 TOT
 OUTPUT
 STREAM SUMMARY

STREAM ID	HUIL	PALM	SP01
NAME			
PHASE	DRY LIQUID	MIXED	DRY VAPOR
----- SOLID -----			
RATE MW-SOLID, K*KG/HR	N/A	0.126	N/A
KG-MOL/HR	N/A	10.490	N/A
MJ/HR	N/A	5.600E-02	N/A
MOLECULAR WEIGHT	N/A	12.011	N/A
ENTHALPY, KCAL/KG	N/A	251212.297	N/A
M*KCAL/HR	N/A	31.653	N/A
CP, KCAL/KG-C	N/A	0.171	N/A
DENSITY, KG/M3	N/A	2250.021	N/A

SIMULATION SCIENCES INC.
 PROJECT ENSIA
 PROBLEM PALME-GOZOLE

R
 PRO/II VERSION 3.13 TOT
 OUTPUT
 COLUMN SUMMARY

UNIT 1, 'C1', 'PALMC1' (CONT)

TRAY SIZING MECHANICAL DATA

SECTION	TRAY NUMBERS	TRAY PASSES	TRAY SPACING MM	SYSTEM FACTOR	TRAY TYPE	MIN DIAMETER MM
1	1 - 20	N/A	609.60	1.00	VALVE	381.00

