

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : *Energies Renouvelables*

Par :

Mlle Benamara ikhlass

Sur le thème

Modélisation et Expérimentation de la pyrolyse des résidus de l'industrie oléicole

Soutenue publiquement le 17/04/2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Merad Abdelkrim	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr Amara Sofiane	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr Tarabet Lyes	Professeur	EMP - Alger	Examineur
Mr Lasri Boumediene	Professeur	Université de Saida	Examineur
Mr Liazid Abdelkrim	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr Baghdadli Tewfik	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur
Mr Fouzi Tabet	Chercheur	Renewables Academy (RENAC)AG, Allemagne	Invité

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu le Tout-Puissant de m'avoir donné la santé et l'énergie nécessaires pour mener à bien mes études et mes travaux de recherche.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse de doctorat. Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien, l'encouragement et la collaboration de nombreuses personnes.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, monsieur le professeur Sofiane Amara, pour sa guidance éclairée, son expertise inestimable et son engagement indéfectible envers notre projet de recherche. Ses conseils judicieux et sa patience ont été des atouts précieux tout au long de ce voyage académique. Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie.

Je tiens à remercier aussi monsieur Fouzi Tabet, chercheur a Renewables Academy (RENAC)AG, Allemagne, pour son engagement, son soutien et ses, conseils. Merci infiniment pour votre précieuse collaboration et votre influence positive sur ce travail de recherche.

Je tiens à exprimer ma gratitude à madame Aise Deliboran , docteur a l'université de Cadessi IZMIR-Turquie , pour son aide, son accueil et son suivi efficace durant ma période de stage, ainsi qu'à toute l'équipe de son institut .

Je désire exprimer mes plus vifs remerciements à madame Mari Luz Sanchez Silva, professeur à l'université de Castilla-la Mancha UCLM – Ciudad real ESPAGNE, pour ses conseils durant ma période de stage et pour son accueil au laboratoire d'ingénierie chimique à l'UCLM.

Je remercie chaleureusement docteur Hakim belkhalfa , le directeur du plateaux techniques d'analyses Physico-chimiques « PTAPC » Ouargla , ainsi le docteur Youcef Rahmani , pour leurs accueil, l'échange d'informations et l'accès au différents dispositifs et appareils d'analyse lors de mon séjour au PTAPC Ouargla .

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers les membres du jury Monsieur Merad Abdelkrim, professeur à l'Université de Tlemcen ; Monsieur Tarabet Lyes, professeur à l'EMP -Alger ; Monsieur Lasri Boumediene, professeur à l'Université de Saida ; Monsieur Liazid Abdelkrim, professeur à Université de Tlemcen ; Monsieur Baghdadli Tewfik, professeur à l'Université de Tlemcen. Votre présence et votre expertise ont grandement enrichi cette étape cruciale de mon parcours académique. Merci de m'avoir accordé votre temps précieux, de partager vos connaissances qui ont contribué à approfondir ma réflexion. Je suis honoré d'avoir pu bénéficier de vos conseils éclairés. Je suis reconnaissante pour la bienveillance dont vous avez fait preuve tout au long de ce processus. Merci infiniment pour votre engagement envers l'avancement de la recherche et pour avoir joué un rôle essentiel dans la validation de mes travaux.

Je tiens à exprimer aussi mes remerciements à Monsieur Walid Kherbouche, le sous-directeur de l'huilerie « Interentreprise kherbouche », pour son accueil et pour l'offert de la matière première.

Je n'oublie pas de mentionner ma famille et mes amis, exceptionnellement mes chers parents, qui ont été une source constante de soutien émotionnel et de motivation. Leur compréhension, leur encouragement et leur patience ont été les piliers sur lesquels je me suis appuyé tout au long de cette aventure.

À tous ceux qui ont été une partie intégrante de ce voyage, je vous adresse mes plus sincères remerciements. Votre impact sur ma vie académique restera gravé dans ma mémoire.

Ikhlass

Bibliographie de l'auteur :

Publication Internationale :

Modelling and simulation of fast pyrolysis of pomace from three-phase olive mill targeting optimal yields of pyrolysis products

Ikhlass. Benamara, Sofiane Amara, Fouzi Tabet

DOI : 10.1080/17597269.2023.2250636

Communications scientifiques :

- **Ikhlass. Benamara , Sofiane. Amara**, Premier séminaire national sur la valorisation des ressources naturelles et de l'environnement "**VRNE 2022**": 30 Mars 2022.
- **Ikhlass . Benamara , Sofiane.Amara** , La conférence internationale sur l'économie durable, l'énergie et l'environnement - prospective de modélisation "**ICS3EPN 22**".
- **Ikhlass . Benamara, Sofiane.Amara**, Congrès international sur l'énergie et le génie des procédés industriels des procédés industriels « **CEGPI'22**".
- **Ikhlass . Benamara , Sofiane.Amara**, Seventh International Symposium on Dielectric Materials and Applications "**ISYDMA'7**".
- **Ikhlass . Benamara , Sofiane.Amara**, The First International Conference on Advanced Renewable Energy Systems"**ICARES '22**"
- **Ikhlass . Benamara , Sofiane.Amara** , The National Seminar of Physics, Chemistry, and Their Applications Webinar "**NSPCA'23**"
- **Ikhlass . Benamara , Sofiane.Amara**, The National virtual Conference Algerian Conference On Mechanics And Solar Energy. **Ouargla-Algeria 2023**
- **Ikhlass . Benamara , Sofiane.Amara** , The International Congress of Analytical Electrochemistry and Separation Techniques "**ICACEST'2022**".

Sommaire

LISTE DE SYMBOLES ET ABREVIATIONS	
LISTE DE FIGURES.....	
LISTE DE TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LA BIOMASSE	4
1.1 INTRODUCTION	5
1.2 EVOLUTION DE LA CONSOMMATION D'ÉNERGIE DANS LE MONDE :	5
1.3 EVOLUTION DE LA CONSOMMATION D'ÉNERGIE EN ALGÉRIE :.....	7
1.4 L'ÉNERGIE DE BIOMASSE.....	9
1.4.1 Définition et potentiel :	9
1.4.2 Originalité de la biomasse :	9
1.5 CLASSIFICATION DE LA BIOMASSE :.....	10
1.5.1 Classification en fonction de l'activité économique :	10
1.5.2 Classification en fonction de l'activité physique :.....	10
1.6 PRÉSENTATION GÉNÉRALE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE :.....	11
1.6.1 Composition chimique :	11
1.6.2 Structure :.....	11
1.6.2.1 La cellulose :.....	12
1.6.2.2 L'hémicellulose :.....	12
1.6.2.3 La lignine :	12
1.7 L'UTILISATION DES BIOMASSES LIGNOCELLULOSIQUE POUR LA PRODUCTION D'ÉNERGIE :	13
1.7.1 La gazéification	15
1.7.2 La pyrolyse.....	16
1.8 ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX ET ÉCONOMIQUES :.....	16
1.8.1 Aperçu sur la production des déchets en Algérie :.....	16
1.8.2 Les déchets générés par l'industrie oléicole en Algérie :.....	18
1.8.2.1 Grignons d'olive :	18
1.8.2.2 Les margines :.....	19
1.8.2.3 Impact des grignons d'olive non valorisés sur l'environnement	19
1.8.2.4 Impact environnemental des margines :.....	20
1.8.2.5 Les différentes filières de valorisation des grignons d'olive :	21
1.9 CONCLUSION :.....	23
CHAPITRE 2 : MODÉLISATION ET SIMULATION	22
2.1 INTRODUCTION :.....	23
2.2 CHOIX DU LOGICIEL « SUPER PRO DESIGNER » :	23
2.3 SIMULATION DU PROCESSUS DE PYROLYSE :	23
2.3.1 Description du modèle utilisé :	23
2.3.2 Voies de dégradation et paramètres cinétiques :	28
2.3.2.1 Dégradation de la cellulose et cinétique :.....	28
2.3.2.2 Dégradation et cinétique des hémicelluloses et de la lignine :.....	28
2.3.2.3 Les sections de processus de pyrolyse :.....	28
2.3.2.3.1 Section de prétraitement de la biomasse :.....	28
2.3.2.3.2 Section de pyrolyse :.....	28
2.3.2.3.3 Section de collecte des produits de pyrolyse :	29
2.4 RÉSULTATS ET DISCUSSION :	29
2.4.1 Validation du modèle cinétique avec les résultats qui existe dans la littérature :.....	29
2.4.2 L'influence de température et du temps de séjour sur la conversion de la biomasse.....	33
2.4.3 L'influence des paramètres opératoires sur les rendements des produits de pyrolyse	34
2.4.4 L'influence du temps de séjour sur les rendements des produits de pyrolyse	37

2.4.5	Analyse des résultats de simulation de la pyrolyse en termes de rendement en Bio-charbon, en gaz de synthèse et en bio-huile :	42
2.5	CONCLUSION :	43
CHAPITRE 3 : MATÉRIAUX ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION		44
3.1	INTRODUCTION :	45
3.2	LA MATIÈRE PREMIÈRE UTILISÉE POUR PYROLYSE :	45
3.3	MATÉRIELS ET MÉTHODES D'ANALYSE ET CARACTÉRISATION	45
3.3.1	Analyse DRX et XRF :	45
3.3.2	Analyse MEB-EDX :	46
3.3.3	L'analyse thermogravimétrique ATG :	47
3.3.4	Teneur en matière organique :	48
3.3.5	Analyse élémentaire :	49
3.3.6	Analyse « SAA » :	50
3.3.7	L'humidité :	51
3.3.8	Analyse FTIR :	52
3.3.9	Analyse des fibres :	53
3.3.10	Détermination de la teneur en chlorures :	55
3.3.11	Détermination des valeurs de pH :	55
3.3.12	Détermination du taux de cendres :	55
3.3.13	Détermination des teneurs en matières volatiles :	56
3.3.14	Mesure du PCS et PCI :	56
3.4	CONCLUSION :	56
CHAPITRE 4 : EXPÉRIMENTATION		57
4.1	INTRODUCTION :	58
4.2	PRÉSENTATION DE L'INSTALLATION EXPÉRIMENTALE :	58
4.3	PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE :	58
4.3.1	Préparation de l'échantillon :	58
4.3.2	Caractérisation de l'échantillon :	59
4.3.2.1	Composition et propriétés des grignons d'olive :	59
4.3.2.2	Analyse thermogravimétrique :	61
4.3.2.3	Analyse par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier :	63
4.3.2.4	Mesure du PCS et PCI :	64
4.3.2.5	Analyse des fibres :	65
4.3.3	Présentation du banc d'essais :	65
4.3.4	La pyrolyse des grignons d'olive :	66
4.4	ANALYSE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS :	68
4.4.1	L'influence de la vitesse de chauffe sur les produits de pyrolyse :	69
4.4.2	L'influence du temps de séjour et de température sur les produits de pyrolyse :	71
4.5	BILAN MASSIQUE DE PROCESSUS DE PYROLYSE DES GRIGNONS D'OLIVE DANS LES CONDITIONS OPTIMALES DE PRODUCTION :	76
4.6	CONCLUSION :	77
CHAPITRE 5 : LE POTENTIEL D'UTILISATION DU BIO CHARBON DE PYROLYSE COMME ADSORBANT		79
5.1	INTRODUCTION :	80
5.2	CARACTÉRISATION DU BIO-CHARBON DE PYROLYSE :	80
5.3	ÉVALUATION DU PCS, PCI ET DU RENDEMENT ÉNERGÉTIQUE DU BIO-CHARBON :	84
5.4	MORPHOLOGIE DE BIOCHAR DE PYROLYSE :	85
5.5	LA CAPACITÉ D'ADSORPTION DE DIFFÉRENTS MÉTAUX LOURDS PAR LE BIO-CHARBON DE PYROLYSE :	87
5.6	LA CAPACITÉ D'ADSORPTION DU BLEU DE MÉTHYLÈNE PAR BIO CHARBON DE PYROLYSE :	90
5.7	CONCLUSION :	92
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		6-80

Liste de symboles et abréviations

Abréviation /Symbole	Signification
G.O	Grignons d'olive
B.C.G.O	Bio charbon de pyrolyse des grignons d'olive
ATG	Analyse thermogravimétrique
DTG	Dérivé de la thermogravimétrie
B.M	Bleu de méthylène
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
S	Soufre
C	Carbone
O	Oxygène
H	Hydrogène
N	Azote
Fe	Fer
Cu	Cuivre
Zn	Zinc
Cl	Chlorures
B	Bore
Br	Brome
Al	Aluminium
Mg	Magnésium
Zr	Le zirconium
Mn	Manganèse
Ca	Calcium
Pb	Plomb
Na	Sodium
Si	Silicium
GN	Gaz Naturel
GNL	Gaz Naturel Liquéfié
GWh	Giga Wattheure = 1000
K Tonnes	Kilo Tonnes
Tec	Tonne équivalent charbon
K Tep	Kilo tonne équivalent pétrole
Tep	Tonne équivalent pétrole

M Tep	Million de tonnes équivalent pétrole
OCDE	L'Organisation de coopération et de développement économique (38 pays membres)
CEI	Communauté des États indépendants - (Kazakhstan, Kirghizistan, Moldavie, Ouzbékistan, Russie, Tadjikistan, Turkménistan et Ukraine)

Liste de figures

Titre de la figure	Page
Figure 1.1. Évolution de la consommation mondiale d'énergie primaire (BP2022)	6
Figure 1.2. Structures chimique et cristalline de la cellulose	12
Figure 1.3. Structure moléculaire des principaux sucres constituant l'hémicellulose	12
Figure 1.4. Principaux éléments constitutifs de la lignine	13
Figure 1.5. La quantité de différents types de déchets en Algérie (Système National d'Information sur les Déchets SNID, 2022)	16
Figure 1.6. Les résidus de l'industrie oléicole (a- grignons d'olive, b- margines)	17
Figure 1.7. Les différentes méthodes de valorisation des grignons d'olive	20
Figure 2.1. Aperçu simplifié du processus de pyrolyse des grignons d'olive pour la production de biocarburants	23
Figure 2.2. Principe de superposition de la conversion des différents composants lignocellulosiques des grignons d'olive	23
Figure 2.3. Les facteurs d'Arrhenius et les voies de dégradation de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose.	24
Figure 2.4. Diagramme de processus de pyrolyse de la biomasse dans Super Pro Designer.	27
Figure 2.5. Comparaison des résultats de simulation obtenus par notre modèle avec les résultats expérimentaux de la littérature sur la pyrolyse de la coquille d'olive	33
Figure 2.6. Comparaison des rendements expérimentaux des produits de pyrolyse (noyaux d'olive, bois d'olive) [1] à 600°C avec les rendements obtenus par notre simulation.	33
Figure 2.7. Conversion de la biomasse en fonction du temps de séjour et de la température	34
Figure 2.8. L'effet de la température sur les rendements en produits de la pyrolyse des grignons d'olive à différents temps de séjour fixes	37
Figure 2.9. Effet du temps de séjour sur (a) le rendement en bio-huile (b) le rendement en gaz de synthèse, (c) le rendement en bio-charbon en fonction de la température de pyrolyse	40
Figure 3.1. Analyseur de diffraction de Rayons X (marque : ULTIMA IV , référence : BD64000267-01), Laboratoire URMER	47
Figure 3.2. Analyseur MEB HITACHI TM 1000 (l'unité URMER-Tlemcen)	48
Figure 3.3. Analyseur ATG : LABSYS evo TGA (SETARAM instrumentation)	49
Figure 3.4. La calcination des grignons d'olive.	50
Figure 3.5. Matériel et étapes de filtration	52
Figure 3.6. Étapes et matériel utilisé pour la détermination du taux d'humidité dans les grignons d'olive.	53
Figure 3.7. Matériel et Appareils utilisé pour l'analyse FTIR.	54
Figure 3.8. Matériel utilisé pour l'analyse des fibres (cellulose, hémicellulose, lignine)	55
Figure 3.9. La détermination de teneur en chlorures	56

Figure 4.1. Les étapes de préparation de l'échantillon (G.O)	59
Figure 4.2. Courbe ATG et les variations du flux de chaleur des grignons d'olive.	62
Figure 4.3. Spectre FTIR de grignons d'olive	63
Figure 4.4. Montage expérimental de procédé de pyrolyse.	67
Figure 4.5. Le rendement en produits de pyrolyse en fonction de la vitesse de chauffe et de température.	69
Figure 4.6. Le rendement en produits de pyrolyse en fonction du temps de séjour et de température.	76
Figure 5.1. Micrographie électronique à balayage du biochar produit à différentes températures de pyrolyse (300 °C, 400°C, 500°C ,600°C)	86
Figure 5.2. Le protocole expérimental de détermination de la capacité d'adsorption des métaux par bio-charbon de pyrolyse.	89
Figure 5.3. Concentrations de bleu de méthylène en fonction du temps. Vitesse d'agitation = 120 tr/min, dosage du bio-charbon = 1 g/L, température = 30 °C.	91

Liste de tableaux

Titre du tableau	La page
Tableau 1.1. Consommation nationale par forme d'énergie en Algérie	8
Tableau 1.2. La composition élémentaire de diverses biomasses lignocellulosiques (% de masse sur une base sèche)	11
Tableau 1.3. Types de procédé de pyrolyse selon les principaux paramètres de fonctionnement.	16
Tableau 2.1. la discription des différents blocs réacteurs dans le modèle de simulation.	26
Tableau 2.2: Propriétés des matières premières de biomasse utilisées	31
Tableau 2.3 : Étude comparative des taux de production pour les valeurs expérimentales et de simulation à différentes températures entre 450 et 600°C.	32
Tableau 2.4. Paramètres introduits pour les tests de simulations	41
Tableau 2.5. Aperçu des conditions d'exploitation optimales et des rendements rapportés dans la littérature récente pour la production de biocarburants par pyrolyse.	42
Tableau 2.6. Bilan massique pour la production globale de biocarburants par notre modèle dans les conditions optimales de production de (bio-huile, biocharbon, gaz de synthèse).	43
Tableau 4.1. Propriétés physico-chimiques des grignons d'olive	60
Tableau 4.2. Teneur en métaux et minéraux dans les grignons d'olive	61
Tableau 4.3. Plages de température ATG associées aux différentes étapes de la pyrolyse	63
Tableau 4.4. L'identification de différentes liaisons présentes dans le grignon d'olives.	64
Tableau 4.5. Pouvoir calorifique supérieur de grignons d'olive	64
Tableau 4.6. Contenu en cellulose, hémicellulose, et lignine des grignons d'olive.	65
Tableau 4.7. Bilan massique pour la production globale de biocarburants à partir de la pyrolyse dans les conditions optimales de production.	77
Tableau 5.1. Propriétés physico-chimiques de bio charbon dans différentes conditions	81
Tableau 5.2. Propriétés chimiques de bio charbon dans différentes conditions de pyrolyse	82
Tableau 5.3. Contenu de bio charbon en éléments chimiques dans différentes conditions de pyrolyse.	83
Tableau 5.4. Le pouvoir calorifique inferieur et supérieur du bio-charbon.	85
Tableau 5.5. La capacité d'adsorption de métaux par bio-charbon	90

Introduction Générale

Introduction Générale :

L'augmentation de la population, associée à l'épuisement progressif des combustibles fossiles ainsi qu'aux problèmes environnementaux tels que le réchauffement climatique liés à l'exploitation des ressources fossiles, a incité le développement de nouvelles alternatives pour réduire les effets des différentes pratiques sur l'environnement. La biomasse, y compris les sous-produits des processus agricoles, est largement disponible et peut être utilisée pour le développement d'énergie durable et renouvelable, de biomatériaux et de bioproduits à partir de la biomasse, ce qui contribue grandement à minimiser les problèmes environnementaux et à réduire la consommation de combustibles fossiles [1] [2], [3]. De ce fait, La biomasse lignocellulosique se trouve dans les centres de recherche qui travaillent sur la production de biocarburants de substitution et sur les nouveaux secteurs de la biotechnologie [4]. Une grande quantité de matière lignocellulosique est générée par les usages agro-industriels, et d'ailleurs l'agriculture est perçue comme une source significative de biomasse à usage bioénergétique [5].

Parmi les biomasses potentielles, le grignon d'olive (G.O) ou (O.P : Olive Pomace), également connu sous le nom de marc d'olive ou balle d'olive, est un déchet solide généré après la production d'huile d'olive, qui est considéré comme l'un des sous-produits agro-industriels les plus abondants dans la région méditerranéenne [6]. Pour une usine d'huile d'olive fonctionnant dans un système continu à trois phases, le traitement de 1 000 kg d'olives peut générer 200 kg d'huile d'olive, et 550 kg de grignons d'olive (G.O) en tant que sous-produit valorisable de la biomasse [7], [8] .

Le système de broyage centrifuge continu à trois phases, qui est le processus le plus courant dans les huileries méditerranéennes modernes, génère à la fin une partie solide (le grignon, qui est un mélange de noyaux d'olive, d'écorce, de pulpe et de deux fragments liquides : l'huile et les eaux usées) [9]. L'utilisation potentielle des eaux usées et des grignons (qui sont généralement éliminés en tant que déchets) a été étudiée ces dernières années dans le but de minimiser leur impact négatif sur l'environnement [10].

La production mondiale d'huile d'olive s'élevant à 3 098 500 tonnes pour la campagne 2021/2022 [11], la production attendue de grignons d'olive par extraction par système de centrifugation en trois phases serait de 8 520 875 tonnes/an.

L'Algérie dispose d'un secteur très important qui génère de considérables quantités de sous-produits qui sont brûlés ou rejetés dans l'environnement sans aucun traitement préliminaire. L'Algérie, avec un total de 400 huileries et plus de 5 millions d'oliviers a une production annuelle moyenne de 22000 tonnes/an d'huile d'olive[12] , avec une génération de presque 60280 tonnes/an de grignons d'olive par extraction par système de centrifugation en trois phases.