TRAY SIZING RESULTS

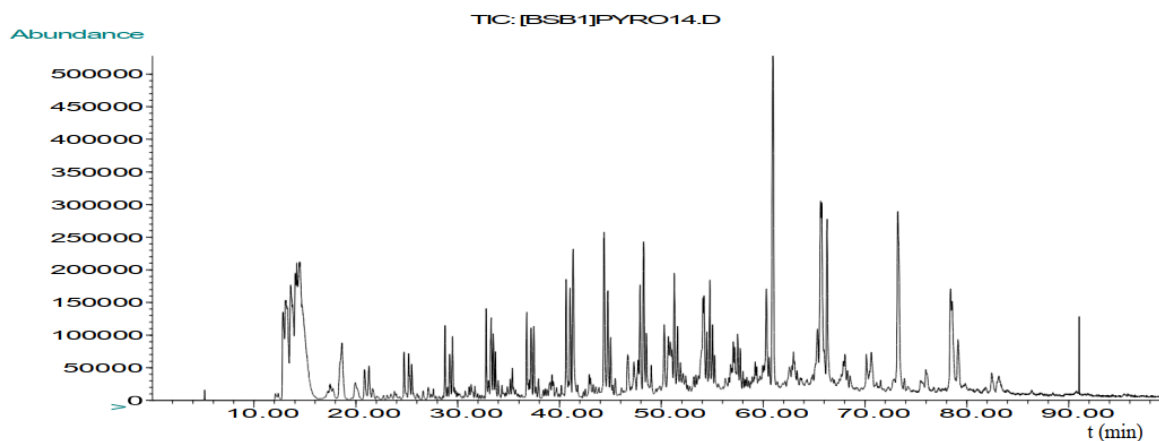
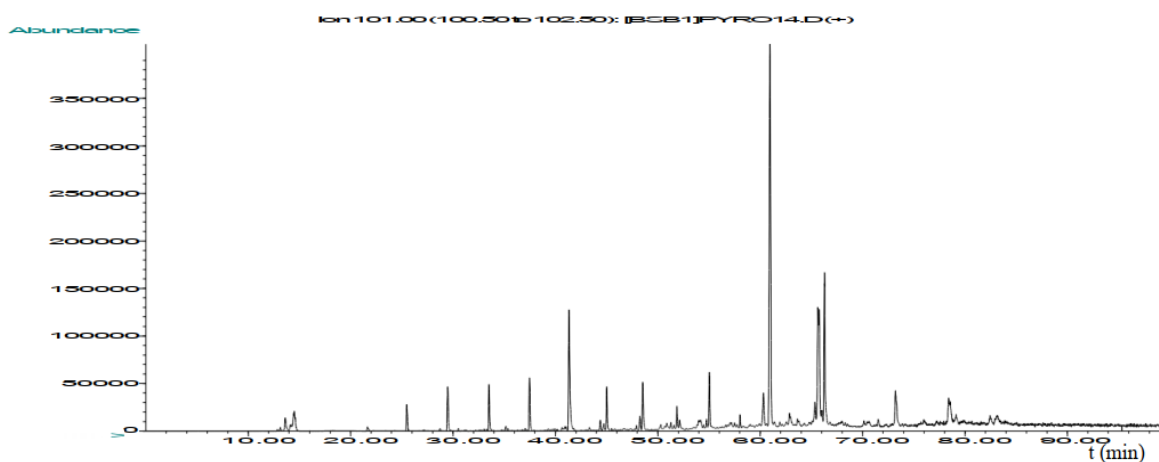
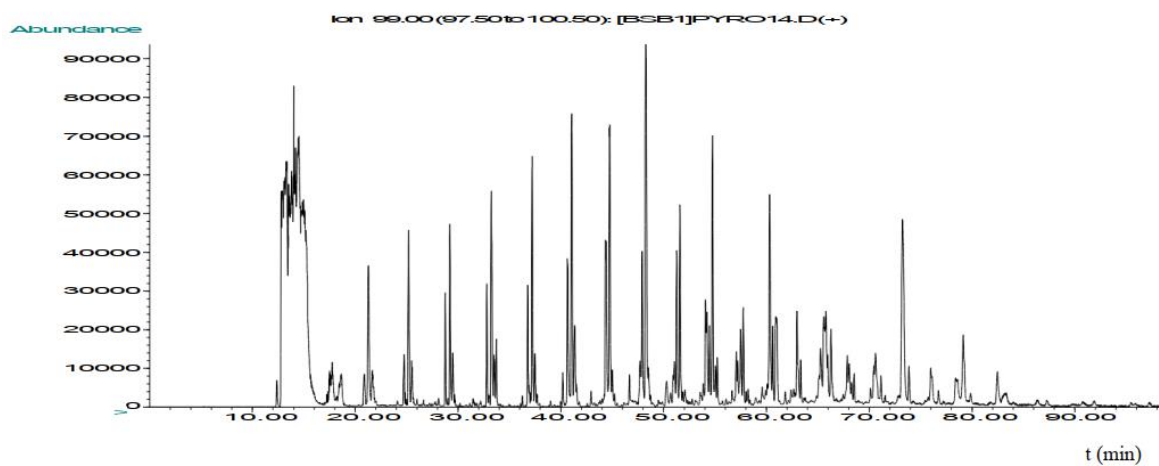
TRAY	VAPOR CFS	LIQUID HOTGPM	VLOAD CFS	-- DESIGN -- DIA, MM FF		NEXT SMALLER DIA, MM FF		NEXT LARGER DIA, MM FF		NP
2	25.49	75.25	2.403	1009.2	75.0	914.	93.2	1067.	66.6	1
3	26.42	82.78	2.542	1043.0	75.0	914.	100.5	1067.	71.4	1
4	26.39	83.21	2.546	1044.4	75.0	914.	100.8	1067.	71.6	1
5	24.36	59.97	2.167	1022.9	63.6	914.	80.9	1067.	58.2	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 5,				FOR FF = 75.0, CALCD. DIA = 946.7						
6	20.96	35.32	1.661	885.4	62.1	762.	85.3	914.	58.0	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 6,				FOR FF = 75.0, CALCD. DIA = 809.2						
7	22.56	53.52	1.985	978.1	63.1	914.	72.8	1067.	52.6	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 7,				FOR FF = 75.0, CALCD. DIA = 901.9						
8	23.75	66.01	2.202	1036.6	63.7	914.	83.5	1067.	60.0	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 8,				FOR FF = 75.0, CALCD. DIA = 960.4						
9	23.99	52.48	2.259	1031.1	63.8	914.	82.3	1067.	59.4	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 9,				FOR FF = 75.0, CALCD. DIA = 954.9						
10	23.23	35.23	2.010	960.2	63.1	914.	69.9	1067.	50.8	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 10,				FOR FF = 75.0, CALCD. DIA = 884.0						
11	14.16	0.93	0.949	671.5	70.1	610.	85.1	762.	54.4	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 11,				FOR FF = 70.0, CALCD. DIA = 595.3						
12	0.15	2.20	0.024	381.0	5.6	305.	8.7	381.	5.6	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 12,				FOR FF = 5.6, CALCD. DIA = 114.4						
13	0.17	2.37	0.026	381.0	6.1	305.	9.5	381.	6.1	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 13,				FOR FF = 6.1, CALCD. DIA = 119.6						
14	0.17	2.40	0.026	381.0	6.2	305.	9.6	381.	6.2	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 14,				FOR FF = 6.2, CALCD. DIA = 120.2						
15	0.17	2.41	0.026	381.0	6.2	305.	9.7	381.	6.2	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 15,				FOR FF = 6.2, CALCD. DIA = 120.4						
16	0.17	2.41	0.026	381.0	6.2	305.	9.7	381.	6.2	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 16,				FOR FF = 6.2, CALCD. DIA = 120.5						
17	0.17	2.42	0.026	381.0	6.2	305.	9.7	381.	6.2	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 17,				FOR FF = 6.2, CALCD. DIA = 120.6						
18	0.17	2.43	0.026	381.0	6.2	305.	9.7	381.	6.2	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 18,				FOR FF = 6.2, CALCD. DIA = 120.7						
19	0.16	2.43	0.026	381.0	6.2	305.	9.7	381.	6.2	1
MECHANICAL RESTRICTION ON TRAY 19,				FOR FF = 6.2, CALCD. DIA = 120.8						