Cependant, Les grignons d'olive ont un impact négatif sur le sol en raison de leurs phytotoxicité élevée [9] et de ses propriétés antimicrobiennes [13], ainsi que de leurs potentiels de pollution qui nécessite un

traitement coûteux pour son élimination [14], [15]. Les G.O contiennent de l'huile d'olive résiduelle (5-8% sur la base de la matière sèche) et des quantités significatives d'eau ($26 \pm 0,39\%$ sur la base de la matière sèche) en fonction de la variété d'olive et du système d'extraction utilisé [16], [17]. Il existe de nombreuses voies alternatives pour le traitement des grignons d'olive dans le contexte de la bioéconomie circulaire, y compris les biocarburants tels que le bioéthanol, le biodiesel et l'hydrogène par gazéification hydrothermale catalytique. En outre, le G.O a également été testé en tant que substance dans les processus de fermentation, y compris la digestion anaérobie, la production de cellulose bactérienne, ainsi que la fermentation en milieu solide pour la production de xylanase et d'enzymes cellulosiques. De même, l'utilisation des G.O a également été proposée pour le développement de bioproduits, de biomatériaux et d'engrais, d'adsorbants pour l'élimination des métaux lourds, ou de matériaux de charge pour le développement de nouveaux composites polymères.

En outre, les G.O peuvent être transformés en énergie ou en produits utiles par divers processus de conversion thermochimique, tels que la pyrolyse [18], [19] la combustion, la liquéfaction et la gazéification [20].

La pyrolyse, qui est la décomposition thermique de la biomasse en absence d'oxygène, a attiré l'attention en tant que processus prometteur de conversion de la biomasse [20], [21]. La pyrolyse est actuellement l'une des méthodes les plus efficaces pour convertir de grandes quantités de biomasse en produits de valeur qui pourraient être utilisés pour diverses applications telles que l'alimentation en énergie ou la récupération de biomatériaux de grande valeur, et elle a été fréquemment étudiée pour la conversion des grignons d'olive. Le processus de pyrolyse génère trois produits principaux, qui peuvent être utilisés sous nombreuses formes : le bio-charbon, la bio-huile et une fraction gazeuse appelée gaz de synthèse. La bio-huile peut être utilisée directement comme source de carburant, mélangée à un mélange de carburants, utilisée comme source de produits de base ou comme précurseur de produits chimiques spécialisés, tandis que le gaz de pyrolyse obtenu, appelé "gaz de synthèse", a un contenu calorifique élevé et peut être utilisé comme un biocarburant pour alimenter le processus. En effet, la pyrolyse de la biomasse offre une solution pour le traitement des déchets organiques, en les convertissant en produits utiles plutôt que de les laisser se décomposer et libérer du méthane qui est un gaz à effet de serre, dans l'environnement. Cela contribue à une gestion durable des déchets et à la promotion d'une économie circulaire. En outre, la pyrolyse de la biomasse peut être mise en œuvre à petite échelle, ce qui la rend adaptée aux communautés rurales et aux pays en développement. Elle peut favoriser le développement local en créant des opportunités d'emploi dans la collecte de la biomasse, la conversion par pyrolyse et l'utilisation des sous-produits.

C'est dans cette perspective que la présente étude a été réalisée. L'objectif est d'étudier la valorisation thermochimique « Pyrolyse » des sous-produits solides de l'industrie oléicole. Pour atteindre cet objectif, nous avons divisé notre travail en deux parties : une première partie dans laquelle nous avons effectué

une modélisation et une simulation du processus de pyrolyse en utilisant l'outil Super pro designer. La seconde partie, purement expérimentale comprenant la préparation de l'échantillon, la caractérisation et les essais de pyrolyse réalisés à l'institut de recherche de l'huile d'olive en Turquie.

Le présent manuscrit de thèse comprend les chapitres suivants :

- Le premier chapitre présente une vision générale sur la biomasse lignocellulosique et sa composition en lignine, cellulose et hémicelluloses. Il aborde ensuite les sous-produits de l'olivier, leur impact sur l'environnement, les voies de valorisation de ces sous-produits ainsi que les enjeux environnementaux et économiques.
- Le deuxième chapitre traite les différentes méthodes de caractérisation de la biomasse lignocellulosique et des produits de pyrolyse.
- Le troisième chapitre est dédié à la modélisation et la simulation du processus de pyrolyse des grignons d'olive en réalisant les différents tests afin d'identifier les températures optimales de pyrolyse et les temps de séjour permettant d'obtenir les rendements les plus élevés.
- Le quatrième chapitre est réservé à l'expérimentation, plusieurs tests expérimentaux ont été réalisés à différentes conditions. Une description de la méthode, des étapes suivies, et du matériel utilisé est donné. Un bilan massique a été fourni à la fin de ce chapitre.
- Le cinquième chapitre est consacré à l'étude du potentiel d'utilisation du bio charbon de pyrolyse des grignons d'olive comme adsorbant des métaux et du bleu de méthylène.

*Chapitre 1 : Etat De L'art Sur La
Biomasse*

1.1 Introduction :

Ce chapitre donne un aperçu sur l'évolution de la consommation d'énergie dans le monde et en Algérie, et de la production des déchets. Ensuite, une évaluation de l'état de l'art de la biomasse est élaborée, en mettant particulièrement l'accent sur ses enjeux environnementaux et économiques. Nous avons commencé par examiner les différentes formes de biomasse et leur potentiel énergétique, Cependant, l'exploitation du potentiel de la biomasse, nécessite une compréhension des défis techniques, environnementaux et économiques associés. De plus, ce chapitre examine les technologies de conversion de la biomasse en énergie, en bioproduits et en matériaux.

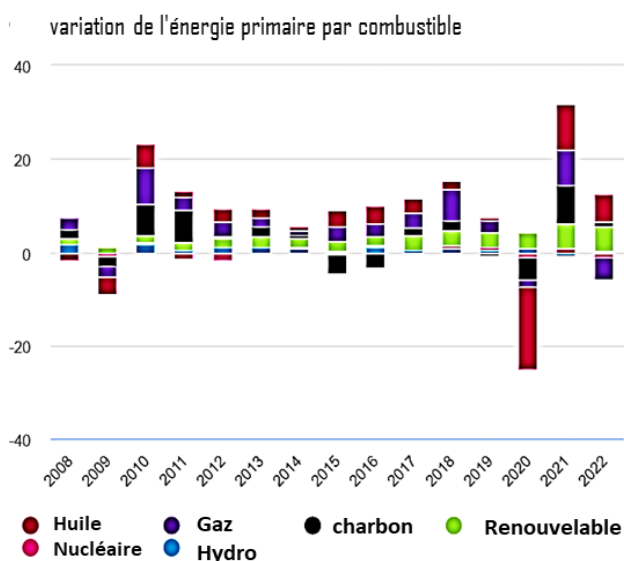
1.2 Evolution de la consommation d'énergie dans le monde :

L'évolution de la consommation d'énergie dans le monde a connu une trajectoire significative au cours des dernières décennies. Au fil du temps, la demande énergétique mondiale a connu une croissance constante, principalement due à l'urbanisation rapide, à la croissance économique, à l'industrialisation et à l'augmentation de la population mondiale. Les énergies fossiles, telles que le pétrole, le charbon et le gaz naturel, ont historiquement dominé le mix énergétique mondial, bien que l'attention se soit progressivement tournée vers les sources d'énergie renouvelable et plus propres, telles que l'énergie solaire, éolienne et hydraulique, pour répondre aux préoccupations environnementales et au changement climatique. L'efficacité énergétique est devenue un enjeu majeur pour réduire la consommation d'énergie et atténuer les émissions de gaz à effet de serre. L'avenir de la consommation d'énergie dépendra de la transition vers des sources d'énergie plus durables et de l'adoption de technologies plus efficaces pour répondre aux besoins croissants tout en préservant la planète. L'évolution de la consommation d'énergie dans le monde est étroitement liée à de nombreux aspects de notre vie, de l'économie mondiale à l'environnement. Au fil des décennies, cette consommation a connu une croissance exponentielle, avec des répercussions considérables sur notre planète et sur nos sociétés.

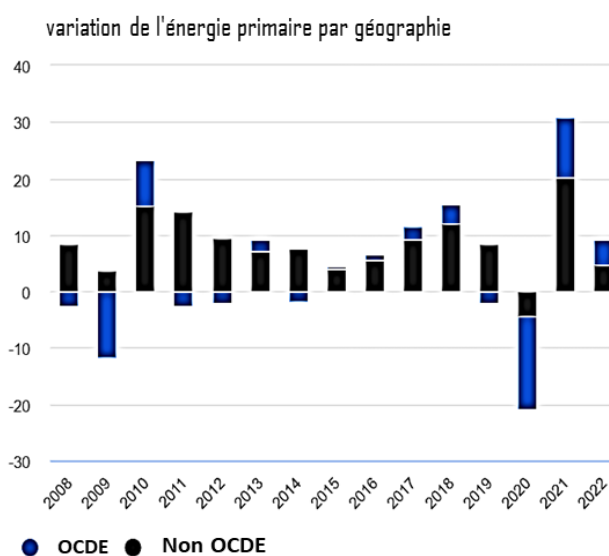
Selon la publication de British Petroleum BP « *Statistical Review of World Energy 2023* », La croissance de la demande d'énergie primaire a enregistré un accroissement par rapport à l'année 2021, avec une augmentation de 1,1 % (6,6 EJ) en 2022, comparé à une hausse de 5,5 % (30,9 EJ) en 2021. En 2022, l'énergie primaire était supérieure de 16,6 EJ par rapport à l'an 2019 avant COVID, la consommation a augmenté dans toutes les régions, à l'exception de l'Europe (-3,8 %) et de la CEI (-5,8 %). La consommation d'énergie primaire dans les pays non membres de l'OCDE a augmenté de 20,5 EJ par rapport aux niveaux pré-COVID de 2019, en grande partie en Chine (14,6 EJ) qui représente 72 % de l'augmentation totale. La demande d'énergie primaire dans les pays de l'OCDE a légèrement diminué par rapport aux niveaux de 2019, s'établissant à 234 EJ en 2022 contre 238 EJ en 2019. L'augmentation de l'offre d'énergie primaire entre 2019 et 2022 a été largement tirée par les sources

d'énergie renouvelables (hors hydroélectricité) (13.5 EJ) et le charbon (10.6 EJ), avec une augmentation de la production de gaz (2.7 EJ) également évidente.

« La prédominance des combustibles fossiles est pratiquement inchangée » : en 2022, ils représentaient encore presque 82 % de la consommation d'énergie primitive et environ 61 % de la production d'électricité au niveau mondial. En effet, la demande mondiale de charbon pour les fortes émissions de CO₂ liées à sa combustion a progressé de 0,6 % en 2022, elle représente 35,4 % de la production électrique mondiale. Parallèlement, la consommation de gaz naturel a reculé de 3 % dans son ensemble en 2022, et en dépit des sanctions, la Russie a encore contribué à près d'un tiers des exportations de gaz au cours de cette année. Le déploiement des énergies renouvelables s'est poursuivi, particulièrement dans le secteur de la production d'électricité : la production d'électricité à partir de sources renouvelables a encore progresser de 14 % en France en 2023 (après une hausse de 16 % en 2022). La Chine reste un acteur central du développement de ces secteurs, représentant 37 % des nouvelles centrales solaires dans le monde en 2022, et 41 % des éoliennes. La production d'énergie nucléaire, qui a baissé de 4,4 % dans le monde en 2022, a connu un léger recul pour représenter un peu plus de 9 % de la production mondiale d'électricité [22]



La consommation d'énergie primaire en 2022 était supérieure de 2,8 % aux niveaux de 2019.



L'énergie primaire en 2022 a atteint un niveau record, les pays non membres de l'OCDE étant à l'origine de la majeure partie de l'augmentation.

Figure 1.1 : Évolution de la consommation mondiale d'énergie primaire [22] (BP2023)

1.3 Evolution de la consommation d'énergie en Algérie :

L'évolution de la consommation d'énergie en Algérie a connu des transformations significatives au fil des années. Depuis son indépendance en 1962, le pays a connu une croissance rapide de sa consommation d'énergie, principalement en raison de l'urbanisation croissante, de l'industrialisation et de l'augmentation de la population. Le secteur de l'énergie en Algérie était historiquement dominé par les hydrocarbures, en particulier le pétrole et le gaz naturel, qui ont alimenté la croissance économique du pays.

Cependant, au cours des dernières années, l'Algérie a fait des efforts pour diversifier sa mixité énergétique en développant davantage les énergies renouvelables, telles que l'énergie solaire et éolienne, afin de réduire sa dépendance aux hydrocarbures et de promouvoir la durabilité environnementale. Ces initiatives visent également à répondre à la demande croissante en énergie tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre.

L'Algérie continue donc de chercher un équilibre entre la satisfaction des besoins énergétiques en croissance et la transition vers une économie plus verte, tout en tenant compte de sa richesse en ressources naturelles. Cette évolution de la consommation d'énergie en Algérie reflète les défis et les opportunités auxquels le pays est confronté pour répondre aux besoins énergétiques de sa population tout en préservant son environnement et en diversifiant son économie.

Selon le bilan énergétique de l'année 2022 de ministère de l'énergie, La consommation nationale a augmenté de (5,9 %), passant de 50.17 M Tep à 53,10 M Tep en 2022, tirée par celle de l'électricité (5,7%) et du gaz naturel (8.3 %), comme détaillé dans le tableau 1.1. [23]

Tableau 1.1 : Consommation nationale par forme d'énergie en Algérie.[23]

Produit	Unités	2021	2022	Evolution	
				Quantité	(%)
Produits pétroliers¹³	K Tep	13 686	13 999	312	2,3
	K Tonnes	13 099	13 402		
Gaz naturel	K Tep	17 930	19 421	1 491	8,3
	10 ⁶ m ³	18 974	20 552		
Electricité	K Tep	15 348	16 219	871	5,7
	GWh	63 442	67 207		
GPL	K Tep	3 157	3 422	266	8,4
	K Tonnes	2 675	2 900		
Coke sidérurgique	K Tep	47	27	-20	-42,4
	K Tec	68	39		
Autres : - Bois	K Tep	2	18	15	612,8
	K Tec	13	91		
TOTAL	K Tep	50 171	53 106	2 935	5,9

Quant aux pertes, elles constituent 6,0% de la consommation nationale en 2022, avec 3,9 M tep, réparties en : Électricité (transport et distribution) : 55 %, Produits gazeux (distribution) : 36 %, et produits liquides : 9%. On remarque un progrès de 5,3 % (0,2 Mtep) en 2022 pour atteindre 3,9 Mtep, tirées par le gaz naturel (61,2 %) et l'électricité (4,6 %).[23]

Selon le Commissariat aux énergies renouvelables et à l'efficacité énergétique (CEREFÉ), la consommation finale d'énergie a atteint 50,2 millions de tep en 2022. Après une baisse de -8,6 % en 2021, revenant à son niveau de 2019. Cette augmentation s'explique par la consommation accrue de la quasi-totalité des produits énergétiques, principalement l'électricité et le gaz naturel.[23]

1.4 L'énergie de biomasse

1.4.1 Définition et potentiel :

Au sens général, le terme biomasse se réfère à la masse totale des organismes vivants qui sont présents dans un environnement naturel défini [24], issu du processus de photosynthèse, qui garantit la mise en place et le maintien des composants structurels (cellulose, hémicellulose et lignine) qui forment la trame fixe de la biomasse des plantes. Ces polymères ont en commun de contenir une forte quantité de carbone, provenant du CO_2 atmosphérique capté lors de la photosynthèse, ce qui leur procure un haut potentiel énergétique [25]. Sur le plan réglementaire, dans le contexte de la loi de programmation européenne n°2005-781 définissant les orientations de la politique énergétique, la biomasse est ainsi définie comme [26] « la partie biodégradable des matières, résidus et produits de l'agriculture, y compris les plantes et les substances animales terrestres et maritimes, de la foresterie et des secteurs connexes, et la partie biodégradable des effluents industriels et des ordures ménagères » .

Le potentiel de la biomasse en tant que source d'énergie est significatif pour plusieurs raisons :

- **Renouvelable** : La biomasse est renouvelable puisqu'elle peut être cultivée, récoltée et produite en permanence. Cela la distingue des sources d'énergie non renouvelables comme les combustibles fossiles.
- **Réduction des émissions de carbone** : Lorsque la biomasse est utilisée de manière durable, elle peut contribuer à réduire les émissions de gaz à effet de serre par rapport aux combustibles fossiles. Lorsqu'elle est brûlée ou transformée en biocarburants, la biomasse libère du dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère, mais ce CO_2 est généralement absorbé par les plantes lors de leur croissance, ce qui crée un cycle carbone neutre.
- **Diversité des applications** : La biomasse peut être utilisée de différentes manières, notamment pour produire de l'électricité, de la chaleur, des biocarburants (comme l'éthanol ou le biodiesel), des produits chimiques et des matériaux. Cette polyvalence en fait une ressource précieuse pour différents secteurs.
- **Réduction des déchets** : L'utilisation de déchets organiques et agricoles dans la production de biomasse contribue à réduire les déchets et à promouvoir une gestion plus durable des ressources.

1.4.2 Originalité de la biomasse :

Les sources de biomasse peuvent être réparties en quatre catégories :

- **Déchets issus de la sylviculture** : déchets produits par les exploitations forestières.
- **Déchets de l'agriculture** : paille de blé, paille d'oléagineux, canne à sucre, lisier, fumier, etc.
- **Résidus de l'aquaculture** : algues, résidus de la pêche

- **Autres sources** : les déchets organiques et les déchets ménagers tels que les effluents des stations d'épuration, les productions des industries agro-alimentaires telles que la transformation des graines huilées, les déchets de fruits et légumes, les distilleries de fromages, de vins et de betteraves, etc.

1.5 Classification de la biomasse :

Les ressources en biomasse sont très diverses. Elles sont souvent classées en rapport avec leur origine et les domaines économiques correspondants, ou en raison de leur nature physique.

1.5.1 Classification en fonction de l'activité économique :

La biomasse est communément classée en fonction des différentes activités [26], [27]:

- Gisements de la production agricole, de la production viticole et de la production arboricole : Ce potentiel est très important étant donné que l'agriculture couvre plus de 2/3 des terres qui produisent de la biomasse. Ces gisements incluent principalement les co-produits de récolte (paille des céréales, du maïs, etc.), les déchets d'élagage (arbres et vignes) et les plantes cultivées dédiées : miscanthus, cynara, switchgrass).
- Gisements de l'industrie du bois : Il regroupe principalement les sous-produits de l'industrie du bois (copeaux, écorces, sciures, etc.) et ceux provenant de la mise en œuvre du bois. Ainsi que des sous-produits de la foresterie (bûches, copeaux, rondins, billes de bois).
- Gisements de l'industrie : Il s'agit essentiellement des résidus de la siloserie, du domaine cosmétique, de l'industrie agro-alimentaire (tourteaux de graines oléagineuses, écorces de fruits, grignons d'olive...) et des distilleries (pulpe, marc, etc.).
- Gisements issus de cultures ligneuses : il s'agit de cultures intensives d'arbres à forte croissance (Eucalyptus, saules, peupliers) destinées à produire directement de la biomasse.

1.5.2 Classification en fonction de l'activité physique :

Les biomasses sont classées comme suit en fonction de leur nature physique [24] :

- Biomasses sèches : Il s'agit essentiellement de sources ligneuses (d'origine sylvicole, agronomique ou urbaine), aussi appelées wood-energy, qui comprennent le bois, les pellets de bois, les résidus de bois en copeaux ou en sciure, de la paille, des résidus de récoltes et des déchets d'origine animale. Cette biomasse englobe encore les déchets solides et organiques urbains.
- Biomasses humides : Il s'agit de matières premières contenant une humidité relative élevée (> 60 %). Elle peut être de nature agricole (fumier, lisier, etc.), agro-alimentaire

(grignons d'olive, margines, marcs de raisins etc.) ou urbaine (boues d'épuration, ordures ménagères).

1.6 Présentation générale de la biomasse lignocellulosique :

La biomasse lignocellulosique est le plus abondant des matériaux renouvelables sur la planète, et assurément l'un des moins onéreux [28].

1.6.1 Composition chimique :

La biomasse lignocellulosique est principalement composée de carbone (C), d'oxygène (O), d'hydrogène (H), d'azote (N) et, à un degré moindre, de soufre (S), avec des teneurs faibles en substances minérales (Ca, Mg, K, P, Na, Si, etc.). Les concentrations en C, O, H et N oscillent entre 45 et 53 %, de 38 à 48 %, de 5 et 6 % et de 0,4 à 2 %, exclusivement (tableau 1.2).

Tableau 1.2. La composition élémentaire de diverses biomasses lignocellulosiques (% de masse sur une base sèche) [29]

<i>Biomasse lignocellulosique</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>O</i>
<i>Bagasse</i>	51,7	5,3	0,3	42,6
<i>Tige de Coton</i>	49,5	5,8	1,1	43,8
<i>Paille de riz</i>	48,7	5,9	1,9	43,2
<i>Tige en bois dur</i>	50,5	5,8	0,2	43,4
<i>Feuillus (chêne)</i>	51,0	6,0	1,2	38,7
<i>Eucalyptus</i>	45,5	5,5	0,1	48,3
<i>Roseau à massette</i>	52,8	5,8	1,2	40,0
<i>Bouleau</i>	45,8	6,1	0,3	45,8

Les biomasses ligno-cellulosiques présentent aussi de faibles niveaux de minéraux alcalins, de minéraux alcalino-terreux ainsi que de métaux. Leur teneur dépend essentiellement de la nature de la biomasse, des facteurs environnementaux et de la période de collecte [30]. Les principales substances inorganiques de la biomasse sont le potassium (K), le sodium (Na), le calcium (Ca), le magnésium (Mg) et le silicium (Si). Les autres composants minéraux moins abondants, comme le fer (Fe), le chlore (Cl), le manganèse (Mn), l'aluminium (Al) et le phosphore (P), sont aussi présents. Il est également important de noter que les teneurs en éléments inorganiques de la biomasse sont encore peu comprises [31]. Vassiliev et al [31] ont cependant établi les diverses formes de présence d'éléments inorganiques au sein des cendres issues de la valorisation de diverses biomasses.

1.6.2 Structure :

La biomasse lignocellulosique est principalement composée de trois types de polymères organiques : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Les caractéristiques majeures des trois constituants de la biomasse lignocellulosique sont :

1.6.2.1 La cellulose :

C'est la plus abondante des polymères [32] (35 à 50 % du pourcentage massique de la biomasse lignocellulosique (tableau 1.2). La cellulose est un carbohydrate : elle se présente sous la forme d'une macromolécule formée par des anneaux liés linéairement. Les chaînes, accolées les unes aux autres, sont unies par de multiples liaisons de type hydrogène et des interactions de Van Der Waals formant les microfibrilles (figure 1.2).

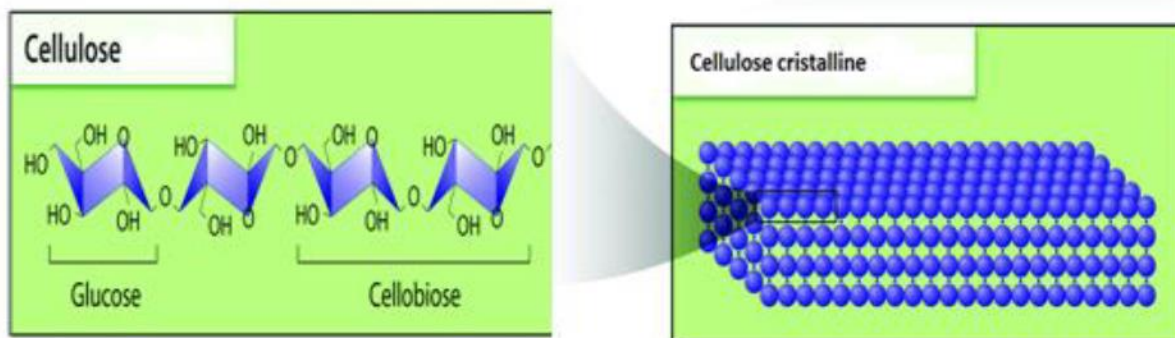


Figure 1.2 : structures chimique et cristalline de la cellulose.[33]

1.6.2.2 L'hémicellulose :

Constitue environ 20 à 40 % de la masse de la biomasse, elle est définie en tant que polysaccharides non cellulosiques qui se trouvent dans les parois des cellules végétales. Les mono-saccharides qui composent l'hémicellulose sont généralement des pentoses, des hexoses[32]

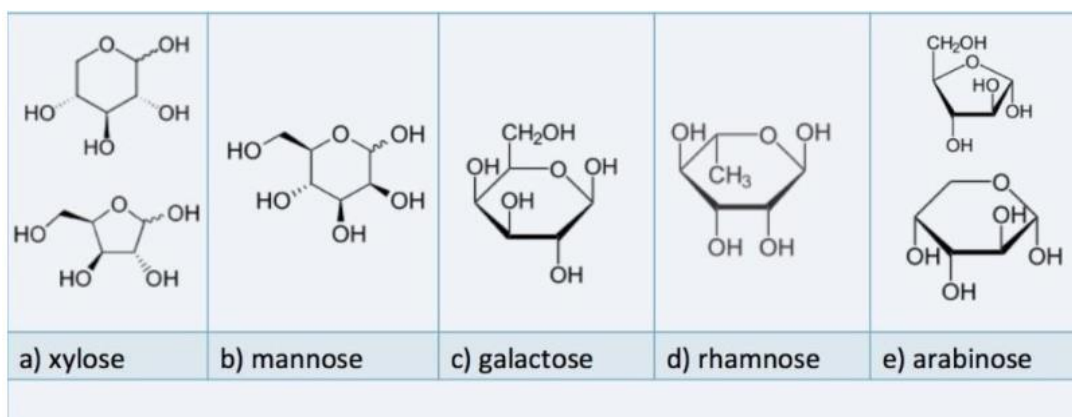


Figure1.3 : structure moléculaire des principaux sucres constituant l'hémicellulose.[32]

1.6.2.3 La lignine :

Elle représente, après la cellulose, la plus importante source de matière organique à la surface de la terre [12]. Au niveau de la structure végétale, la lignine confère aux parois cellulaires leur rigidité et leur imperméabilité, ce qui donne aux végétaux la force de se développer sans support externe. La lignine est composée de polymères phénoliques amorphes tridimensionnels comportant trois motifs

phénylpropane distincts : les alcools coumarylique, coniférylique et sinapylique (figure 1.4). La structure des lignines reste délicate à aborder, en raison des relations que ce polymère a avec les autres éléments de la paroi cellulaire et qui sont encore mal définies [34] Elles ne sont dissociables des autres éléments de la paroi que suite à des procédés de traitement (physiques ou chimiques) qui permettent d'altérer en partie leurs structures [35]

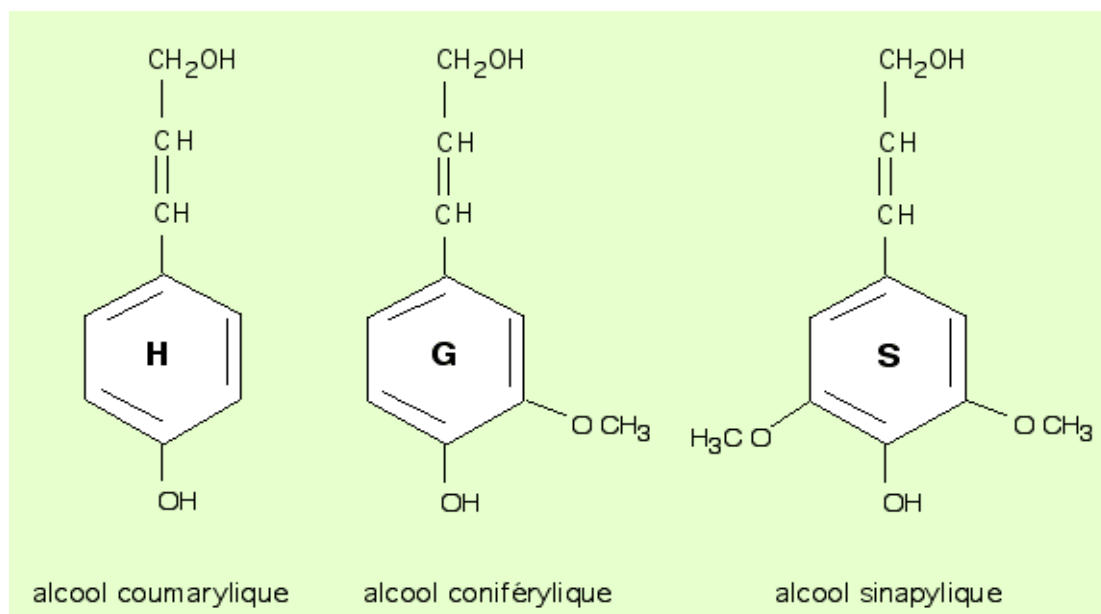


Figure 1.4. Principaux éléments constitutifs de la lignine [36]

1.7 L'utilisation des biomasses lignocellulosique pour la production d'énergie :

L'utilisation des biomasses lignocellulosiques pour la production d'énergie est une approche importante dans le domaine de l'énergie renouvelable et de la lutte contre le changement climatique. L'utilisation des biomasses lignocellulosiques pour la production d'énergie présente de nombreux avantages, notamment la réduction des émissions de gaz à effet de serre, la gestion des déchets agricoles et forestiers, la création d'emplois locaux et la promotion du développement rural. Les principales méthodes d'utilisation des biomasses lignocellulosiques pour la production d'énergie sont :

- La Combustion : Les biomasses lignocellulosiques peuvent être brûlées pour produire de la chaleur, généralement utilisée pour produire de la vapeur et alimenter des turbines pour la production d'électricité. Cette méthode est couramment utilisée dans les centrales électriques à biomasse.
- La Gazéification : La gazéification est un processus qui convertit la biomasse en un gaz combustible (syngaz) en utilisant de la chaleur et un agent gazéifiant, généralement de l'oxygène ou de la vapeur. Ce gaz de synthèse peut ensuite être brûlé pour produire de la chaleur ou être utilisé dans des moteurs à combustion interne pour générer de l'électricité.

- la Pyrolyse : La pyrolyse est un processus de décomposition thermique de la biomasse en l'absence d'oxygène. Elle produit du biochar (charbon de bois), des gaz et de l'huile de pyrolyse. Ces produits peuvent être utilisés pour la production d'énergie.
- La digestion anaérobie : La biomasse lignocellulosique peut être transformée en biogaz par digestion anaérobie, un processus biologique où des micro-organismes décomposent la matière organique en l'absence d'oxygène. Le biogaz est principalement composé de méthane et de dioxyde de carbone et peut être utilisé pour produire de la chaleur, de l'électricité ou même comme carburant pour les véhicules.
- La bioraffinerie : Les bioraffineries sont des installations qui convertissent divers composants de la biomasse lignocellulosique en une gamme de produits, notamment des biocarburants (comme l'éthanol cellulosique), des produits chimiques biosourcés, des matériaux de construction et de l'énergie.

Il est impératif que nous utilisions des technologies appropriées pour la récupération des ressources à partir de sources non conventionnelles telles que les déchets, afin d'atténuer la crise énergétique et de ralentir la dégradation de l'environnement, ce qui, à son tour, réduira le pourcentage de déchets mis en décharge. Le choix du processus de conversion dépend du type et de la quantité de déchets, de la forme d'énergie souhaitée (c'est-à-dire des exigences en matière d'utilisation finale), des normes environnementales, des conditions économiques et de facteurs spécifiques au projet. De nombreux procédés biochimiques et thermochimiques ont fait l'objet de recherches en vue de la valorisation des déchets. Si les deux méthodes de traitement peuvent être utilisées pour produire des carburants et des produits chimiques, le traitement thermochimique peut être considéré comme le plus facile à adapter aux infrastructures énergétiques actuelles et à gérer la diversité inhérente à certains déchets. Il existe trois voies de conversion thermochimique différentes en fonction de la teneur en oxygène du processus : la combustion (oxydation complète), la gazéification (oxydation partielle) et la pyrolyse (dégradation thermique sans oxygène). Parmi ces voies, la combustion (également appelée incinération) est la plus répandue dans l'industrie, mais elle est également associée à la production d'oxydes de carbone, de soufre, d'azote, de produits chlorés (dioxines et furannes), de composés organiques volatils, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, de poussières, etc. Au contraire, la gazéification et la pyrolyse offrent la possibilité d'une plus grande efficacité dans la production d'énergie et d'une moindre pollution. Bien que la pyrolyse soit encore en cours de développement dans l'industrie des déchets, ce processus a fait l'objet d'une attention particulière, non seulement en tant que processus primaire de combustion et de gazéification, mais aussi en tant que processus indépendant conduisant à la production de produits à forte densité énergétique ayant de nombreuses utilisations. Le processus de traitement par pyrolyse est ainsi autosuffisant en termes de consommation d'énergie et réduit considérablement les coûts d'exploitation.

1.7.1 La gazéification :

La gazéification est un processus chimique qui convertit les matières carbonées, telles que le charbon, le bois ou la biomasse, en gaz de synthèse, souvent composé principalement de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H_2). Ce processus est généralement réalisé en chauffant les matières premières dans un environnement contrôlé, en présence de vapeur et sans oxygène, ce qui empêche une combustion complète. La gazéification est utilisée pour produire des combustibles gazeux, des produits chimiques ou des combustibles liquides synthétiques, et peut constituer une alternative aux méthodes traditionnelles de combustion des combustibles fossiles pour la production d'électricité.

1.7.2 La pyrolyse :

La pyrolyse est définie comme une dégradation thermique en l'absence d'oxygène, qui convertit une matière première en différents produits intermédiaires réactifs : solides (char), liquides (composés de poids moléculaire élevé qui se condensent lorsqu'ils sont refroidis) et gazeux (gaz de poids moléculaire léger). La compréhension du processus de pyrolyse est complexe car de nombreux facteurs doivent être pris en compte, tels que la composition de la matière première et les conditions expérimentales. Il est généralement admis qu'il existe deux étapes possibles dans tout processus de pyrolyse : (i) la pyrolyse primaire, qui comprend la dévolatilisation de la matière où différentes zones de réaction peuvent apparaître correspondant à la décomposition thermique des principaux constituants ; et (ii) la pyrolyse secondaire, qui couvre les réactions de décomposition secondaire dans la matrice solide, ainsi que les réactions secondaires entre les volatiles libérés (réactions homogènes), ou entre les volatiles et le résidu carboné (réactions hétérogènes). La première étape comprend principalement des réactions de déshydratation, de déshydrogénation, de décarboxylation ou de décarbonisation. La deuxième étape comprend des processus tels que le craquage (thermique ou catalytique), où les composés lourds se transforment en gaz, ou le charbon est également converti en gaz tels que le CO, le CO_2 , le CH_4 et le H_2 par des réactions avec des agents de gazéification, ainsi que des réactions d'oxydation partielle, de polymérisation et de condensation.[37]

La composition des matières premières peut influencer le rendement et les caractéristiques des produits de pyrolyse, mais les conditions de pyrolyse peuvent également modifier le cours des réactions et, par conséquent, affecter fortement le rendement et les propriétés des produits. Il convient de tenir compte de la température, de la vitesse de chauffage et du temps de séjour des vapeurs présentes dans le réacteur. En fonction de ces variables, le processus de pyrolyse peut être divisé en quatre sous-classes : la pyrolyse lente, la pyrolyse intermédiaire, la pyrolyse rapide et la pyrolyse flash. (Tableau 1.3)

Tableau 1.3. Types de procédé de pyrolyse selon les principaux paramètres de fonctionnement

Type de pyrolyse	Temps de séjour	Température	Vitesse de chauffe (°C /min)
Lente	3 – 360 minutes	(300-550) °C	0.1 – 30
Rapide	0.5- 60 s	(500-1000) °C	10 - 200
Flash	< 0.5 s	(1050 -1300) °C	> 1000
Intermédiaire	1- 15 min	(400-600) °C	10 – 100

La pyrolyse est choisie pour la conversion thermochimique pour plusieurs raisons :

. Versatilité : La pyrolyse peut traiter une grande variété de matières organiques, y compris les déchets agricoles, forestiers, municipaux et même plastiques.

. Production de biochar : La pyrolyse produit du biochar, un charbon de bois bio-solide qui peut être utilisé comme amendement pour les sols agricoles, améliorant leur fertilité et leur capacité de rétention d'eau.

. Production de biocarburants : La pyrolyse peut également produire des biocarburants, tels que le biochar, la bio-huile et le gaz de synthèse, qui peuvent être utilisés comme sources d'énergie renouvelables.

. Réduction des émissions de gaz à effet de serre : En transformant les déchets organiques en produits utiles tels que le biochar et les biocarburants, la pyrolyse peut contribuer à réduire les émissions de gaz à effet de serre en remplaçant les combustibles fossiles.

. Récupération des déchets : La pyrolyse permet de récupérer les déchets organiques et de les transformer en produits utiles plutôt que de les mettre en décharge ou de les incinérer, ce qui peut générer des émissions nocives. En résumé, la pyrolyse est choisie pour la conversion thermochimique en raison de sa polyvalence, de sa capacité à produire des produits utiles tels que le biochar et les biocarburants, et de sa contribution à la réduction des émissions de gaz à effet de serre tout en valorisant les déchets organiques.

1.8 Enjeux environnementaux et économiques :

1.8.1 Aperçu sur la production des déchets en Algérie :

En Algérie, les volumes des différents déchets produits continuent de croître en conséquence de la population et du développement urbain, ce qui entraîne une forte augmentation de la quantité de déchets produits. La quantité globale des déchets produits par les consommateurs en Algérie s'élève à environ 13 millions de tonnes en 2021, selon l'agence nationale des déchets en Algérie. En 2020, la population

totale était estimée à environ 43 millions de citoyens au regard de données de l'Office national des statistiques.

La production totale de déchets domestiques assimilés aux DMA est donc estimée à près de 13,5 Mt (millions de tonnes).

Les déchets spéciaux (DS) et les déchets spéciaux dangereux (DSD), qui se caractérisent par leur danger en matière d'environnement et de santé humaine, sont des déchets qui ont une origine industrielle, agricole, des soins de santé, sont aussi en hausse. Selon les statistiques et les prévisions fournies par l'Agence nationale des déchets (AND) et présentées dans la figure 1.5, ces catégories de déchets sont en progression par rapport à celles des autres types de déchets.

La gestion de tous les types de déchets est régie par des réglementations nationales très précises, en particulier :

- Décret exécutif N° 2006-104 du 29 février 2006 fixant la nomenclature des déchets, y compris les déchets dangereux spéciaux.
- Le décret exécutif N° 93-161 du 10 juillet 1993 qui porte sur l'interdiction de rejeter les huiles et lubrifiants dans le milieu naturel.
- Le décret exécutif n° 05-315 du 10 septembre 2005 établit les procédures de la déclaration des déchets toxiques spéciaux.
- Loi n° 01-19 du 12 décembre 2001 concernant la prise en charge, le suivi et la gestion des déchets.
- Le décret n° 04-409 du 14 décembre 2004 détermine les conditions de la transportation des déchets qui sont particulièrement dangereux.

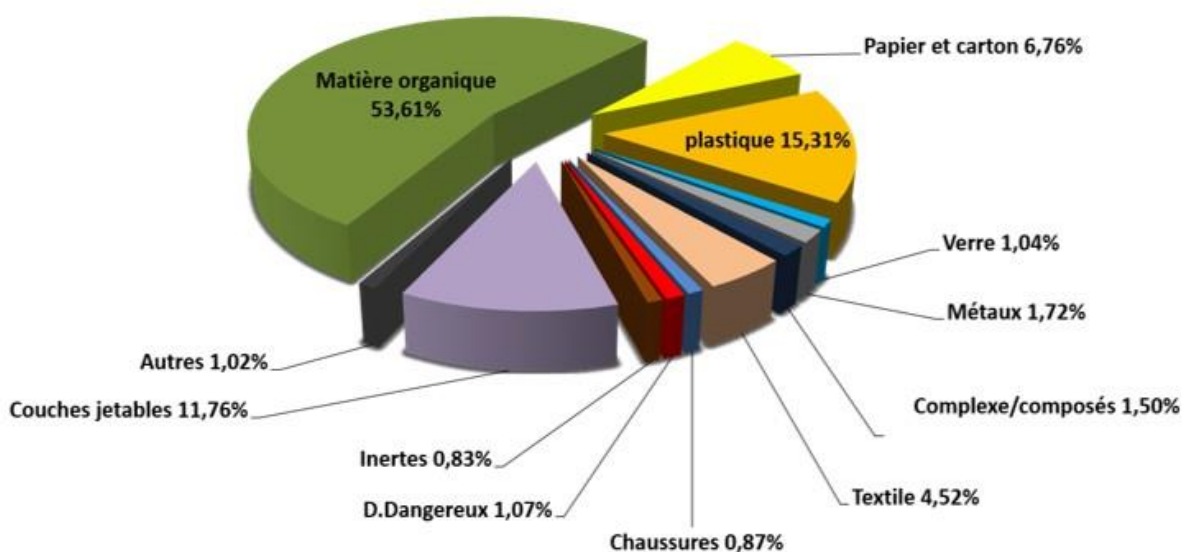


Figure 1.5 : la quantité de différents types de déchets en Algérie (Système National d'Information sur les Déchets SNID, 2022)[38]

1.8.2 Les déchets générés par l'industrie oléicole en Algérie :

L'Algérie est l'un des plus importants pays de la Méditerranée dont le climat est le plus favorable à la culture de l'olivier. Elle se classe en tête des plus grands producteurs mondiaux d'huile d'olive après l'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Tunisie [39].

La quantité des ressources non valorisées est équivalent à près de 4 426 760 tonnes de déchets agricoles, 2 209 000 tonnes de coproduits de l'agriculture et 35 500 tonnes de débris de légumes et fruits [40], [41]. Ces biomasses sont particulièrement utiles en tant que matières organiques et en tant que pouvoir calorifique [42]. En effet, les sous-produits de la transformation des olives constituent des solutions durables pour la production d'énergie alternative. La production d'huile d'olive en Algérie génère deux types de résidus : les grignons (figure 1.6-a) et les margines. (Figure 1.6-b).



a- grignons d'olive



b - margines

Figure 1.6 : Les résidus de l'industrie oléicole (a- grignons d'olive, b- margines)

1.8.2.1 Grignons d'olive :

Le grignon, ou déchet solide, est composé de la pulpe, du noyau et du gland de l'olive ; son humidité oscille entre 25 et 40 %, et sa proportion de matière grasse est comprise entre 3 et 7 %. Le grignon est catégorisé en 3 sortes, en fonction du processus d'extraction utilisé :

- Le Grignon brut : il représente le résidu de la 1ère pression de l'olive complète pour tirer de l'huile ; sa richesse relative en eau (24 %) et en huile (9%) lui permet de se décomposer facilement à l'air libre [43]
- Le Grignon épuisé : il s'agit du résidu résultant du dégraissage du grignon brut à partir d'un solvant, en général de type hexane [43]

- Le Grignon partiellement dénoyé : il provient d'une dissociation partielle du grain de la pâte par tamisage ou par aspiration.[43]

1.8.2.2 Les margines :

Il s'agit du liquide aqueux de couleur brune obtenu par centrifugation ou décantation lors du pressurage de l'huile [20]. Les margines ou effluves de végétaux sont d'une odeur avenante mais de saveur âpre. Cet effluent, caractérisé par une certaine richesse en matière organique, représente un facteur de pollution qui génère un vrai défi pour le secteur de l'oléiculture [43].

1.8.2.3 Impact des grignons d'olive non valorisés sur l'environnement

Les principaux impacts environnementaux des grignons d'olive non valorisés sont :

- Dégradation du sol : Lorsque les grignons d'olive sont laissés à l'air libre ou entassés sans précaution, ils peuvent provoquer la dégradation du sol en modifiant sa structure et sa composition. Cela peut rendre le sol moins fertile et moins adapté à la croissance des plantes.
- Émissions de gaz à effet de serre : Les grignons d'olive contiennent de la matière organique qui, lorsqu'elle se décompose, peut produire des émissions de gaz à effet de serre, notamment du méthane. Le méthane est un gaz à effet de serre plus puissant que le dioxyde de carbone (CO_2) en termes de réchauffement climatique.
- Pollution de l'eau : Si les grignons d'olive sont stockés ou éliminés de manière inappropriée, ils peuvent contaminer les sources d'eau locales par lixiviation, ce qui peut affecter la qualité de l'eau et avoir un impact sur les écosystèmes aquatiques.
- Incendies : Les grignons d'olive, en raison de leur teneur en matière organique, peuvent être inflammables. Si des incendies se déclarent dans des zones où ces déchets sont mal entreposés, cela peut entraîner des incendies difficiles à maîtriser, causant des dommages environnementaux importants.
- Déforestation : Dans certaines régions, les grignons d'olive sont utilisés comme source de biomasse pour la production d'énergie ou de chaleur. Si cette utilisation n'est pas gérée de manière durable, elle peut contribuer à la déforestation et à la surexploitation des ressources forestières.
- Impact sur les écosystèmes locaux : Dans certaines régions, l'accumulation de grignons d'olive non gérés peut avoir un impact négatif sur les écosystèmes locaux en modifiant la composition du sol et en favorisant la croissance de plantes envahissantes.