** WARNING ** DESIGN DIAMETER INCLUDES MECHANICAL RESTRICTION ALLOWANCES

SIMULATION SCIENCES INC.
 PROJECT ENSIA
 PROBLEM PALME-GOZOLE

R
 PRO/II VERSION 3.13 TOT
 OUTPUT
 STREAM SUMMARY

STREAM ID	CARB	EAU	ESS	GAZ
NAME				
PHASE	MIXED	WATER	WET LIQUID	WET VAPOR
----- SOLID -----				
RATE MW-SOLID, K*KG/HR	0.126	N/A	N/A	N/A
KG-MOL/HR	10.490	N/A	N/A	N/A
M3/HR	5.600E-02	N/A	N/A	N/A
MOLECULAR WEIGHT	12.011	N/A	N/A	N/A
ENTHALPY, KCAL/KG	251207.844	N/A	N/A	N/A
M*KCAL/HR	31.652	N/A	N/A	N/A
CP, KCAL/KG-C	0.171	N/A	N/A	N/A
DENSITY, KG/M3	2250.021	N/A	N/A	N/A

Annexe B : Exemples de chromatogrammes – Cas de l’huile de palme**Fig. B1.** Chromatogramme de masse (TIC) de l’huile de palme pyrolysée à 530 °C.**Fig. B2.** Fragmentogramme (SIM) : extraction des esters « au sens de mise en évidence par SM ».**Fig. B3.** Extraction des paraffines.

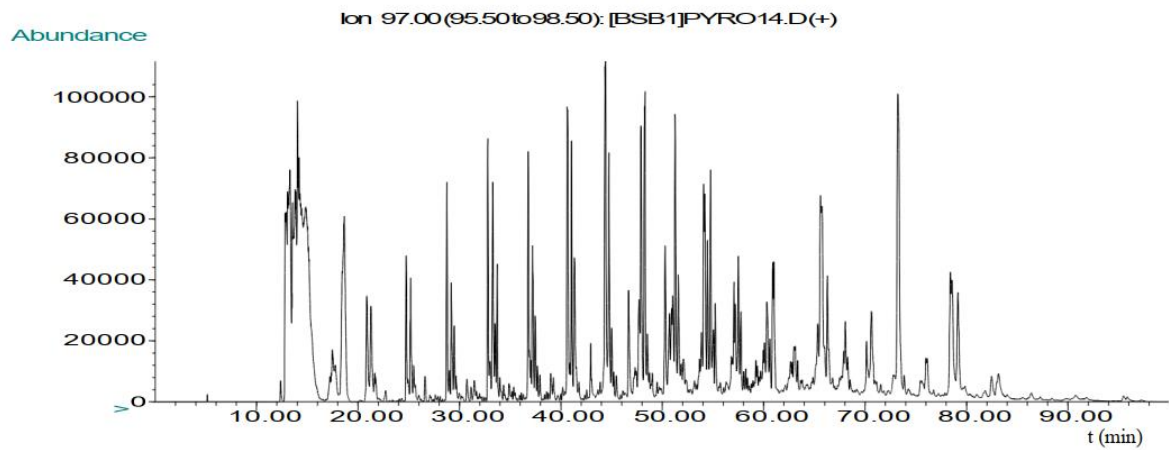


Fig. B4. Extraction des alcènes.