1.8.2.4 Impact environnemental des margines :

Parmi les impacts environnementaux associés aux margines d'olives non valorisés :

- **Pollution de l'eau :** Lorsque les margines d'olives sont mal stockées ou éliminées, elles peuvent contaminer les eaux souterraines et les cours d'eau environnants. Les margines d'olives contiennent des composés tels que les polyphénols et les acides gras qui, s'ils sont libérés dans l'eau, peuvent provoquer une pollution et perturber l'écosystème aquatique.
- **Émissions de gaz à effet de serre :** Lorsque les margines d'olives sont laissées à l'air libre ou stockées de manière non contrôlée, elles peuvent fermenter et produire du méthane, un puissant gaz à effet de serre. La gestion inadéquate des margines d'olives contribue ainsi au changement climatique.
- **Réduction de la biodiversité :** Lorsque les margines d'olives sont déversées dans des zones naturelles ou des écosystèmes fragiles, elles peuvent perturber la biodiversité locale en modifiant la composition chimique et biologique du sol. Cela peut affecter la croissance des plantes indigènes et des micro-organismes du sol.

1.8.2.5 Les différentes filières de valorisation des grignons d'olive :

Il existe une abondante littérature décrivant les différentes manières dont les grignons d'olive peuvent être recyclés. La figure 1.7 résume toutes ces techniques.

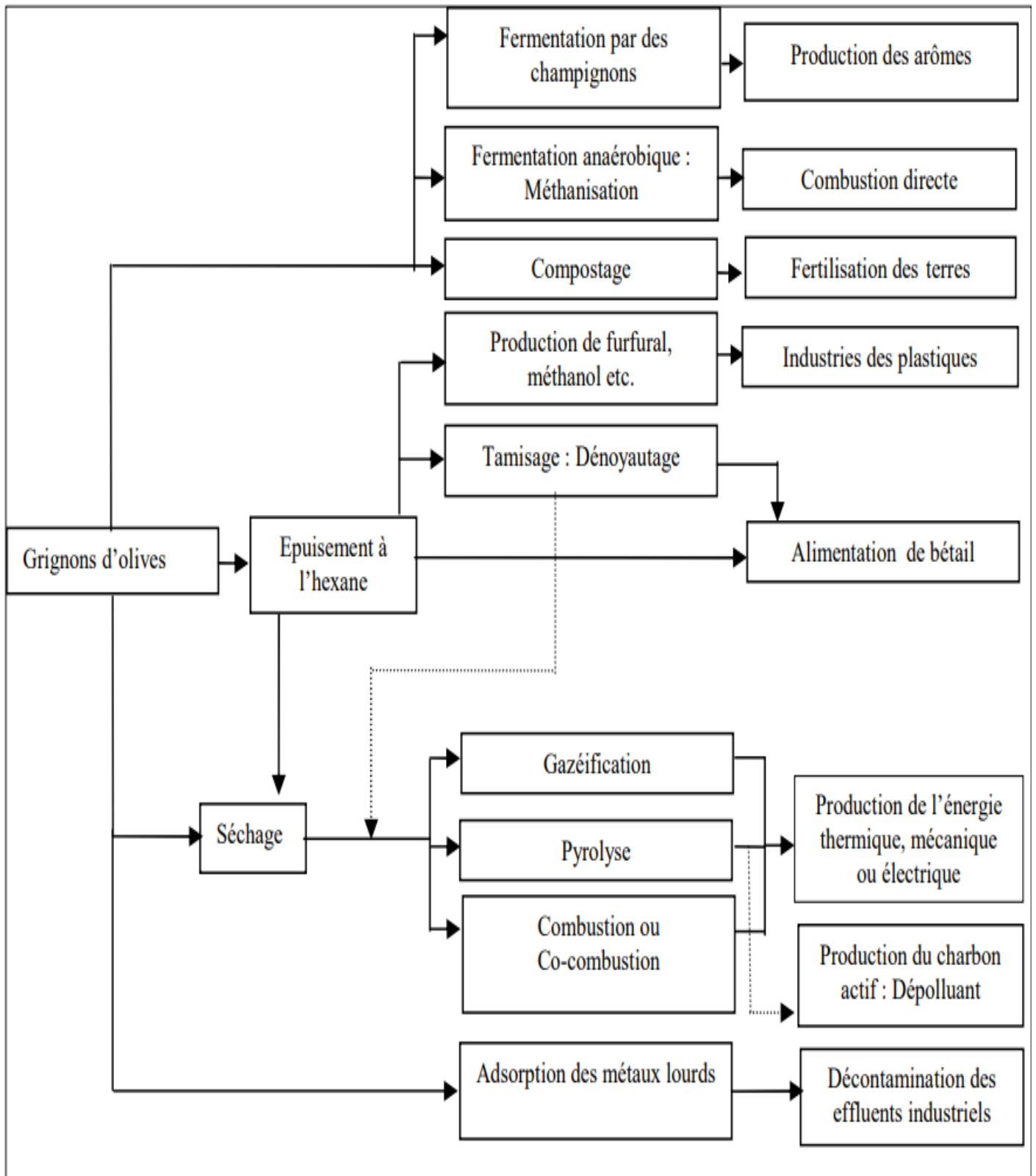


Figure 1.7 : les différentes méthodes de valorisation des grignons d'olive.[44]

La valorisation du grignon brut, lorsqu'il n'est pas voué à la fermentation, consiste dans un premier temps à extraire l'huile résiduelle au moyen d'un solvant. Cette méthode permet de récupérer au minimum 6% d'huile comestible, fréquemment nommée "huile de grignons"[45]. Le grignon épuisé est, notamment, la matière première pour la génération de fertilisants. En fait, les résidus de coque sont suffisamment riches en pentosanes (hydrates de carbone complexes) qui, à travers l'hydrolyse, produisent des pentoses et, après la dessiccation, du furfural. La même réaction permet de produire du méthanol ainsi que de l'acide acétique [45]. En agriculture, les grignons d'olive sont utilisés comme engrais, après avoir été soumis à une pré-décomposition ou à un compostage afin de faciliter la décomposition et par la même éliminer les effets phyto-toxiques [43]. Par la suite, une analyse de la composition des cendres provenant de la combustion des grignons d'olive a été effectuée afin de déterminer si ces cendres pouvaient être utilisées comme engrais[46]. Les grignons épuisés et tamisés (sans noyaux) sont facilement stockables et ont une très haute valeur nutritive. Ils représentent des réserves alimentaires utilisables en période de pénurie alimentaire [43]

La fermentation en suspension des grignons d'olive par des champignons filamenteux thermophiles génère une large gamme de composés aromatiques intéressants pour l'industrie alimentaire, cosmétique et aussi pharmaceutique [47]. La fermentation anaérobique du fumier de vache avec des grignons d'olive produit du méthane à hauteur de 57 à 65 % du biogaz produit. Ce méthane est considéré comme une source énergétique utilisée pour le chauffage de l'eau (direct) et pour la production d'électricité dans le secteur domestique (indirect) [48]

La biosorption de métaux lourds et des phénols par grignons d'olive représente une nouvelle technologie pour le traitement des eaux usées et des margines [49], [50]. Elle remplace les méthodes classiques, qui sont onéreuses et peu efficaces. F. Pagnanelli et al. [51] ont estimé que les grignons d'olive disposaient d'une capacité de rétention considérable pour plusieurs métaux, y compris le cadmium, le zinc et le plomb. Cependant, la valorisation thermique de ces grignons est la solution la plus adaptée à la réduction de ce type de sous-produits de l'olivier. Les processus thermiques consistent à convertir les grignons d'olive en une énergie exploitable sous diverses formes. Les trois principaux procédés de conversion thermochimique des grignons d'olive actuellement employés sont la pyrolyse, la combustion et la gazéification.

En Algérie, la plus grande quantité des grignons d'olive est utilisée dans l'industrie alimentaire, l'artisanat et la médecine traditionnelle. Voici quelques utilisations courantes des grignons d'olive en Algérie :

- ✓ Combustible : Les grignons d'olive sont utilisés comme source de combustible dans les régions où les olives sont cultivées en abondance. Ils sont souvent utilisés pour alimenter les fours traditionnels utilisés pour cuire le pain.
- ✓ Litière pour animaux : Les grignons d'olive peuvent être utilisés comme litière pour les animaux, en particulier pour les étables et les enclos d'animaux.

- ✓ L'Artisanat : Les grignons d'olive sont utilisés dans l'artisanat pour créer des objets décoratifs, des bijoux et des ustensiles de cuisine. Les artisans locaux les transforment en objets artisanaux uniques.
- ✓ Médecine traditionnelle : En médecine traditionnelle, les grignons d'olive ont été utilisés pour leurs propriétés supposées bénéfiques. Ils étaient parfois utilisés dans des remèdes traditionnels pour traiter divers maux, bien que leur efficacité médicinale ne soit pas scientifiquement prouvée.
- ✓ Alimentation animale : Les grignons d'olive peuvent être utilisés comme aliment pour le bétail, bien que cela soit moins courant que d'autres utilisations.

1.9 Conclusion :

Le premier chapitre comporte un état de l'art sur la biomasse qui est une matière de récupération d'énergie si elle est convertie par une des méthodes de conversion qui sont présentés là-dessus. La biomasse est en effet considérée comme une énergie renouvelable potentielle, en raison de son caractère renouvelable, de sa durabilité et de son très faible degré d'impact de pollution sur le milieu naturel, si elle est correctement transformée. Par ailleurs, les filières agro-alimentaires partout dans le monde, et en Algérie, génèrent de très importantes quantités de sous-produits et de résidus qui sont recyclables ou valorisables énergétiquement, comme c'est le cas des grignons d'olive issus de l'oléiculture. Il existe plusieurs techniques de valorisation des grignons d'olive, dont les méthodes de conversion thermo-chimiques (la pyrolyse, la gazéification .etc.) font parties et elles sont les plus prometteuses . Ce chapitre donne aussi un aperçu sur les enjeux environnementaux et économiques de la biomasse.

Chapitre 2 : Modélisation et simulation

2.1 Introduction :

Ce chapitre vise à modéliser et simuler la pyrolyse de grignons d'olive à partir d'un broyeur à trois phases afin d'identifier les températures optimales de pyrolyse et les temps de séjour permettant d'obtenir les rendements les plus élevés, avec des applications potentielles pour optimiser les conceptions des unités pilotes de pyrolyse et des unités à grande échelle. A la fin de ce chapitre, un bilan massique du système a été établi.

2.2 Choix du logiciel « super pro designer » :

Super Pro Designer est un outil de modélisation utilisé pour l'évaluation et l'optimisation des processus intégrés dans un large éventail d'industries (pharmaceutique, biotechnologie, chimie de spécialité, alimentation, traitement des minerais, microélectronique, purification de l'eau, traitement des eaux usées, contrôle de la pollution de l'air, etc.). Super Pro Designer a été développé à l'origine pour l'optimisation du rendement, l'évaluation économique des projets, la réduction et le contrôle des déchets et de la pollution, ainsi que pour la gestion des services publics et de la main-d'œuvre (Intelligen, 2010_a ; Intelligen, 2010_b).

2.3 Simulation du processus de pyrolyse :

2.3.1 Description du modèle utilisé :

Le modèle de pyrolyse a été créé à l'aide du logiciel Super Pro Designer. Un aperçu du processus de pyrolyse des grignons d'olive est présenté dans la figure 2.1.

Pour une simulation efficace du processus de pyrolyse, la lignine, l'hémicellulose et la cellulose sont supposées être pyrolysées séparément dans trois réacteurs typiques. Cette approche repose sur l'hypothèse qu'il n'y a pas d'interactions entre ces composants de la biomasse au cours de la pyrolyse, de sorte qu'ils subissent des réactions indépendantes au sein des matières premières lignocellulosiques. Dans les études précédentes, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine étaient censées se pyrolyser de manière autonome dans la biomasse du bois et ne pas interagir entre elles [52], [53]. Le schéma du processus de simulation de la pyrolyse a été basé sur une méthodologie publiée par Thomsen et al [54] (Figure 2.2). La simulation a été construite en utilisant le calcul des réactions cinétiques à partir d'expériences pertinentes publiées dans la littérature [55]. Les réactions typiques de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine ont été basées sur le concept d'empilement de base rapporté précédemment par Miller et al. [56] et présenté dans la (Figure 2.2).

En outre, la cinétique de dégradation de G.O a été modélisée selon les réactions cinétiques d'Arrhenius, qui stipulent que les constantes de vitesse des réactions dépendent de la température conformément à l'équation (Eq 2.1) [57].

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{Eq 2.1}$$

K constante de vitesse de la réaction, **A** facteur pré-exponentiel : qui représente le nombre de collisions effectives par unité de temps, **R**≈8.314 J/(mol·K), constante universelle des gaz, **T** température absolue (K), **E_a** est l'énergie d'activation, qui mesure l'énergie minimale requise pour que la réaction ait lieu,

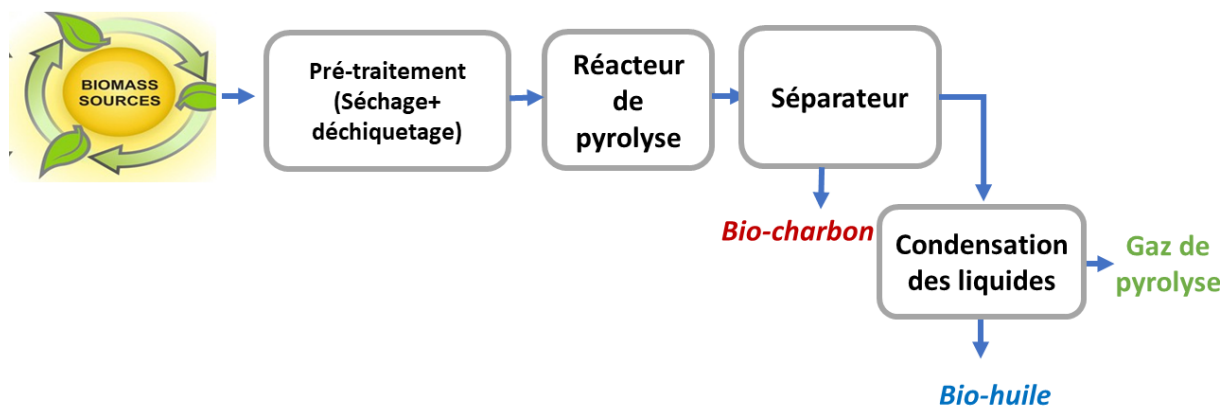


Figure 2.1. Aperçu simplifié du processus de pyrolyse des grignons d'olive pour la production de biocarburants

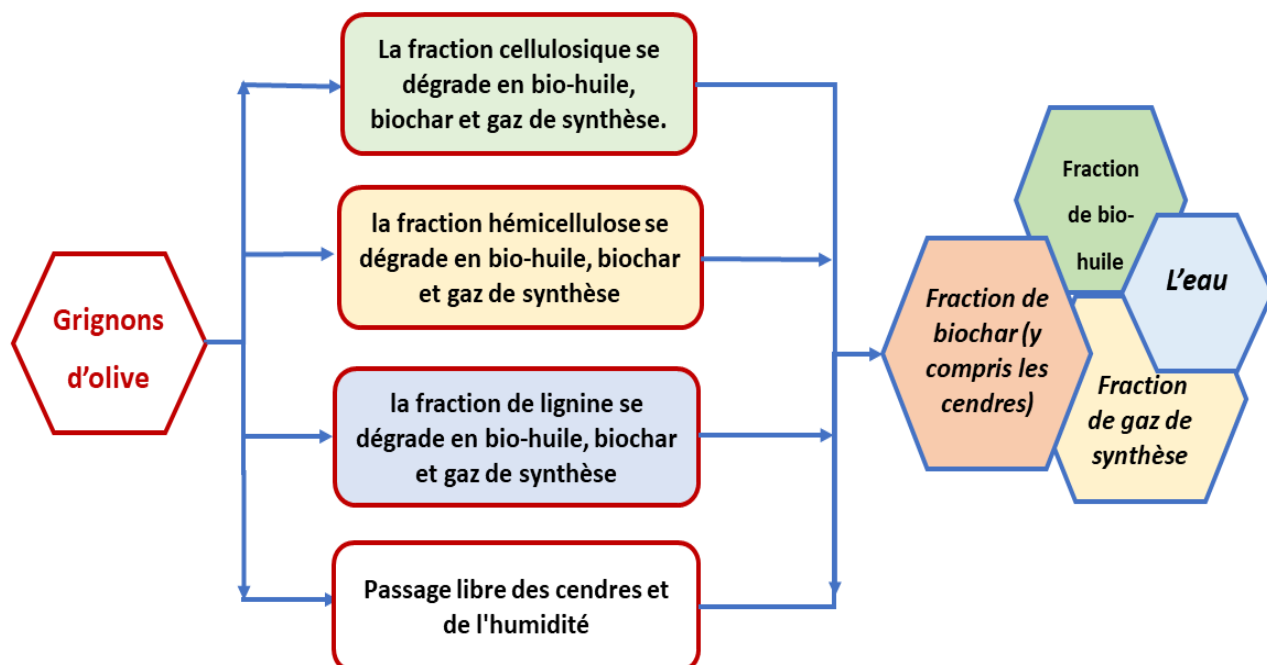


Figure 2.2. Principe de superposition de la conversion des différents composants lignocellulosiques des grignons d'olive

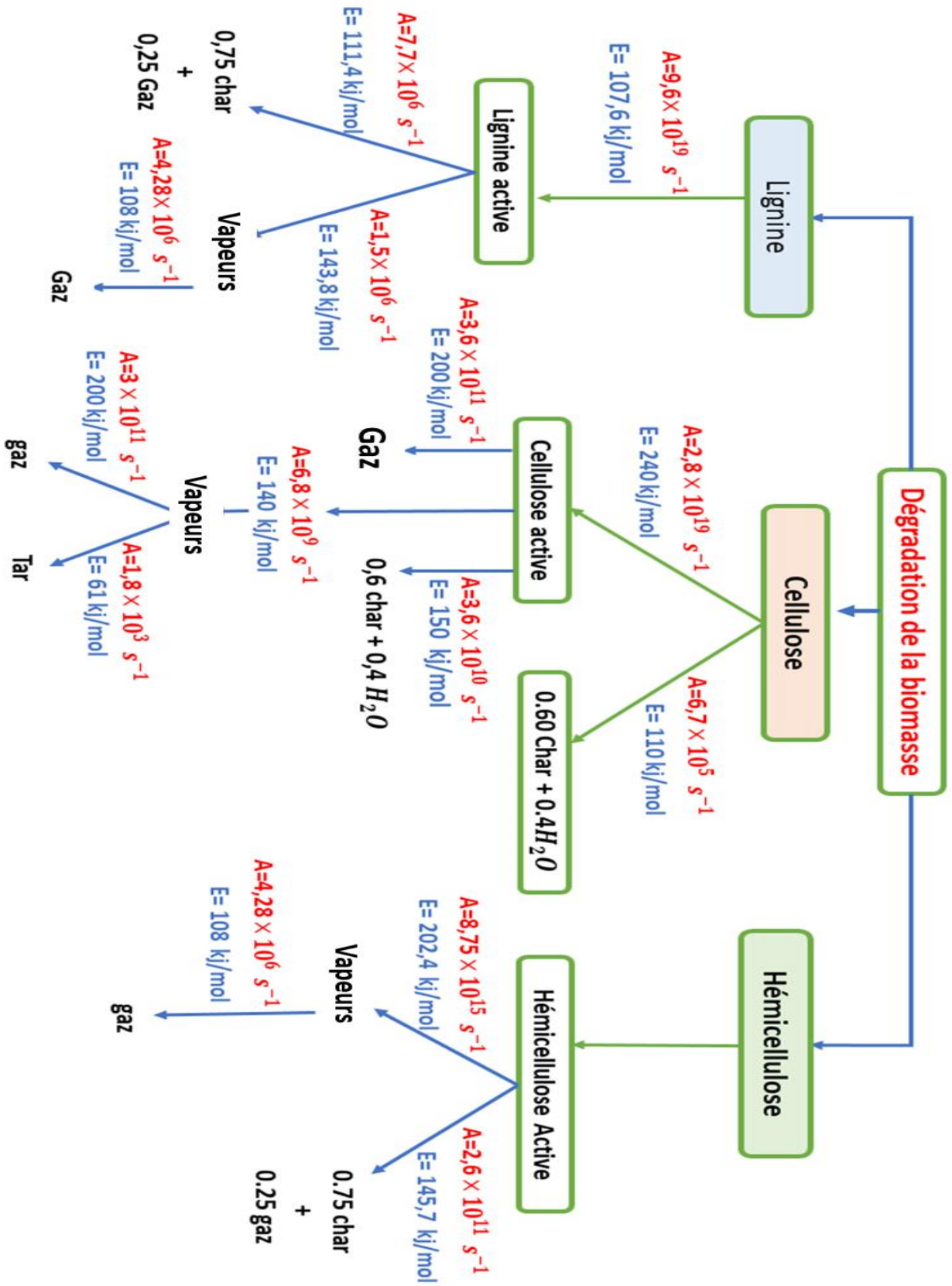


Figure 2.3. Les facteurs d'Arrhenius et les voies de dégradation de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose.

Tableau 2.1. la discription des différents blocs réacteurs dans le modèle .

Nom dans Super Pro Designer	La description
Sécheur de matières premières (Feedstock dryer)	P-14/DDR-101 simule le processus de séchage
Déchetuse de matières premières (Feedstock fine shredder)	P-9/SR-101 - cette procédure simule le déchetage (réduction de la taille) de la biomasse.
Convoyeur à vis (Screw conveyor)	P-10/SC-101 - cette procédure simule le transport de la biomasse à l'aide d'un convoyeur à vis.
Cyclone	P-4/CY-101-séparant le composant char des flux gazeux
Condenseur/quencher	Simule la récupération (séparation) des composés volatils d'un flux gazeux Réacteur stœchiométrique
Incinérateur	L'objectif premier du modèle est de calculer la composition du flux de gaz de combustion et de déterminer les caractéristiques de l'incinérateur.
Différents échangeurs de chaleur	P-2/HX-101, P-11/HX-102, P-13/HX-104 - chauffage
Réacteur CSTR	Cellulose/R-102, Hémicellule/R-103, Lignine/R-103 - cette procédure est utilisée pour représenter une séquence de réactions continues qui ont lieu dans un réacteur agité (CSTR) et qui sont décrites par la stœchiométrie et la cinétique.
Réacteur à écoulement piston PFR (Plug flow reactor PFR)	Alimente les fragments PFR-101 - les réactions stœchiométriques composent le flux d'alimentation.
Décanteuse-centrifugeuse	P-17/DC-101-simule une centrifugeuse décanteur pour la séparation solide-liquide ou liquide-liquide
Tambour d'éclair (Flash drum)	P-18/V-102 : simule la séparation de composés volatils dans un tambour d'éclair volatils dans un tambour de flash. Plusieurs options de modèles thermodynamiques sont disponibles pour traiter les calculs VLE.
Stockage (Storage)	P-12/V-101 storage-simule le stockage de flux continus dans un réservoir vertical sur pattes.

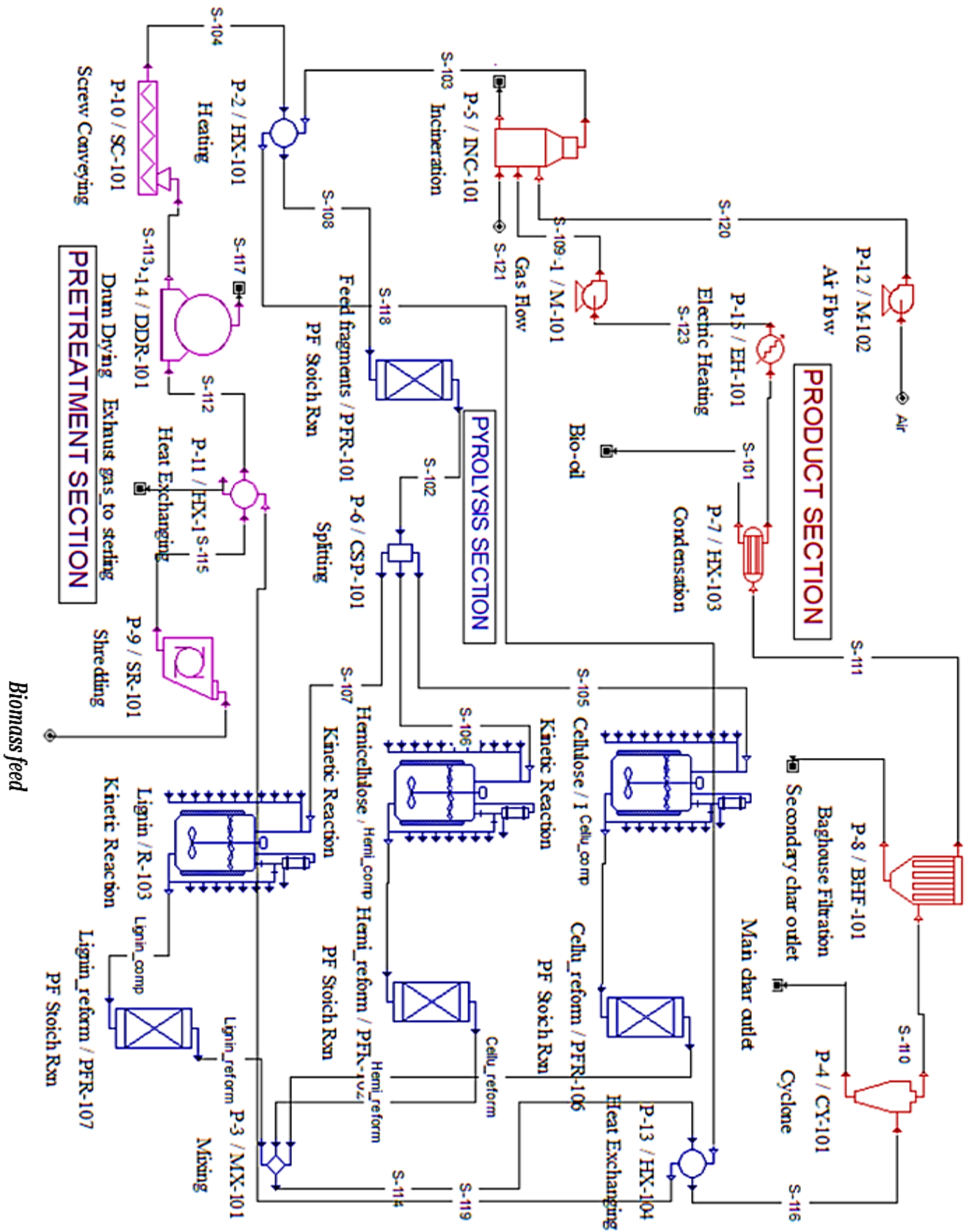


Figure 2.4 : diagramme de processus de pyrolyse de la biomasse dans Super Pro Designer.

2.3.2 Voies de dégradation et paramètres cinétiques :

2.3.2.1 Dégradation de la cellulose et cinétique :

L'approche choisie pour modéliser la dégradation de la cellulose est illustrée dans la figure 2.3. Dans la première étape de la figure 2.3 deux réactions sont en concurrence pour la conversion des celluloses : la transformation en "celluloses actives" par clivage de la chaîne, ou la formation de charbon et d'eau (y compris de petites quantités de gaz sous-produits) à partir d'une réaction de déshydratation. Après la transformation en "cellulose active", trois voies de réaction sont en concurrence pour la poursuite de la conversion : Le craquage direct en gaz secondaires, la volatilisation en vapeurs primaires ou la déshydratation en biochar et en eau (y compris de petites quantités de gaz sous-produits). Les vapeurs primaires peuvent à nouveau se craquer pour former des gaz secondaires, ou former des goudrons secondaires (comprenant de petites quantités de gaz sous-produits et d'eau) [58]. Les fractions de cellulose qui n'ont pas réagi (actives et inactives) se retrouveront dans le rendement du biochar.

2.3.2.2 Dégradation et cinétique des hémicelluloses et de la lignine :

Le schéma réactionnel principal et les paramètres cinétiques pour la dégradation de la cellulose, l'hémicelluloses et la lignine sont principalement basés sur les travaux de Miller et al. [59] et Diebold [58], ils ont supposé que les composants de la biomasse ne réagissent pas entre elle pendant la réaction de pyrolyse.

Les phases vapeur des hémicelluloses se répartissent en 60 % de condensables et 40 % de gaz, tandis que les vapeurs de lignine se répartissent en 42 % de condensables et 58 % de gaz. Les valeurs X pour la réaction des hémicelluloses actives et de la lignine en charbon et en gaz sont respectivement de 0,6 et 0,75 [59]. La cinétique appliquée a été ajustée à l'origine pour correspondre aux résultats expérimentaux de la dégradation thermique de nombreuses matières premières différentes en même temps [58], [59].

2.3.2.3 Les sections de processus de pyrolyse :

2.3.2.3.1 Section de prétraitement de la biomasse :

Dans cette section, le flux de biomasse est introduit dans une procédure d'unité de déchiquetage (P-9/SR-101) (Fig.2.4) qui simule le déchiquetage (réduction de la taille) de la biomasse pour donner des particules suffisamment petites afin d'assurer une réaction rapide. Ensuite, l'échantillon doit être séché en utilisant une unité de séchage à tambour (P-14/DDR-101) qui simule le séchage à tambour sous vide (Fig.2.4). Ensuite, la matière séchée est transportée vers le réacteur de pyrolyse à l'aide d'un convoyeur à vis. L'unité (P-10/SC-101) simule le transport de la biomasse dans le processus de pyrolyse.

2.3.2.3.2 Section de pyrolyse :

Dans la section de pyrolyse, le chauffage de la biomasse s'effectue par échange de chaleur entre la matière première (biomasse) et un flux de gaz chaud. Le flux S-104 (Fig 2.4) est acheminé vers le

réacteur à flux continu (PFR), qui est le premier réacteur de la section de pyrolyse. Au cours du processus de pyrolyse, la pyrolyse de la biomasse passe par une série de réactions complexes consistant en des réactions primaires d'activation et de fragmentation qui ont lieu dans un réacteur agité et qui sont décrites par la stœchiométrie et la cinétique. Enfin, des réactions secondaires de craquage en phase vapeur ont lieu dans un réacteur à écoulement piston (PFR) qui modélise la reformation des fractions de composés de gaz, de goudron et collecte ces composés avant qu'ils ne soient mélangés en un seul flux S114. Les réactions du procédé de pyrolyse sont indiquées dans la figure 2.3.

2.3.2.3.3 Section de collecte des produits de pyrolyse :

La séparation du bio-charbon et la condensation des vapeurs pour la récupération de la bio-huile sont les opérations unitaires regroupées dans cette section à l'aide d'un cyclone à gaz et d'un condenseur. Un cyclone sépare le charbon (produit solide) et le produit liquide doit être rapidement condensé. Les gaz produits sont transportés vers le procédé d'incinération. On peut noter qu'aucun déchet important n'est généré puisque le charbon résiduel est recyclé dans le processus. Après la section de collecte des produits Chacun des flux de produits issus du procédé se compose de condensats organiques (bio-huile), de résidus solides (biochar) et de gaz non condensables (gaz de synthèse). (la figure 2.3).

2.4 Résultats et discussion :

2.4.1 Validation du modèle cinétique avec les résultats qui existe dans la littérature :

Le modèle a été calibré à l'aide des résultats expérimentaux de la pyrolyse d'une large gamme de biomasses aux caractéristiques diverses, notamment la coque d'olive (Dinc, G et al. [60]), le bois d'olivier et les noyaux d'olive (A.A. Zabaniotou et al.[1]). Les auteurs ont examiné l'impact de la température de réaction, et le temps de séjour sur les rendements des produits issus de la pyrolyse de la biomasse. Les propriétés des différentes biomasses utilisées pour la validation du modèle et celles des grignons d'olive provenant d'un moulin à trois phases (matière cible utilisée dans le présent travail) sont indiquées dans le tableau 2.2.

Un test de l'impact de température qui varie entre 450 et 600 °C a été réalisé sur le modèle afin de tester la fiabilité du simulateur sur l'estimation du rendement de la pyrolyse. L'analyse comparative des données expérimentales et simulées montre une bonne concordance pour les rendements en bio-huile, bio-charbon et gaz de synthèse, avec une erreur allant de 6,2 à 11,2% comme indiqué dans le tableau 2.3 et les figures 2.5 et 2.6. Comparativement, les erreurs marginales entre les expériences et la simulation trouvées dans l'étude de Mabrouki et al. lors d'une simulation de la production de biocarburants (bio-huile, biochar, gaz de synthèse) par pyrolyse de résidus d'huile de palme se situe autour de 8% [61]. De plus, récemment, des données rapportées par Bakari et al [62] pour la simulation et l'optimisation de la pyrolyse de la balle de riz, les erreurs marginales obtenues par cette étude se situant entre 4,8 et 9,9%. L'écart léger constaté entre les résultats expérimentaux et les résultats de

simulation peut être dû au type de réacteur utilisé et aux interactions entre les constituants de la biomasse. Hosoya et al [63] ont étudié les réactions qui se produisent pendant la gazéification des substances lignocellulosiques et ont prouvé que l'interaction entre l'hémicellulose et la cellulose était minime. Par contre, ces auteurs ont démontré des interactions significatives entre la lignine et la cellulose, ce qui a eu un impact considérable sur la composition finale des produits pyrolytiques. Néanmoins, comme nous l'avons déjà mentionné, dans notre simulation, nous avons supposé que les composants de la biomasse étaient décomposés par des réactions indépendantes, chacune ayant lieu dans un réacteur virtuel séparé. Par conséquent, l'impact des interactions entre les composants de la biomasse n'a pas été pris en compte

Tableau 2.2: Propriétés des matières premières de biomasse utilisées.

Type de biomasse	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Cendres (%)	Humidité (%)	Total Lignocellulose (%)	Ref
Coque d'olive (Broyage en deux phases) *	14.54	6.63	8.54	1.42	56.8	29.71	A. G.Vlyssides et al. [63]
Grignons d'olive (Broyage en deux phases)**	17.33	7.92	10.21	1.7	50.23	35.46	
Noyaux d'olive*	25	35	35	5	-	95	A. Gharbi et al. [64]
Bois d'olivier*	25	11.1	16.2	-	-	52.3	

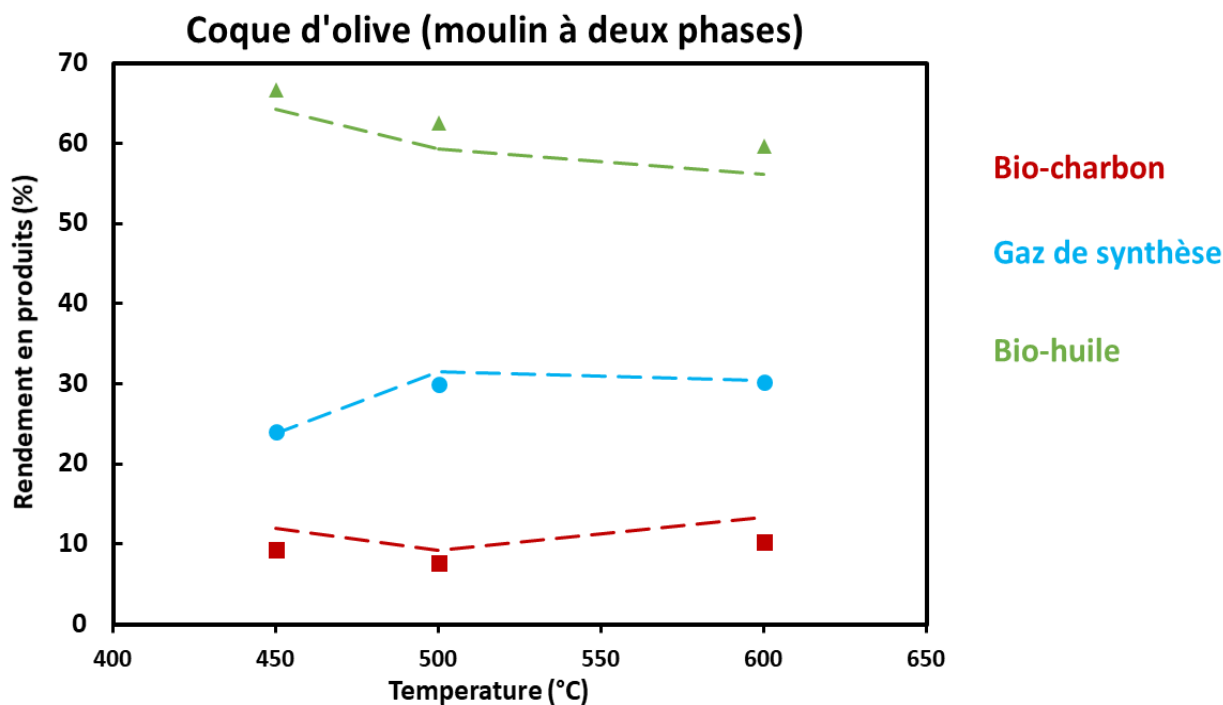
*Utilisé pour la validation du modèle

**Utilisé pour la simulation et l'optimisation

Tableau 2.3 : Étude comparative des taux de production pour les valeurs expérimentales et de simulation à différentes températures entre 450 et 600°C.

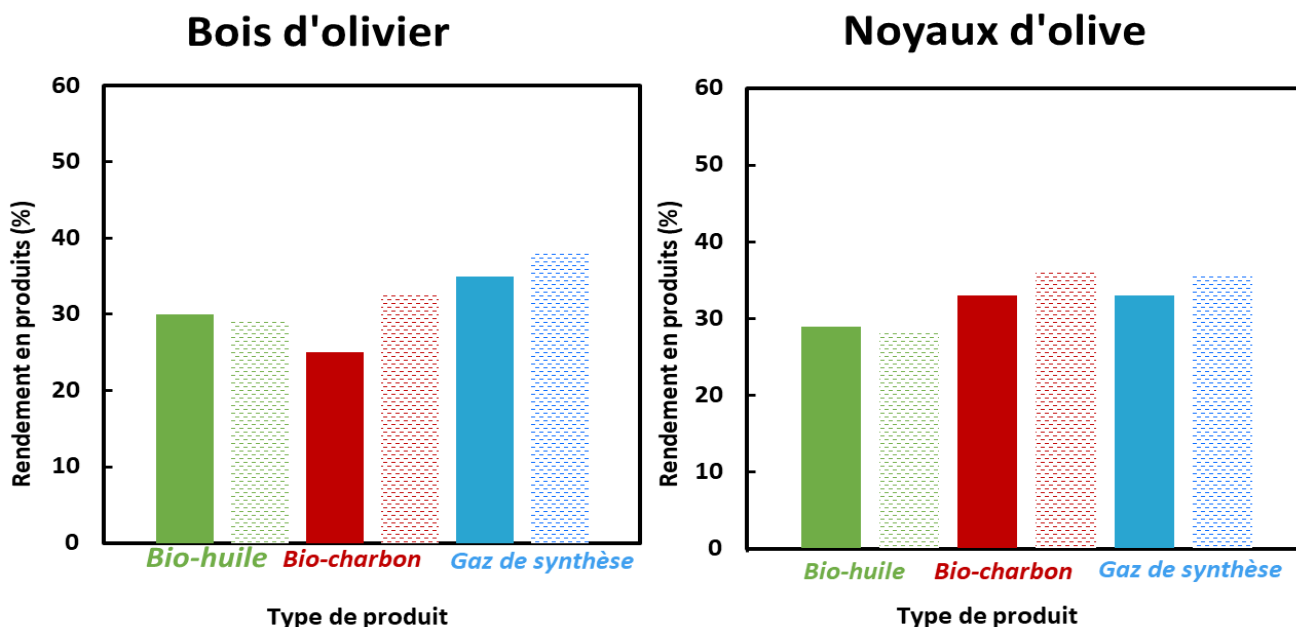
Type de la biomasse		Bois d'olivier				Noyaux d'olive				Coque d'olive			
Source		A. A. Zabaniotou [1]								G. Dinc [60]			
Température (°C)	Rendement(%)	expe (%)	simu (%)	Diff expe - simu	Erreur (%)	expe (%)	simu (%)	Diff expe - simu	Erreur (%)	expe (%)	simu (%)	Diff expe - simu	Erreur (%)
	Bio-charbon	-	-	-	-	-	-	-	-	9.3	12	-2.7	22.5
	Gaz de synthèse	-	-	-	-	-	-	-	-	24	23.8	0.2	0.8
500 °C	Bio-huile	-	-	-	-	-	-	-	-	62.5	59.3	3.2	5.1
	Bio-charbon	-	-	-	-	-	-	-	-	7.6	9.2	-1.6	17.3
	Gaz de synthèse	-	-	-	-	-	-	-	-	29.9	31.5	-1.6	5.07
600 °C	Bio-huile	30	29.3	0.7	2.3	29	28.2	0.8	2.7	59.6	56.2	3.4	5.7
	Bio-charbon	25	32.5	-7.5	23	33	36.2	-3.2	8.8	10.2	13.4	-3.2	23.8
	Gaz de synthèse	35	38.2	-3.2	8.3	33	35.6	-2.6	7.3	30.2	30.4	0.2	0.6

* Ou “expe” représente les valeurs expérimentales de pyrolyse à partir de la littérature et “simu” représente les valeurs obtenues à partir de la simulation par notre modèle.



Les lignes discontinues représentent les résultats de simulation, les points représente les résultats d'expérimentations

Figure 2.5. Comparaison des résultats de simulation obtenus par notre modèle avec les résultats expérimentaux de la littérature sur la pyrolyse de la coquille d'olive [60]



Les barres à droite représentent les résultats de simulation, les barres à gauche représente les résultats d'expérimentations

Figure 2.6. Comparaison des rendements expérimentaux des produits de pyrolyse (noyaux d'olive, bois d'olive) [1] à 600°C avec les rendements obtenus par notre simulation.

2.4.2 L'influence de température et du temps de séjour sur la conversion de la biomasse

Dans la figure 2.7 et pour un temps de séjour de (20 s), le taux de conversion rapide de la biomasse est observé à haute température et diminue avec la diminution de température. Des résultats similaires ont également été rapportés par M. Lajili et al [65] lorsqu'ils ont étudié la pyrolyse et la gazéification de granulés produits à partir de déchets de moulins à huile d'olive à différents temps de séjour variant entre 20 et 100 s. Les auteurs ont constaté qu'en augmentant le temps de séjour de 20 à 100 s, la perte de poids de la biomasse augmentait, ce qui a été attribué aux réactions de dévolatilisation rapide. C'est la raison pour laquelle la pyrolyse de G.O a été examinée en faisant varier les températures tandis que le temps de séjour a été fixé à 0,1s, 0,25s et 0,5s dans un premier temps, et l'inverse a été fait dans une deuxième section de simulations.