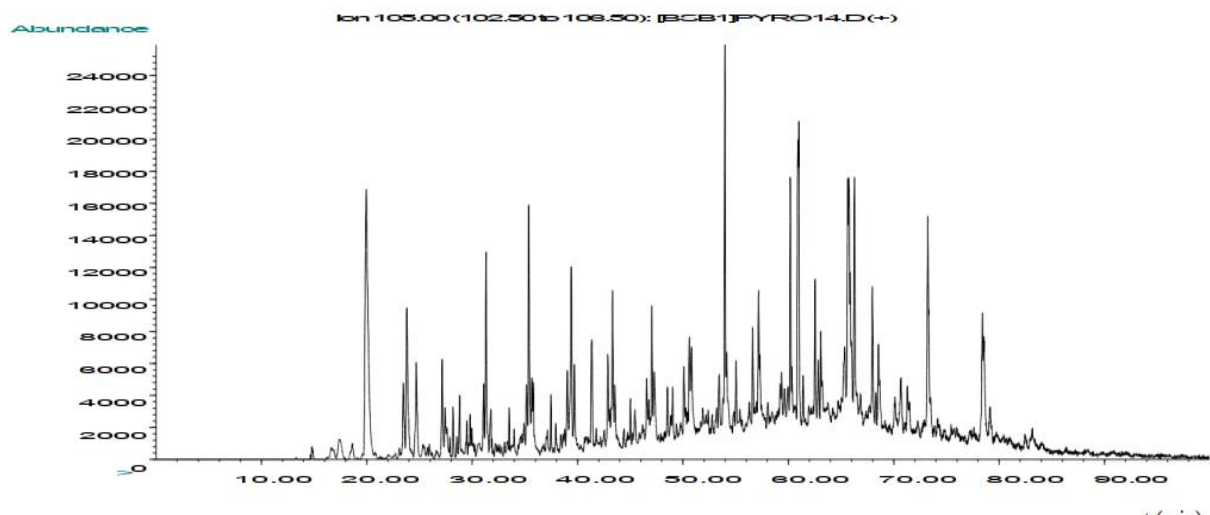


Fig. B5. Extraction des alkylbenzènes.

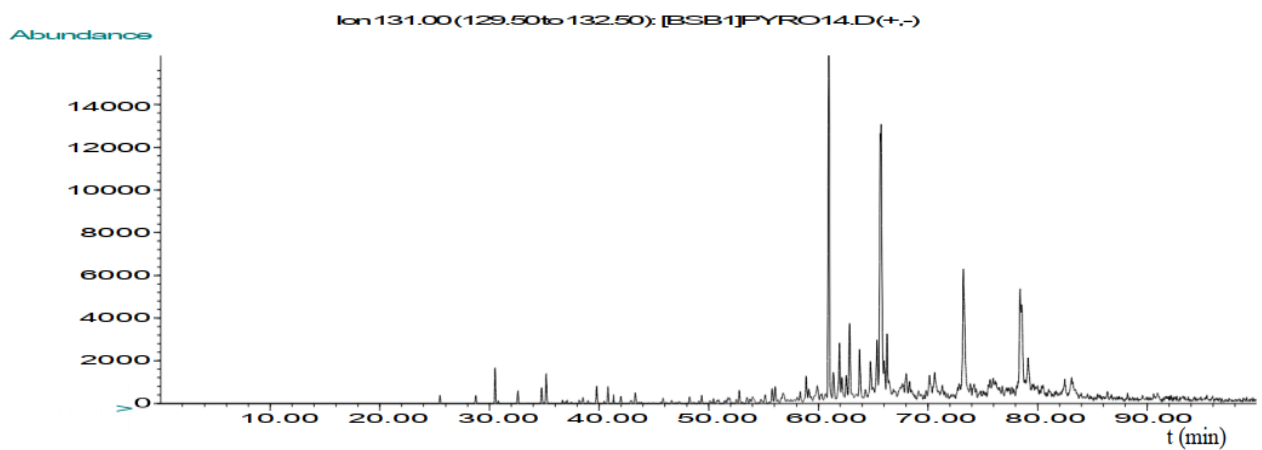


Fig. B6. Extraction des styrènes

Tableau B1

Principaux composés de synthèse par pyrolyse de l'huile de palme à 530°C sous 1 atm (Figures B1 à B6).