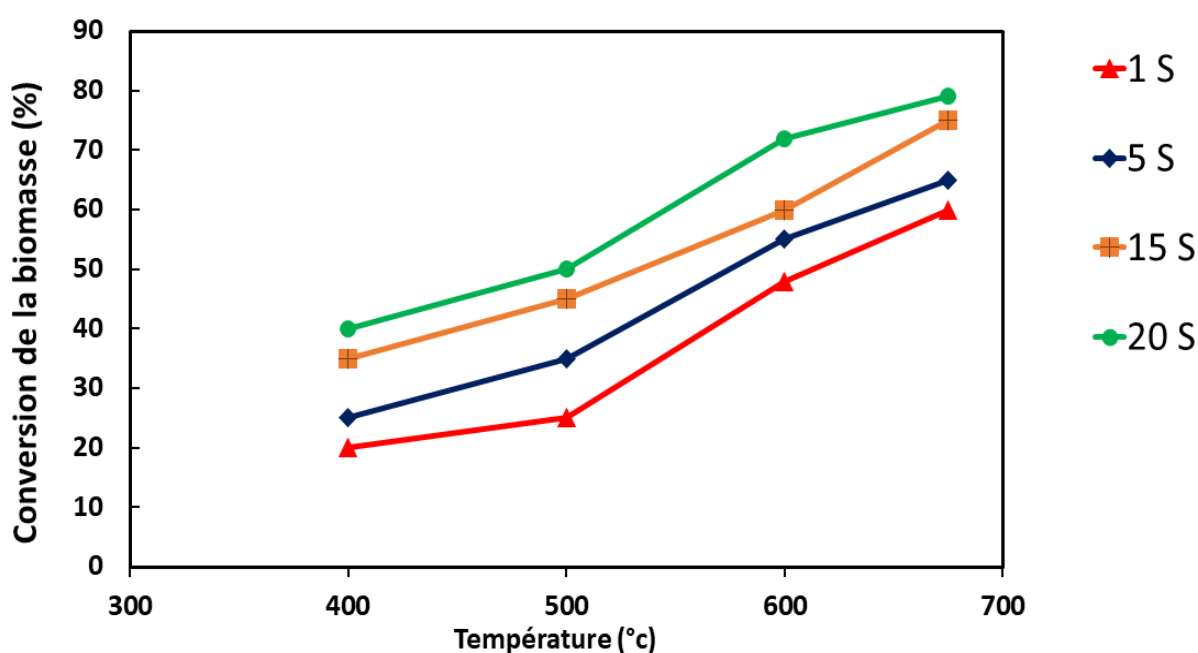


Figure 2.7. Conversion de la biomasse en fonction du temps de séjour et de la température

2.4.3 L'influence des paramètres opératoires sur les rendements des produits de pyrolyse :

La figure 2.8(a-c) montre que, selon la simulation, à un temps de séjour fixe de 0,25 s, le rendement en bio-huile a augmenté en fonction de la température de 400°C à 575°C, où il a atteint un maximum de 21,55% à 550°C, le rendement en bio-huile diminuant au-delà de cette température. Par conséquent, pour un temps de séjour de 0,5 s, le rendement en bio-huile a augmenté en fonction de la température à partir de 400°C, jusqu'à atteindre une production maximale de bio-huile de 20,24% à 550°C, le rendement en bio-huile commençant à diminuer au-delà de 550°C. Pour un temps de séjour fixé à 0,1 s, le rendement en bio-huile a augmenté avec la température de pyrolyse jusqu'à atteindre un maximum de 23,11 % à 650 °C. Le même résultat a été trouvé par Acikgoz et al [66] lors d'expériences de pyrolyse de graines de lin (*Linum usitatissimum*), et ils ont démontré que le pic de rendement en huile était atteint à une température de 550°C [67]

Des résultats similaires ont été obtenus par Jemaa lors de l'étude de la pyrolyse de matières premières tunisiennes [68]. Les recherches menées par Bakari [62] ont permis d'obtenir une production maximale de bio-huile de 38,67% à 600°C en simulant la pyrolyse de la balle de riz. En effet, les rendements en bio-huile obtenus par Kostas [69] en utilisant la pyrolyse par micro-ondes de grignons d'olive varient entre 19,4 et 30%. De même, Bok et al. ont constaté qu'il y a un impact considérable de la température sur les rendements de pyrolyse lors de la pyrolyse du marc de café en utilisant un réacteur à lit fluidisé. Les rendements ont varié entre 36,75 % en poids à partir de 400°C et 54,85 % à 550°C. La même cible (marc de café) a été pyrolysée par Bedmutha et al [70], les auteurs ont obtenu des rendements liquides de 32-44% à partir d'une température de 400 à 600 °C. Dans les expériences de Kelkar [71], le rendement liquide le plus élevé était de 61,5 % en poids.

Les valeurs simulées confirment que la fraction de bio-huile est maximisée à 650 °C. Cependant, au-delà de 650 °C, la fraction de bio-huile diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Park et al. Suggèrent qu'une température inférieure à 450 °C n'est peut-être pas adaptée à une pyrolyse complète et peut donc être la raison des fractions de bio-huile plus faibles obtenues. En conjonction avec cela, les résultats de la simulation ont confirmé l'augmentation du rendement en gaz et la diminution du rendement en charbon avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Ce comportement est le résultat du craquage secondaire des vapeurs de pyrolyse et du charbon en gaz.

La différence entre les rendements en bio-huile obtenus par notre étude et d'autres études mentionnées dans la littérature [61], [62], [72] est causé par des différences dans la teneur en cellulose des matières premières pyrolysées. Hosoya et al.[73] ont révélé que le rendement en charbon le plus élevé (72%) a été obtenu à partir de la cellulose lors de l'étude de la pyrolyse du bois et de ses composants de parois cellulaires. Cette découverte a également été confirmée par Wang et al. lorsqu'ils ont étudié l'interaction

des composants sur les performances de la pyrolyse de la biomasse. Les auteurs ont [74] constaté que lors de la pyrolyse de cellulose, le rendement en bio-huile était de 81,41 %, alors que les rendements en gaz et en charbon ne représentaient que 12,15 et 6,44 %, respectivement. De même, dans notre simulation, le rendement maximal en biochar variant entre (76,4 et 83,5 %) a été obtenu à une température de 400°C pour tous les temps de séjour testés. De même, la Fig 2.8(a-c) montre également la diminution des rendements en biochar de 83,5% à 55% lorsque la température se lève de 400 à 675°C avec une augmentation des rendements en gaz de synthèse où le maximum est obtenu à 675°C d'environ 41,17%. Des résultats similaires, c'est-à-dire des rendements élevés en bio-charbon à des températures plus basses, ont été observés par d'autres chercheurs pour une variété de sources de biomasse [70], [75], [76], [77]. Le rendement en charbon obtenu dans l'étude expérimentale réalisée par [78] était en moyenne d'environ (18 %). Bedmutha et al. [79] ont constaté que les rendements en charbon diminuaient de 35,2 % à 400 °C à 19,6 % à 600 °C. Le rendement minimum en charbon noté dans l'étude de Bok [80] était de 18 %.

L'augmentation des rendements en gaz et la diminution des quantités de produits liquides à des températures élevées peuvent être causées par ce craquage secondaire des vapeurs de pyrolyse [66]. Ce résultat peut s'expliquer par la génération de réactions de craquage secondaire des vapeurs de pyrolyse à des températures de pyrolyse élevées, entraînant une production accrue de gaz, le même résultat a été déjà rapporté dans la littérature avec diverses biomasses [81].

Troger et al. ont constaté que la pyrolyse de diverses matières premières produisait des quantités variables de charbon, de condensat et de gaz en raison des différents teneurs en cendres et de la variation des constituants des matières premières [82]. Les résultats les plus prédictifs recueillis dans les articles publiés sont énumérés dans le tableau 2.5. D'autre part, Mettler et al. ont suggéré qu'un temps de séjour plus long des matières volatiles maximiserait les réactions secondaires telles que le craquage et la polymérisation, ce qui augmenterait la production de gaz et de charbon et diminuerait les rendements en liquides [83]. Plusieurs études ont démontré que les rendements liquides maximaux sont obtenus avec des taux de chauffage élevés à une température de réaction d'environ 500°C et des temps de séjour courts pour minimiser les réactions secondaires [84].

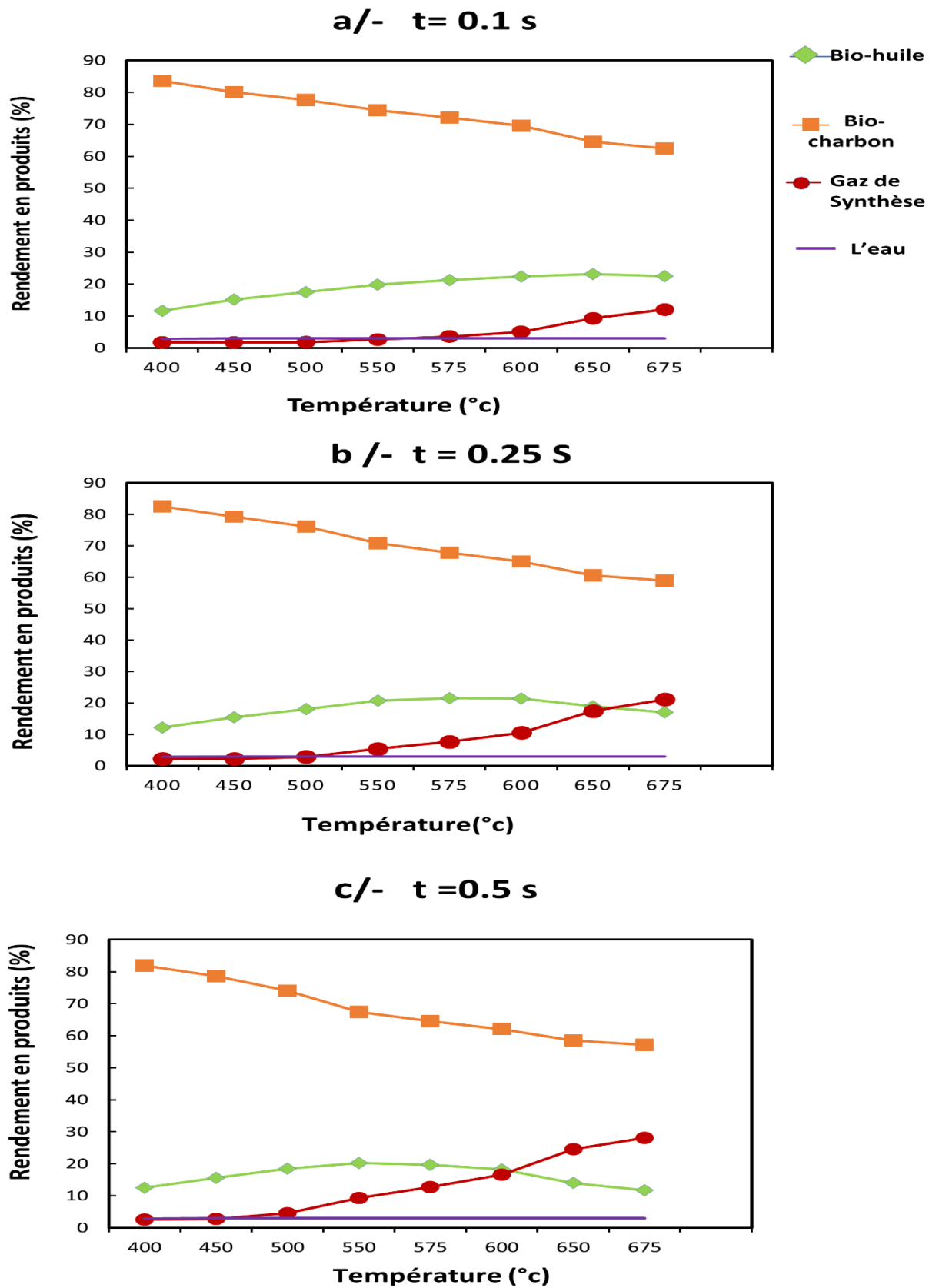


Figure 2.8 : L'effet de la température sur les rendements en produits de la pyrolyse des grignons d'olive à différents temps de séjour

2.4.4 L'influence du temps de séjour sur les rendements des produits de pyrolyse :

La deuxième série de simulations a été réalisée afin d'estimer l'impact du temps de séjour sur les rendements de la pyrolyse des G.O. Dans ces expériences, les rendements en produits de la pyrolyse des G.O ont été évalués pour une large gamme de temps de séjour allant de 0,1 à 15 s.

La figure 2.9 a-b et c montre que lorsque le temps de séjour passe de 0,1 à 15 s, le rendement en bio-huile diminue jusqu'à une valeur minimale, avant d'atteindre le rendement maximal de 23,11 % en 0,1 s et 650 °C. En outre, le rendement en gaz a observé une augmentation lente de 28% à 41% avec l'augmentation du temps de séjour à des températures élevées. Cependant, le rendement en biochar diminue d'une valeur maximale de 83 % à une valeur minimale de 55 % lorsque le temps de séjour passe de 0,1 à 15 secondes. Enfin, la comparaison entre tous les résultats présentés ci-dessus indique que les rendements en bio-huile les plus élevés de 23,11 % et 21,55 % sont atteints à une température de pyrolyse de 650°C et 575°C à des temps de séjour faibles de 0,1 et 0,25s, respectivement. Le rendement optimal en gaz est atteint à des températures élevées de 675°C et à des temps de séjour élevés (10-15 s). Les rendements maximaux de biochar ont été atteints à des températures basses (400°C) et des temps de séjour courts (0,1-0,5s), comme le montre le tableau 2.6.

Parallèlement, il existe un impact concurrentiel entre les temps de séjour des matières volatiles et des matières solides. Lorsque le temps de séjour des solides augmente, la dévolatilisation augmente. En revanche, lorsque le temps de séjour des volatils est élevé, les réactions de décomposition qui diminuent la bio-huile sont favorisées. Pattiya a également démontré qu'à des températures élevées ou à des temps de séjour des vapeurs courts, la probabilité de vapocraquage secondaire est moindre que dans les cycles avec des temps de séjour des vapeurs longs, ce qui conduit à des rendements plus élevés en produits liquides [85].

L'impact du temps de séjour sur le rendement en produits de pyrolyse a été démontré précédemment dans des études [86]. En général, il est admis que des temps de séjour plus courts sont adéquats pour la génération de liquides par pyrolyse. Des temps de séjour de quelques minutes sont couramment suggérés pour obtenir des rendements optimaux de bio-huile à partir de la pyrolyse.

Ainsi, les gaz générés par la pyrolyse de la biomasse proviennent principalement de la décomposition de l'hémicellulose à basse température et de la lignine à température élevée. Ceci est en accord avec les valeurs trouvées pour les rendements en gaz obtenus dans notre étude ; la production de gaz a augmenté de 1,7 % à 41,21 % en augmentant la température de 400 à 675 °C. Lorsque le temps de séjour est plus long, la production de bio-huile est réduite et la production de gaz pyrolytique est favorisée [96]. Ceci est plausible car à une température plus élevée et un temps de séjour plus long, le craquage secondaire de la matière liquide se produit, ce qui diminue le rendement en bio-huile et augmente à son tour la fraction de gaz [83].

Conformément aux recherches antérieures, les données de simulation de cette étude indiquent une quantité de bio-huile inférieure et une quantité de charbon élevée par rapport aux autres types de biomasses tels que l'eucalyptus et le pin. Joan J. Manyà et al. ont trouvé des valeurs de biochar significativement élevées lorsqu'ils ont pyrolysé des grignons d'olive dans leur étude " Biochar generation by slow pyrolysis of different biomass feedstocks " [87]. Cette constatation est liée à la teneur élevée en eau et aux impacts catalytiques des composants inorganiques dans la scission des cendres de grignons d'olive, qui ont entraîné un second craquage de l'huile de pyrolyse [84]. Parallèlement, les grignons d'olive sont également connus par leur teneur élevée en métaux alcalins et alcalino-terreux tels que Na, K, Ca et Mg, qui ont un effet catalytique tout au long de la pyrolyse, de la gazéification du charbon et du craquage du goudron [88].

Fahmi et al. ont démontré que l'augmentation de la teneur en cendres (métal alcalin) réduit le rendement en liquide organique et tend également à augmenter la production de charbon et de gaz [89].

En outre, la lignine inhibe la polymérisation thermique du lévoglucosan formé à partir de la cellulose et favorise la génération de composés de poids moléculaire inférieur à partir de la cellulose. D'autre part, la cellulose inhibe la génération de chars secondaires à partir de la lignine et favorise la formation de certains matériaux dérivés de la lignine.

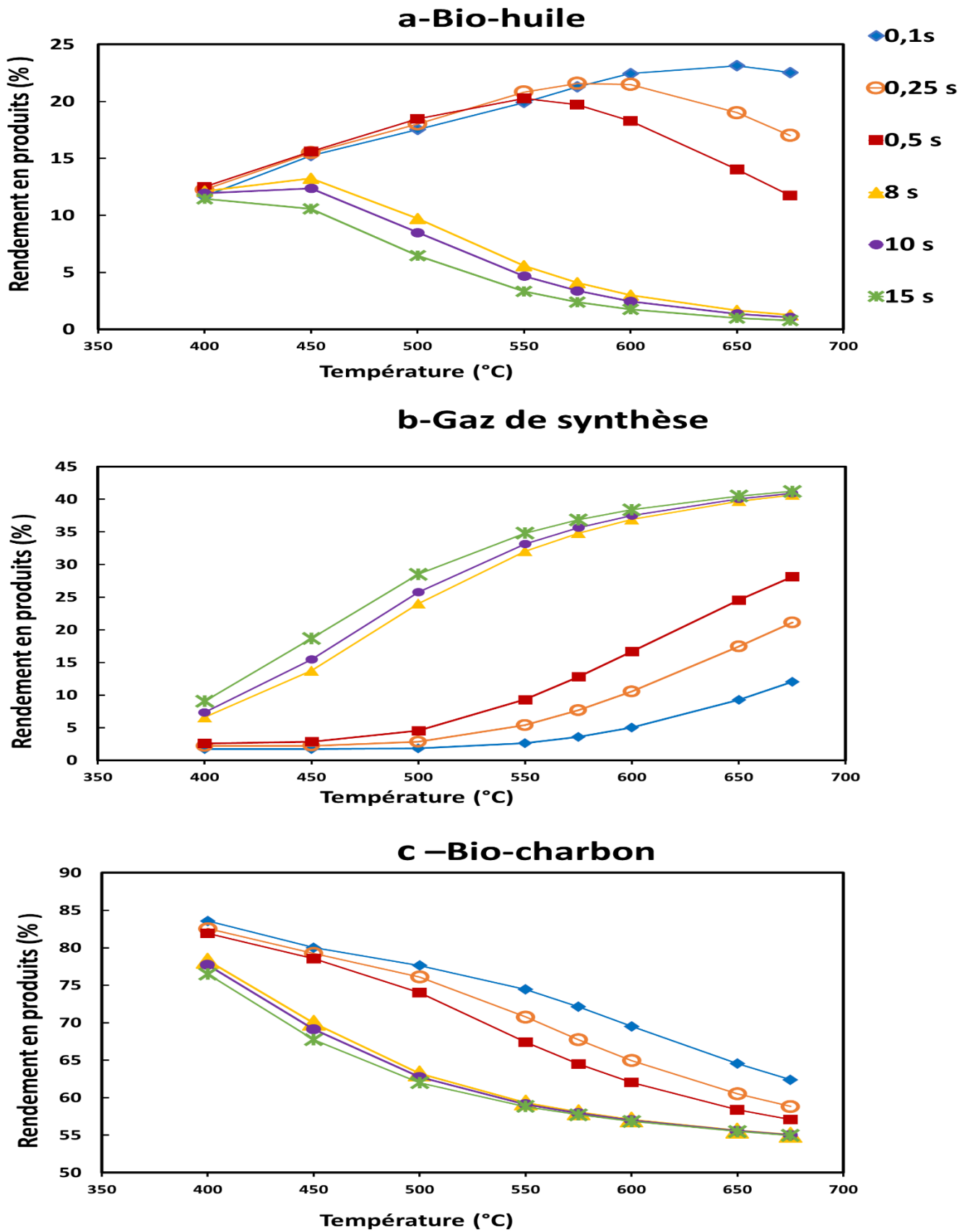


Figure 2.9 : Effet du temps de séjour sur (a) le rendement en bio-huile (b)le rendement en gaz de synthèse, (c) le rendement en bio-charbon en fonction de la température de pyrolyse

Tableau 2.4. Paramètres introduits pour les tests de simulations.

Paramètres	Valeur/plage
Taux d'alimentation en biomasse principale(kg/h)	100
Température de l'air (°c)	25
Température de pyrolyse (°C)	400 – 675
Temps de séjour (s)	0.1-15
Température de séchage (°C)	153
Pression (bar)	1.013

Tableau 2.5 Aperçu des conditions d'exploitation optimales et des rendements rapportés dans la littérature pour la production de biocarburants par pyrolyse.

Source de la biomasse	Conditions optimales		produits (wt.%)			Type de l'étude	Refe
	Température de pyrolyse (°C)	Temps de séjour	bio charbon	gas de synthèse	Bio-huile	Simulation/Experimentations	
EFB	500	2 s	27.19	42.83	29.98	Étude expérimentale	[90]
particules de bois	800	-	5	83	12	Étude expérimentale	[91]
cupule de noisette	600	-	25	22	51.45	Étude expérimentale	[92]
Coque d'olive	450	30 min	9.1	32.9	54	Étude expérimentale	[73]
bois de pin	475	-	14	22	64	Étude expérimentale	[93]
peuplier tremble	500	--	11	14.0	58.9	Étude expérimentale	[94]
paille de blé	500	-	22	19	37	Étude expérimentale	[95]
canne de maïs	500	-	42	14	27	Étude expérimentale	[96]
paille de blé	525	2 s	25.9	19.4	56.2	Étude expérimentale	[97]
Tourteau de colza	550		23	23.8	35.7	Étude expérimentale	[98]
Pin	450	-	15.3	52.0	27.3	Étude expérimentale	[99]
EFB	500	1.1 s	24.5	22	34.7	Étude expérimentale	[100]
Coque d'olive séchée	450	-	-	-	47.35	Étude expérimentale	[101]
Grignons d'olive	650-900	72-180 s	-	-	19.4 - 30	Étude expérimentale	[102]
Grignons d'olive	600	-	20	60	20	Étude expérimentale	[103]
balle de riz	617.8	0.25 s	23.81	38.15	38.04	Simulation	[62]
noyau d'olive	575	0.25 s	42.13	16-17	44.05	Simulation	[68]
rachis de palmier dattier	575	0.25 s	38.08	16-19	46.68	Simulation	[68]

2.4.5 Analyse des résultats de simulation de la pyrolyse en termes de rendement en Bio-charbon, en gaz de synthèse et en bio-huile :

L'objectif principal de la pyrolyse des grignons d'olive est de valoriser le résidu solide de la production d'huile d'olive en produisant divers produits utiles tels que le biochar, les gaz de synthèse et la bio-huile. Le bilan de masse de la pyrolyse est une analyse cruciale dans cette perspective, car il permet de quantifier la distribution des différents produits générés lors de la décomposition thermique des grignons d'olive. Le bilan de masse consiste à évaluer la masse des produits de pyrolyse par rapport à la masse initiale de grignons d'olive entrant dans le réacteur de pyrolyse. Le bilan massique pour la production globale de biocarburants par notre modèle dans les conditions optimales de production de (bio-huile, gaz de synthèse, bio-charbon) est présenté dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6. Bilan massique pour la production globale de biocarburants par notre modèle dans les conditions optimales de production de (bio-huile, biochar, gaz de synthèse).

Les conditions de pyrolyse	Les conditions optimales pour la production de bio-huile.		Les conditions optimales pour la production de bio-charbon.		Les conditions optimales pour la production de Gaz de Synthèse.	
	T=650 °c, t=0,1 s		T= 400 °c, t=0,1 s		T= 675 °c, t=15 s	
Composant	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie
Grignons d'olive (kg/h)	73	0	73	0	73	0
L'eau (%)	0	3,0122	0	3,0122	0	3,0122
Nitrogène (kg/h)	76,71	76,70	76,70	76,71	76,71	76,70
Bio-huile (%)	0	23,1367	0	11,6895	0	0,7785
Bio-charbon (%)	0	64,5536	0	83,5734	0	54,9855
Gaz de synthèse (%)	0	9,2975	0	1,7357	0	41,2170

*T est la température de pyrolyse et t représente le temps de séjour.

2.5 Conclusion :

Dans ce chapitre, la pyrolyse des déchets de grignons d'olive issus du processus de broyage en trois phases a été modélisé à l'aide du logiciel Super pro designer, et le modèle a été calibré et validé à l'aide des résultats expérimentaux rapportés de la pyrolyse d'une large gamme de biomasses aux caractéristiques diverses, dont (la coque d'olive, le bois d'olivier et les noyaux d'olive). L'erreur marginale maximale moyenne constatée entre les résultats obtenus par notre modèle et les résultats publiés est de 9,1 %. Les résultats de la simulation indiquent que la pyrolyse permet d'obtenir un rendement maximal en bio-huile de 23,72% à 650°C et un temps de séjour de 0,1s, un rendement maximal en gaz de synthèse de 41,17% à 675°C et un temps de séjour de 15s, le rendement maximal en bio charbon 83.5 % a été obtenu à une température de 650°C avec un temps de séjour de 0.1s. La simulation a exploré les effets de la température de pyrolyse et du temps de séjour sur les rendements en produits afin d'estimer les conditions opérationnelles optimales de la pyrolyse.

*Chapitre 3 : Matériaux et méthodes de
caractérisation*

3.1 Introduction :

Ce chapitre décrit les matières premières et les différentes méthodes employées au cours de nos expérimentations. Un aperçu sur les différentes techniques et instruments analytiques ainsi que sur les méthodologies d'analyse physico-chimique utilisées pour la caractérisation de notre matière première, qui sera ensuite pyrolysée, est fourni. Le comportement du grignon d'olive a été établi avec (ATG).

3.2 La matière première utilisée pour pyrolyse :

Compte tenu des écarts de qualités des huiles d'olives selon les variétés et les processus d'extraction, on a choisi de travailler sur les grignons d'olive de la région de Tlemcen issu d'un moulin à olives triphasé de l'huilerie de Kherbouche . Ces grignons ont été séchés à l'air pendant 24 heures, et ensuite broyée afin d'avoir des particules qui ont le même diamètre pour les différentes manipulations citées ci-dessous.

3.3 Matériels et méthodes d'analyse et caractérisation

Les différentes méthodes utilisées pour l'analyse de la matière brute (grignons d'olive) sont exposées ci-dessous.

3.3.1 Analyse DRX et XRF :

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique analytique permettant d'étudier les différentes compositions des éléments constitutifs d'un matériau cristallin. L'analyse par spectrométrie de diffraction à rayons X (DRX) est l'une des plus efficaces techniques pour analyser les éléments présents dans un échantillon.

Dans la présente étude, l'analyse (DRX) a été réalisée en utilisant Diffraction de rayons X de la marque Analyseur de diffraction de Rayons X (marque : **ULTIMA IV**, référence : **BD64000267-01**) au sein de l'unité de recherche de matériaux et énergies renouvelables URMER -Tlemcen. L'analyse a été fait à l'aide d'un spectromètre séquentiel propriétaire avec le logiciel de traitement des données : Spectra-plus. Après avoir configuré les paramètres de mesure (kV-mA, cristal de l'analyseur, collimateur, longueur d'onde d'émission,etc)



Figure 3.1 : Analyseur de diffraction de Rayons X (marque : **ULTIMA IV**, référence : **BD64000267-01**), Laboratoire URMER.

3.3.2 Analyse MEB-EDX :

La microscopie électronique à balayage MEB-EDX est une technique d'analyse microscopique de laboratoire utilisant un canon à émission de champ (FEG). Cette technique produit des images à très haute résolution de la surface d'un échantillon (grossissement de l'ordre de *1000000). Elle est utilisée pour étudier la composition chimique et la morphologie des matériaux solides.

La spectroscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour analyser la taille et la forme des divers constituants, et encore plus leur constitution chimique.

Dans le cadre de cette recherche, une analyse par microscope électronique à balayage a été effectuée à l'aide d'un FEI quanta 650. Le quanta 650 de FEI fonctionne à l'aide d'un filament en tungstène (W).

La présente technique permet d'obtenir des images à forte résolution de la surface en se basant sur le principe de l'interaction entre les électrons et la matière. L'analyse du bio-charbon de pyrolyse a été effectuée au département de physique – Université Abou bekr belkaid -Tlemcen.

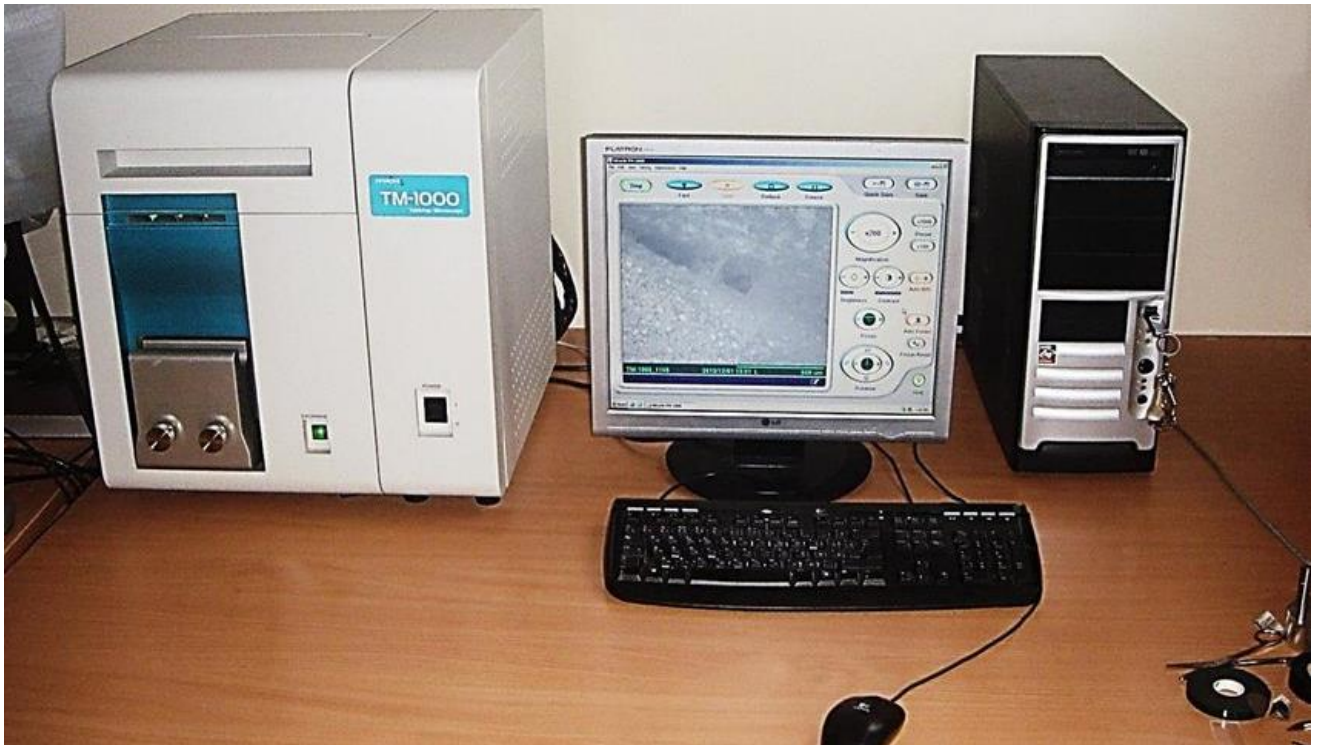


Figure 3.2. Analyseur MEB **HITACHI TM 1000** (département de physique - Université de Tlemcen)

3.3.3 L'analyse thermogravimétrique ATG :

Les mesures sont principalement mises à profit pour suivre la décomposition de la substance analysée et prédire sa stabilité thermique. Les informations recueillies peuvent ainsi nous renseigner sur le comportement thermique d'un matériau comme, la dégradation de la masse en fonction des températures, et sur la cinétique chimique de la réaction de pyrolyse.

La pyrolyse des composants de la biomasse a d'abord été réalisée dans un appareil ATG (TGA-DSC 1, METTLER TOLEDO) **figure 3.3**. L'échantillon a été chauffé de 30 à 800 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Sur la base d'études antérieures sur l'analyse ATG, les conditions de fonctionnement suivantes ont été choisies afin d'éviter les effets des limitations du transfert de chaleur et de masse : le poids de l'échantillon a été maintenu à 61.8 mg, l'Azote a été utilisé comme gaz vecteur pour fournir une atmosphère inerte et la taille des particules a été maintenue inférieure à 300 µm. L'échantillon a été analysé trois fois et la valeur moyenne a été enregistrée.



Figure 3.3. Analyseur ATG : LABSYS evo TGA (SETARAM instrumentation)

3.3.4 Teneur en matière organique :

Les tests de calcination ont été effectués afin de déterminer le taux de la matière organique dans la matière brute étudiée. Les essais ont été effectués à l'aide d'un four à moufle, d'une balance (analytical plus ohaus, erreur relative : $2 \cdot 10^{-4}$) et d'un échantillon de 5g de grignons d'olive (matière première) placé dans un creuset en porcelaine (Figure 3.4).

- **Les conditions :**

Température de référence : 550 °c

Durée de chauffe : 8 heures

- **Préparation de l'échantillon :**

L'échantillon a été séché dans un four à 105°C pendant 8 heures.

Le creuset vide et le creuset rempli par l'échantillon ont été pesés. Après la calcination, le creuset qui contient les cendres a été refroidi dans un dessiccateur et pesé.

Les résultats de la mesure de l'échantillon se calculent à l'aide de l'équation ci-dessous :

$$\% \text{Masse perdue} = \frac{\text{Masse}_{\text{matière première séchée}} - \text{Masse}_{\text{résidu calciné}}}{\text{Masse}_{\text{matière première séchée}}} \times 100 \quad (\text{Eq 3.1})$$

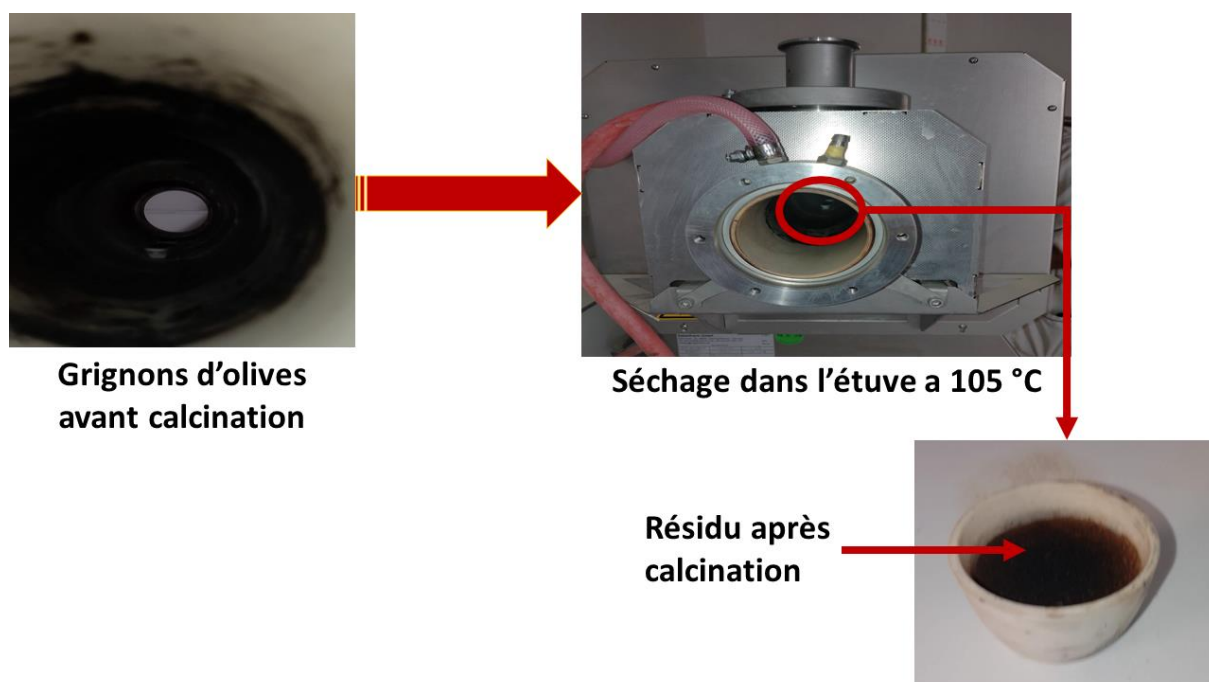


Figure 3.4. La calcination des grignons d'olive.

3.3.5 Analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire "analyse CHNOS" a pour but de définir la constitution de la masse d'un échantillon en termes d'éléments chimiques simples. Elle est réalisée en brûlant 1g de matière (grignons d'olive, bio charbon de pyrolyse) dans une atmosphère d'oxygène à 1000°C. Pour ce faire, un analyseur chimique (Thermo Finnigan, modèle Flash 1 112, série EA-CHNS-O) a été employé à l'institut de recherche de l'huile d'olive (IZMIR-TURQUIE). Cette analyse se fait en deux parties : une première combustion des échantillons à analyser est menée en surplus d'oxygène en vue de l'obtention de la composition en éléments C, H, N et S, par une analyse des Gaz résiduels. Les échantillons sont pesés dans des capsules déposées à l'intérieur de l'appareil de prélèvement automatique MAS 200R. Il suit une réaction du type oxydo-réduction entre 900 et 1000°C dans un réacteur de combustion, en tenant compte de la présence d'oxygène dont la quantité est mesurée après la combustion totale de cet échantillon. À ce degré de température, une réaction exothermique se produit sous l'effet de l'interaction de l'oxygène avec le contenu de la capsule, ce qui porte la température à 1 800 °C. Les substances analysées passent à l'état gazeux et les constituants de ce gaz élémentaire sont séparés dans une colonne chromatographique, puis identifiés par un détecteur sensible qui se caractérise par sa conductivité thermique. Pour notre étude, le degré d'oxygène est effectué par différence (équation II.10). Pour la

détermination des traces de soufre, le dispositif est associé à un détecteur de flamme photométrique FPD.

Dans notre étude, L'analyse a été effectuée pour les grignons d'olive les et le bio-charbon de pyrolyse.

3.3.6 Analyse « SAA » :

Dans notre thèse, La concentration de métaux et minéraux dans « les grignons d'olive et le bio-charbon de pyrolyse » a été déterminée par La spectrométrie d'absorption atomique qui sert à mesurer une large gamme de matériaux (minéraux, métaux,,,,, etc.). C'est l'une des méthodes d'analyse classiques en chimie analytique dont l'analyse est fondée sur le principe de l'absorption de photons par les atomes à l'état fondamental, et on emploie à cet effet généralement des solutions, sauf dans le cas des hydrures. Une préparation est donc fréquemment nécessaire : pour nos échantillons, une filtration a été faite (figure 3.5).

L'appareil de mesure utilisé permet de déterminer rapidement par confrontation avec des étalons de référence, la concentration de divers éléments, métalliques ou non, contenus dans le fluide, que ce soit sous la forme d'additifs, de produits contaminants ou de traces d'usure. Cette méthode globale d'analyse élémentaire est en mesure d'identifier et de quantifier la majorité des éléments chimiques contenus par un échantillon spécifique. La technique est appliquée à une large gamme de matériaux, Elle met en évidence tous les éléments chimiques, du béryllium à l'uranium, dans des fourchettes de concentration comprises entre quelques pm et 100 %.



Figure 3.5. Matériel et étapes de filtration

3.3.7 L'humidité :

Le taux d'humidité sert à déterminer la teneur en eau présente dans un échantillon, il exprime le contenu en eau de la matière analysée en pourcentage. Il est obtenu à partir de la matière brute ou de sa matière anhydre. Dans notre étude, L'échantillon de grignons d'olive a été mis dans une étuve à 105°C durant 24 heures. Le taux d'humidité déterminé sur la matière brute est exprimé en pourcentage et représente le rapport entre la masse perdue en étuve (masse d'eau) et la masse de grignons d'olive initiale. Pour notre étude le matériel utilisé est illustré dans la figure 3.6. Trois essais ont été fait pour la détermination du taux d'humidité des grignons d'olive.

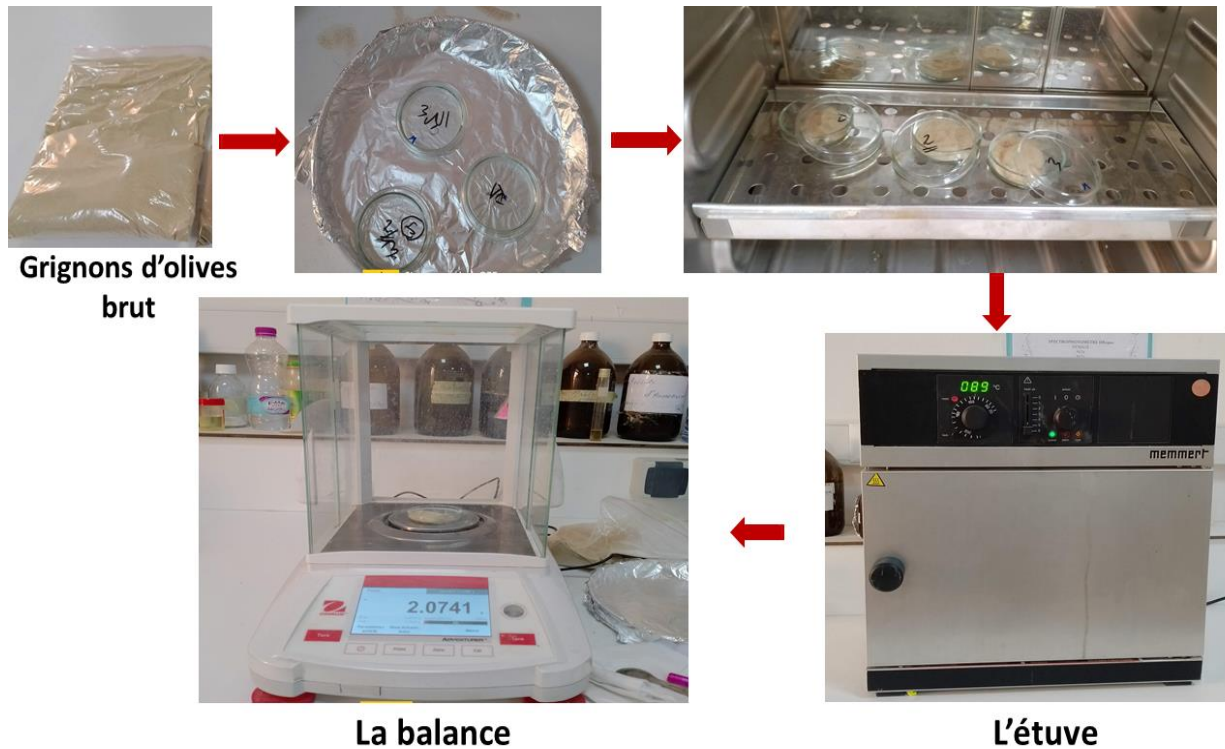
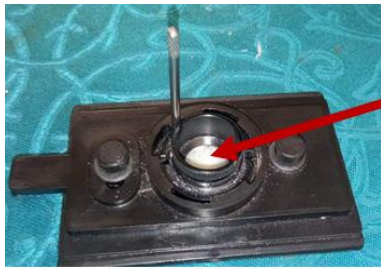


Figure 3.6. Étapes et matériel utilisé pour la détermination du taux d'humidité dans les grignons d'olive.

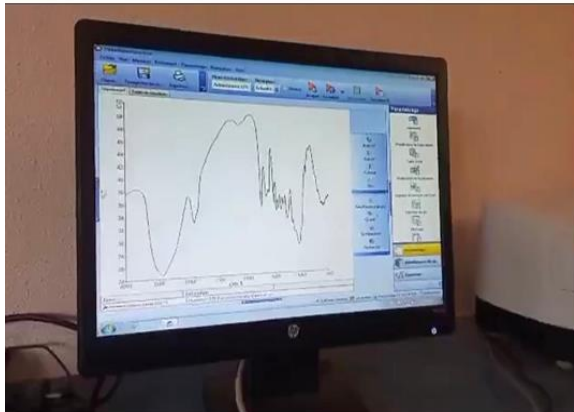
3.3.8 Analyse FTIR :

Le principe de l'analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier FTIR est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon, en tant que fonction de la longueur d'onde. La technique la plus courante est la "spectroscopie dispersive", qui permet d'éclairer l'échantillon par un faisceau de lumière monochrome d'une longueur d'onde définie, de déterminer la quantité de lumière absorbée et de refaire l'opération pour d'autres longueurs d'onde. Cette technique consiste à utiliser un faisceau constitué d'une multitude de fréquences de lumière et à mesurer l'absorption par un échantillon. Le faisceau est alors modifié pour contenir une autre série de fréquences, l'absorption par l'échantillon est à nouveau détectée, cette opération est répétée plusieurs fois. Lorsque toutes les données ont été recueillies, un ordinateur les prend et les calcule à l'envers afin d'en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde.

Dans notre étude l'analyse FTIR a été effectuée dans le laboratoire de recherche de Chimie inorganique et environnement- Tlemcen (Algérie). Le matériel utilisé est dans la figure ci-dessous (figure 3.7).



La pastille
préparée à
partir de
l'échantillon



L'écran d'affichage du spectre FTIR



Analyseur FTIR

Figure 3.7. Matériel et Appareils utilisé pour l'analyse FTIR.