t_{ret} (min)	Nb. C	Paraffines	Nb. C	Alcènes	Nb. C	Alkyl- benzènes	Nb. C	Styrènes	Nb C avec COO	Esters
17,47	7		7	0	7		-		4	0
21,287	8	1 823 943	8	4 459 449	8	3 838 164	-		5	0
25,185	9	2 563 520	9	4 040 280	9	2 917 673	9	78 773	6	5 453 278
29,217	10	2 701 579	10	5 350 253	10	3 349 078	10	406 481	7	8 100 321
33,259	11	3 546 943	11	15 704 851	11	1 024 938	11	460 906	8	5 797 715
37,236	12	4 101 190	12	6 197 347	12	3 311 648	12	716 427	9	8 770 915
41,087	13	6 437 644	13	8 459 144	13	1 841 129	13	809 122	10	20 083 220
44,781	14	6 747 071	14	12 138 832	14	1 954 731	14	618 397	11	9 090 636
48,334	15	9 796 705	15	10 755 025	15	2 300 216	15	351 508	12	8 944 981
51,636	16	5 871 047	16	7 924 434	16	1 900 621	16	314 259	13	9 175 178
54,801	17	7 696 271	17	14 006 465	17	2 987 426	17	345 219	14	10 484 505
57,813	18	4 151 428	18	3 935 563	18	2 134 937	18	592 998	15	3 840 100
60,669	19	2 269 509	19	0	19	2 410 913	19	788 112	16	49 175 761
63,411	20	4 111 549	20	2 421 829	20	1 295 293	20	1 426 263	17	5 417 938
66,02	21	0	21	0	21	292 846	21	84 043	18	41 236 997
68,615	22	0	22	0	22	1 024 281	22	733 216	19	1 447 972
71,247	23	0	23	0	23	618 282	23	620 793	20	2 818 790
73,967	24	0	24	0	24	137 507	24	297 784	21	5 730 465
76,844	25	0	25	2 416 682	25	300 681	25	350 999	22	0
79,963	26	0	26	0	26	746 295	26	0	23	5 906 595
83,445	27	0	27	2 054 279	27	205 101	27	0	24	2 790 813
87,41	28	0	28	0	28	0	28	0	25	0
91,974	29	0	29	433 571	29	0	29	0	26	0
97,381	30	0	30	507 420	30	0	30	0	27	0

Références bibliographiques

- [1] L.M.Terry, C. Li, J.J. Chew, A. Aqsha, B.S. How, A.C.M. Loy, B.L.F. Chin, D.S. Khaerudini, N. Hameed, G. Guan, J. Sunarso, Bio-oil production from pyrolysis of oil palm biomass and the upgrading technologies: A review, *Carbon resources conversion* 4 (2021) 239-250.
- [2] R. Stern, J.C. Guibert, *Les huiles végétales et leurs dérivées : carburants de substitution (Analyse critique)*, Revue de l'Institut Français du pétrole 38(1) (1983) 121-135.
- [3] A. Abollé, Synthèse de carburants à partir des huiles végétales par craquage catalytique par simulation sur unité pilote, Thèse de docteur-ingénieur, Université d'Abidjan-Cocody N°289/98 (1998).
- [4] C. Kapseu, Production, analysis and applications of vegetable oils in Africa,

- Oléagineux Corps gras Lipides* 16(4) (2009) 215-229.
- [5] A. Abollé, H. Planche, A. Trokourey, G. Ado, Pyrolysis of water-in-oil emulsions and vegetable oils in the presence of methylcyclohexane, analysed by GC/MS, *International Journal of Engineering and Technical Research* (IJETR) 7(1) (2017) 2454-4698.
- [6] N.P.-K. Ouattara, M. Fofana, La Production Artisanale De L'huile De Palme Et De "Savon Kabakrou" Dans les Sous-Préfectures de Divo et Aboisso en passant par Bonoua : Entre soulagement économique des ménages et destruction de la santé des Femmes productrices, *American Research Journal of Humanities and Social Science* (ARJHSS) 2(12) (2019) 8-20.
- [7] M. Tawanda, T. Arash, Y. Jianglong, K. Alireza, R. A. S. I. Hussein, A review on biomass as a substitute energy source: Polygeneration influence and hydrogen rich gas formation via pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 175 (2023) 106-121.
- [8] P. Arnaud, Cours de chimie organique, Dunod, Paris (1993) 521.
- [9] A. Abollé, Etude du craquage catalytique des huiles des huiles végétales, mémoire de Diplôme d'Etude Approfondies, option Energétique, FAST, Université Nationale de Côte d'Ivoire (1995).
- [10] P. Behrenbruch, T. Dedigama, *Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties*, Journal of Petroleum Science and Engineering, Petroleum Exploration and Production Research in Australia 57 (2007) 166-180. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.10.016>
- [11] R.N.G. Santos, E.R.A. Lima, M.L.L. Paredes, ASTM D86 distillation curve: Experimental analysis and premises for literature modeling, *Fuel* 284 (2021) 118958. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118958>.
- [12] P. Rosiod, Valorisation de l'huile de coprah par craquage catalytique, Mémoire d'Ingénieur, E.N.S.C.M., Montpellier (1982).
- [13] P. Lozano, Production de carburants à partir des huiles végétales – Application à l'huile de palme, Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M., Montpellier (1982).
- [14] S.S. Lam, W.A. Wan Mahari, C.K. Cheng, R. Omar, C.T. Chong, H.A. Chase, *Recovery of diesel-like fuel from waste palm oil by pyrolysis using a microwave heated bed of activated carbon*, *Energy* 115 (2016) 791-799. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.076>
- [15] K.L. Chin, P.S. H'ng, H.K. Eng, S.H. Lee, W.C. Lum, Y.Y. Chin, *Yield and calorific value of bio oil pyrolysed from oil palm biomass and its relation with solid residence time and process temperature*, *Asian J. Sci. Res.* 8(3) (2015) 351-358.
- [16] M. Sukiran, C. Chin, N.K. Abu Bakar, *Bio-oils from pyrolysis of oil palm empty fruit bunches*, *Am. J. Appl. Sci.* 6 (2009) 869-875.
- [17] A. Abollé, Contribution à la valorisation des huiles végétales en carburants, Thèse d'Etat, Université Félix Houphouët Boigny, Abidjan (2016).
- [18] A. Abollé, K. Loukou, P. Henri, *The viscosity of diesel oil and mixtures with straight vegetable oils: Palm, cabbage*

- palm, cotton, groundnut, copra and sunflower*, Biomass and Bioenergy 33 (2009) 1116-1121.
doi:10.1016/j.biombioe.2008.01.012
- [19] S.Y. No, *Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation: A review*, Renew. Sustain. Energy Rev. 40 (2014) 1108–1125.
- [20] S. Zhang, Y. Liu, *Mechanism of fatty acid decarboxylation catalyzed by a non-heme iron oxidase (UndA): a QM/MM study*, Organic and Biomolecular Chemistry 17 (2019) 9808.
- [21] L.M. Terry, C. Li, J.J. Chew, A. Aqsha, B.S. How, A.C. M. Loy, B.L.F. Chin, D. S. Khaerudini, N. Hameed, G. Guan, J. Sunarso, *Bio-oil production from pyrolysis of oil palm biomass and the upgrading technologies: A review*, Carbon resources conversion 4 (2021) 239-250.
- [22] A. Abdul Rahman, N. Abdullah, F. Sulaiman, *Temperature effect on the characterization of pyrolysis products from oil palm fronds*, Adv. Energy Eng. (AEE) 2(1) (2014) 14-21.
- [23] J.O. Ogunkanmi, D.M. Kulla, N.O. Omisanya, M. Sumaila, D.O. Obada, D. Dodoo-Arhin, *Extraction of bio-oil during pyrolysis of locally sourced palm kernel shells: Effect of process parameters*, Case Stud. Therm. Eng. 12 (2018) 711–716.
- [24] A. Coulibaly, *Valorisation de la coque de noix de cajou pour la production de biocarburants*, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny de Yamoussoukro, N°20/2024 (2024).
- [25] https://rnc.bfmtv.com/actualites/societe/transports/diesel-ou-essence-quel-carburant-emet-le-plus-de-co2_AV-201806030102.html (Consulté le 26/11/2024).