3.3.9 Analyse des fibres :

La teneur en fibres (cellulose, hémicellulose et lignine) a été déterminé sous la norme XP U44-162 (2005). La technique consiste en 3 étapes successives d'extraction à travers l'utilisation de solvants appropriés. Après une première extraction à l'acétone, une extraction est effectuée à l'aide d'une solution de détergent neutre qui permet de recueillir les éléments facilement extractibles. Le résidu solide est séché et pesé, il représente la fraction NDF (Neutral Detergent Fiber, ou fibre détergente neutre). La fraction NDF est essentiellement formée de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. La NDF est alors traitée avec une solution de détergent acide dilué. Cette opération hydrolyse les hémicelluloses, qui sont ensuite retirées de la fraction solide appelée ADF (Acid Detergent Fiber, fibre détergente acide). L'ADF est soumis à une solution concentrée d'acide sulfurique pour hydrolyser la cellulose. Le reste du solide est appelé ADL (Acid Detergent Lignin) et est réputé contenir la lignine. Les diverses fractions solides (NDF, ADF et ADL) sont alors pesées. Cette méthode a permis de déterminer la quantité de substances solubles, d'hémicelluloses, de cellulose et de lignine, exprimées en % du poids de la matière sèche :

$$\text{L'hémicelluloses} = (\text{NDF} - \text{ADF}) / \text{masse initiale}$$

$$\text{La Cellulose} = (\text{ADF} - \text{ADL}) / \text{masse initiale}$$

La lignine = ADL / masse initiale.

Nos analyses ont été réalisés au sein du PTAPC Ouargla (Algérie), les images des différentes étapes sont présentées ci-dessous.



Figure 3.8. Matériel utilisé pour l'analyse des fibres (cellulose, hémicellulose, lignine)

3.3.10 Détermination de la teneur en chlorures :

Dans notre étude on a utilisé la méthode chimique de MOHR pour déterminer le taux de chlorures dans nos échantillons (grignons d'olive et bio-charbon de pyrolyse). La figures 3.9 présente ces expérimentations.

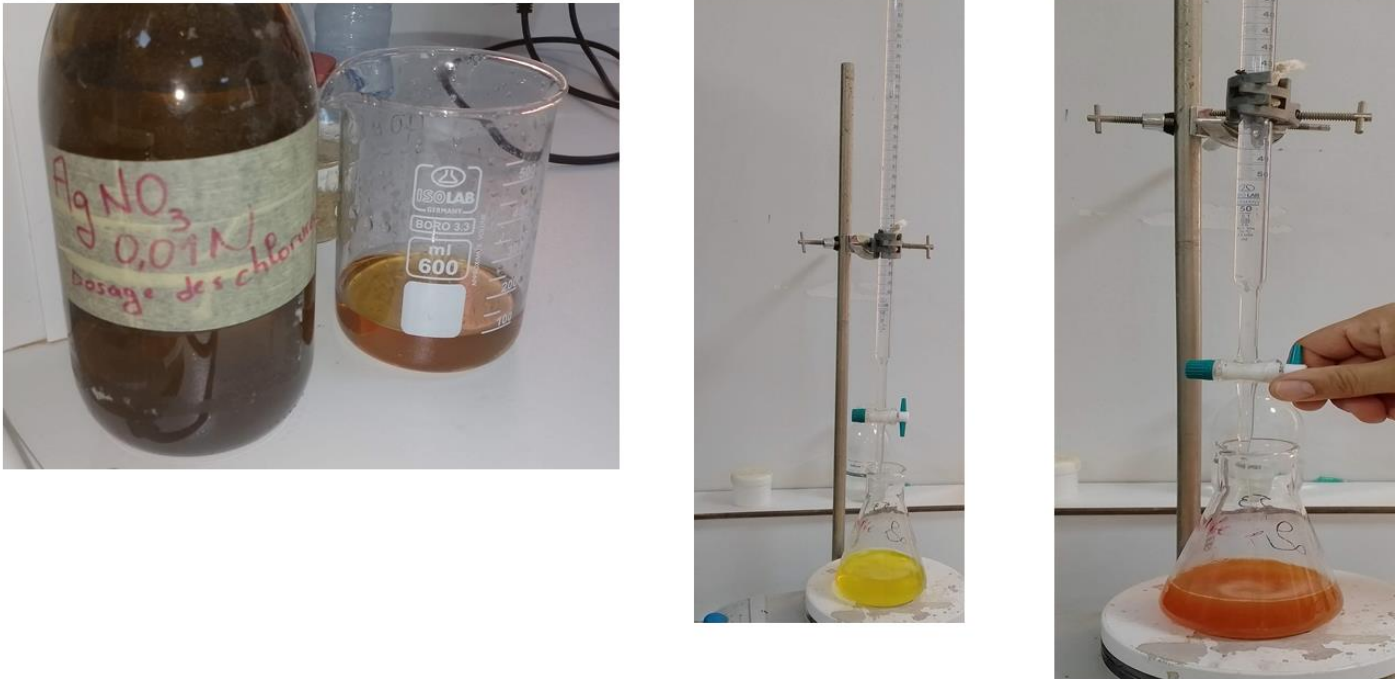


Figure 3.9. La détermination de teneur en chlorures

3.3.11 Détermination des valeurs de pH :

Le pH des grignons d'olive et des bio-charbons produits a été mesuré conformément à la norme NF ISO 10390, en mélangeant 5 ml de la substance solide sèche avec 25 ml d'eau pendant 1 heure. Le surnageant est filtré après une décantation de 1h à 1h30, puis agité de nouveau. Le pH obtenu pour un étalon donné est celui mesuré dans la phase aqueuse.

3.3.12 Détermination du taux de cendres :

La détermination de la quantité de cendres se fait en quantifiant la teneur en minéraux de l'échantillon. Dans ce but, on place un échantillon dans un four à moufle porté à 550°C sous l'effet de l'air durant 6 heures, jusqu'à ce que l'on obtienne des cendres sans points noirs (résidu de carbone). Une fois refroidis, les résidus de combustion sont pesés pour déterminer la teneur en cendres de l'échantillon à l'aide de cette équation (2.2) :

$$C (\%) = (\text{Masse des cendres}) / (\text{Masse initiale de l'échantillon}) * 100 \quad (\text{Eq 3.2})$$

Avec : La différence de poids entre le creuset contenant les cendres et le creuset vide correspond à la masse des cendres.

3.3.13 Détermination des teneurs en matières volatiles :

La matière volatile (VM) de notre biomasse « grignons d'olive » a été analysée par analyse thermogravimétrique (ATG). Ce procédé prévoit de chauffer l'échantillon dans une étuve sous atmosphère inerte (N_2) à une température modérée de 110°C, et de garder cette valeur durant 10 minutes afin de déshydrater complètement l'échantillon. L'échantillon est ensuite chauffé à une température fixe de 900°C sous une atmosphère azotée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de déperdition de masse. La déperdition de la masse constatée entre 110°C et 900°C est utilisée pour calculer la teneur en matières volatiles sur une base brute (calculée sur la base de la masse de matière brute utilisée) ou sur une base sèche (calculée sur la base de la masse de matière sèche utilisée).

3.3.14 Mesure du PCS et PCI :

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) et le pouvoir calorifique inférieur (PCI) ont été déterminés à partir d'un calorimètre bombique de la marque **AC-300 LECO**.

3.4 Conclusion :

La sélection de la matière première pour la pyrolyse a été présentée dans ce chapitre. Par ailleurs, les méthodes d'analyse effectuées sur la matière première et les produits de pyrolyse ont également été exposées en détail. Dans les prochains chapitres, nous allons exposer et expliquer les résultats des tests menés dans le cadre de ce travail.

Chapitre 4 : Expérimentation

4.1 Introduction :

Ce chapitre est dédié aux expérimentations de pyrolyse des grignons d'olive. Au fil de ce chapitre, nous plongerons dans l'univers fascinant de la pyrolyse, explorant les résultats de nos expériences de pyrolyse des G.O qui nous permettront de mieux comprendre cette réaction complexe. Plusieurs tests de pyrolyse ont été réalisés à différentes conditions opératoires. A la fin un bilan massique du processus expérimental de pyrolyse aux conditions optimales de production des produits de pyrolyse a été fourni.

4.2 Présentation de l'installation expérimentale :

Les expérimentations ont été faites à un débit de gaz de 12 NL/h avec des masses d'échantillons de 50 g. Les échantillons ont été mis en place sous forme de grains de même granulométrie dans un réacteur de pyrolyse de la marque UNITERM (modèle : URP 5000). Ce réacteur de pyrolyse a les caractéristiques suivantes :

- Il est conçu pour fonctionner à haute température (jusqu'à 800°C).
- Il est de conception compacte et dispose d'un système de chauffage du réacteur.
- La chambre du réacteur est en acier inoxydable.
- La température est contrôlée numériquement est contrôlé numériquement pour un chauffage plus stable.

4.3 Procédure expérimentale :

4.3.1 Préparation de l'échantillon :

Notre échantillon de grignons d'olive brute est séché naturellement par le soleil pendant 48 heures. Ces grignons sont soumis dans un broyeur à billes de la marque **RETSCH** qui permet d'obtenir des particules parfaitement homogènes. À cette fin, des tamis de différentes tailles ont été utilisés afin de sélectionner une taille de particules unique : des grains d'un diamètre de 1 mm. Les différentes étapes de préparation de l'échantillon sont présentées dans la figure 4.1.



Figure 4.1. Les étapes de préparation de l'échantillon (G.O).

4.3.2 Caractérisation de l'échantillon :

4.3.2.1 Composition et propriétés des grignons d'olive :

Les propriétés physico-chimiques ont été définies afin de pouvoir étudier le comportement énergétique du matériau et sa possibilité de valorisation en tant que biomasse pour la production de bio-carburants. Avant le lancement de la pyrolyse, une série d'analyses a été réalisée sur les grignons d'olive selon les techniques et les dispositifs décrits précédemment dans le chapitre 2. Le tableau 4.1 récapitule les différents résultats obtenus lors des analyses des caractéristiques physiques et chimiques ainsi que la constitution de G.O étudiée.

La teneur en matière organique et le taux de cendres ont été calculés par la méthode de calcination comme décrit dans le chapitre 2, comme il est possible de définir le pourcentage de matière organique ou de cendres par l'ATG. Au vu des différents résultats, les G.O employés dans le cadre de notre recherche se caractérise par une richesse de matière organique et par une teneur en cendres peu élevée. L'analyse élémentaire des grignons d'olive nous fournit des renseignements sur leur contenu en carbone (C), en azote (N), en hydrogène (H), en oxygène (O) et en soufre (S). Pour chaque échantillon, trois essais ont été menés et la moyenne a été retenue en tant que résultat final. Les valeurs obtenues révèlent que le soufre et l'azote sont absents dans les G.O. Toutefois, il est plausible que ces éléments ne se

trouvent pas dans les échantillons ne sont pas des identités à cause de la faible teneur qui est inférieure à la marge de tolérance de cet analyseur (0,1 %). Par ailleurs, il a été noté que les échantillons analytiques présentent une forte teneur en carbone et des teneurs peu importantes en H et en O.

Tableau 4.1. Propriétés physico-chimiques des grignons d'olive

Paramètre	Concentration (% massique)
Analyse Immédiate des grignons d'olive (% massique)	
Matière organique (%)	11,30
Humidité (%)	0,69
Cendres (%)	88,70
Matière volatile (%)	87
Analyse Proximale	
PH	6,82
Conductivité électrique (µs/cm)	790
Analyse élémentaire (% massique)	
Carbone C (%)	47.71
Hydrogène H (%)	6.23
Azote N (%)	0.33
Chlorures Cl (mg /kg)	1400
Oxygène O (%)	0.40

Les analyses des métaux et minéraux obtenues par SAA, EDX et XRF sont représentés dans le tableau 4.2. On constate que le fer constitue l'élément dominant dans l'échantillon de grignons d'olive, ainsi que d'autres éléments ayant des concentrations importantes tels que le plomb, le calcium, le potassium et le sodium.....ect

Tableau 4.2. Teneur en métaux et minéraux dans les grignons d'olive

L'élément	Concentration (mg/kg) en matière sèche
S	1280
K	11300
Ca	14800
P	1080
Mg	667
Fe	258
Na	5570
Si	197
Al	142
Zn	15
B	26.2
Cu	10.9
Mn	16.9
Sr	63.1
Zr	2.2

4.3.2.2 Analyse thermogravimétrique :

Nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique pour étudier le comportement thermique des grignons d'olive dans les conditions de pyrolyse mentionnées en haut (une atmosphère d'azote, une vitesse de chauffe de 10°C/min). L'ATG a aussi pour objectif la détermination de la fourchette de température qui correspond à la perte de masse la plus importante, la courbe ATG a été dressée dans la (figure 4.2).

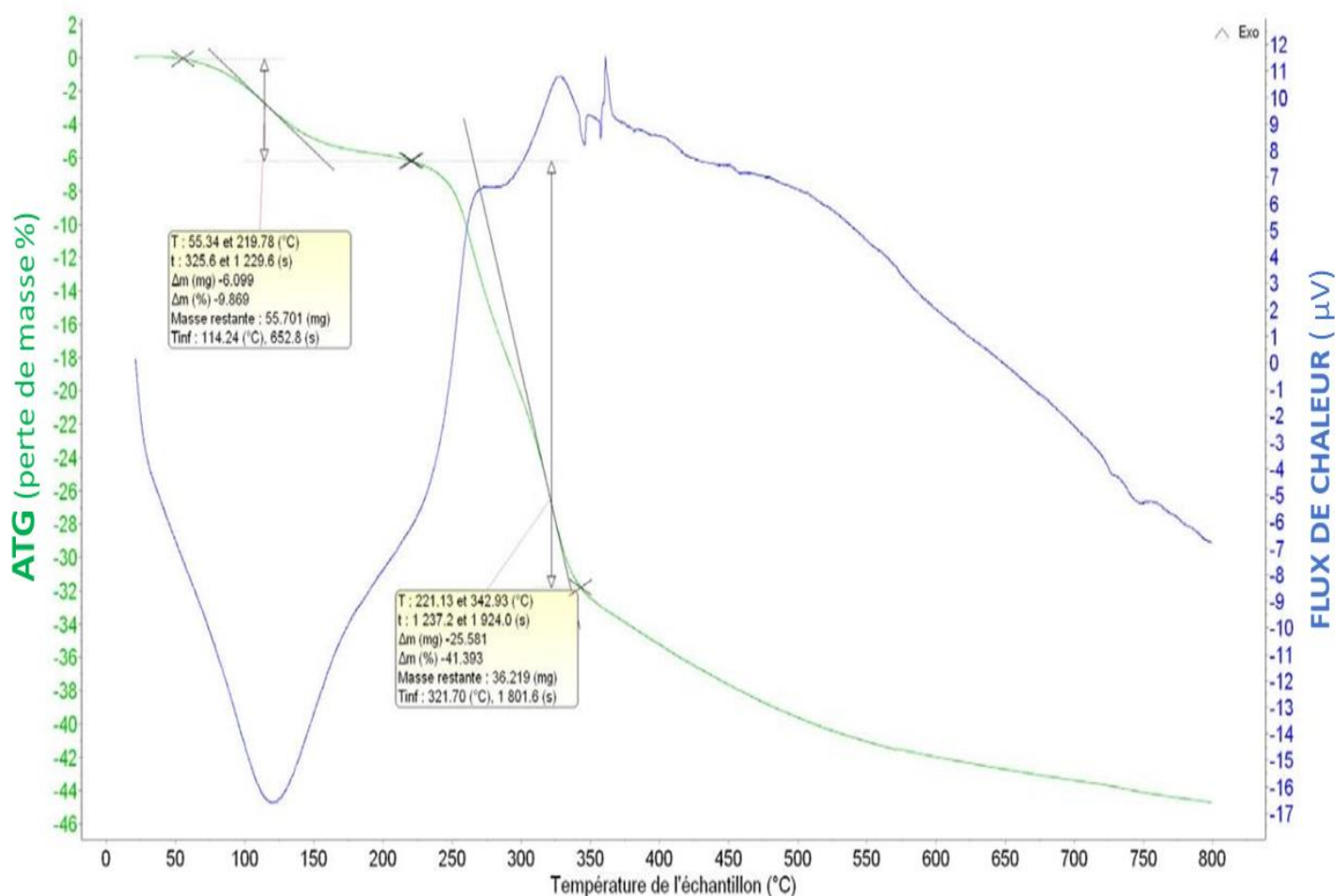


Figure 4.2. Courbe ATG et les variations du flux de chaleur des grignons d'olive.

La figure 4.2 montre le profil de la dégradation thermique typique des grignons d'olive ainsi que le flux de chaleur à 10°C/min. Notre analyse thermique a été réalisée à une vitesse de chauffe unique (10°C/min), étant donné que la littérature montre que la forme générale des courbes de perte de masse n'a pas été affectée par la variation de la vitesse de chauffe de 5°C/min à 10°C/min et 20°C/min selon les résultats de l'étude menée par [104]. La figure 4.2 indique que la pyrolyse des grignons d'olive se réalise en deux étapes majeures. La première consiste en la disparition des matières volatiles et la production d'un résidu carboné. La littérature désigne cette décomposition rapide par le terme de " pyrolyse active " [105] Elle se caractérise par deux taux maximaux de perte de masse bien identifiés, qui correspondent majoritairement à la décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose. Ces observations sont analogues à celles de Blanco-Lopèz dans le cas des noyaux d'olive [106] . La seconde étape est caractérisée par une lente dégradation. Les déperditions résultent de la décomposition lente de sa lignine[107] Cette lente décomposition est nommée " étape de pyrolyse passive " par [108]. On a remarqué que la 2 -ème étape représente la plus grande perte de masse de notre échantillon ; elle est de 41.34 %, Les pics de flux de chaleur à 132°C, 340 °C et 390°C, sont donc attribués à la

décomposition progressive du grignon d'olive. Le tableau 4.1 reprend les fourchettes de température des différents stades de pyrolyse.

Tableau 4.3. Plages de température ATG associées aux différentes étapes de la pyrolyse.

	Vitesse de chauffe = 10 °C/min	
	Étape de pyrolyse active	Étape de pyrolyse passive
Température (°C)	55.34 - 219.78	221.13 – 342.93

4.3.2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier :

Le spectre infra-rouge de grignons d'olive présente une concordance avec les données de la littérature [81][95]. Une interprétation de ce « spectre infrarouge » présenté dans la figure 4.3. a été effectuée par une comparaison avec la base de données Infra-Rouge par groupes et par fréquences.

Les résultats de l'analyse FTIR ont permis de déterminer que le grignon d'olives contient essentiellement les groupes suivants qui sont cités dans le tableau 4.2.

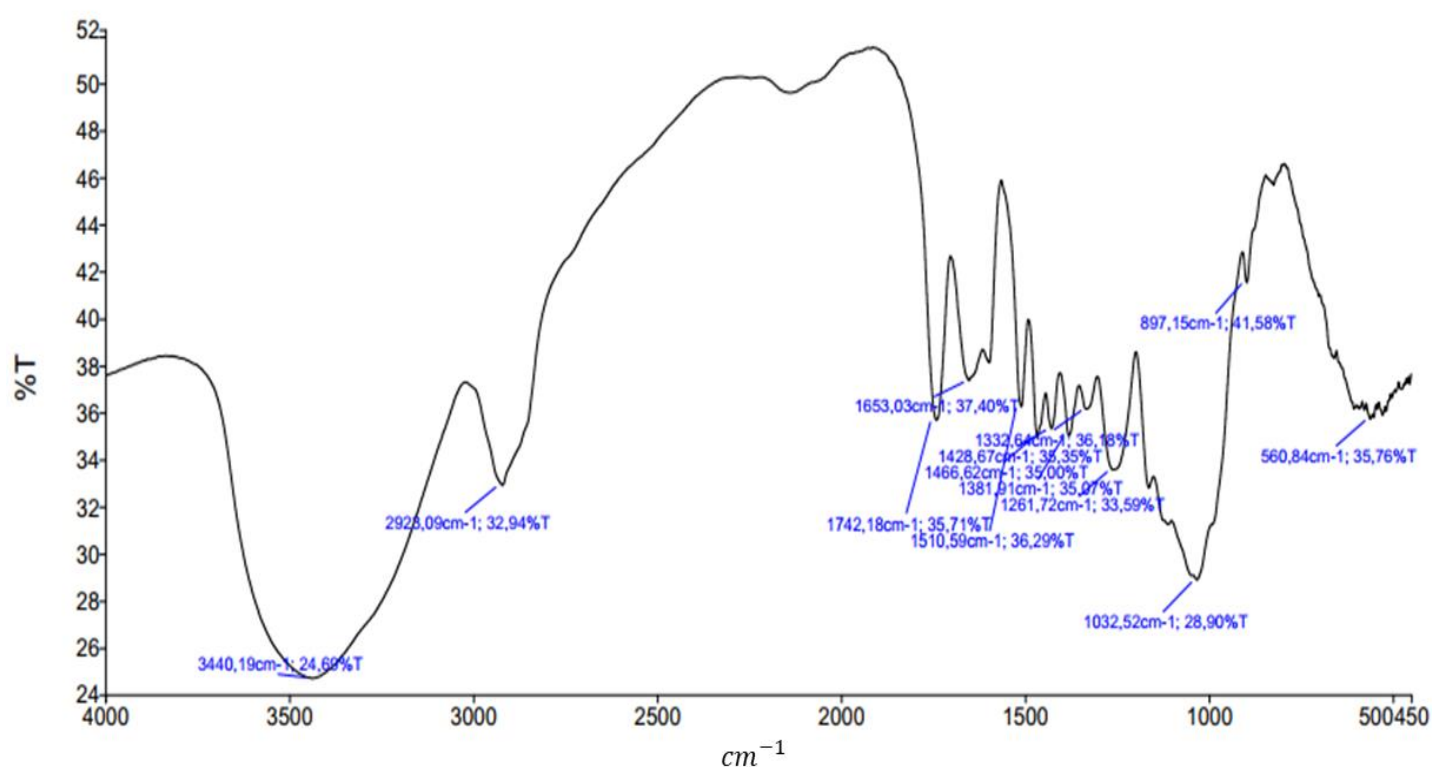


Figure 4.3. Spectre FTIR de grignons d'olive

Tableau 4.4. L'identification de différentes liaisons présentes dans le grignon d'olives.

La longueur d'onde (cm^{-1})	Le Type de liaison
3440	Élongation O-H alcool lié
2923	Élongation C-H (Ctétraonal)
1742	Élongation C=O (ester)
1653	Élongation C=O (aldéhyde et cétone)
1510	Élongation C=C aromatique ou bien N=O
1466	Élongation =C-H et C=C Type benzénique
1428	CH_3 déformation dans le plan asymétrique
1381	CH_3 déformation dans le plan symétrique
1332	C-H déformation dans le plan
1261	C-O élongation O-H déformation dans le plan (alcool primaire)
1261	C-O élongation O-H déformation dans le plan (alcool secondaire)
1032	CH-O-C Elongation C-O
897	=C-H déformation hors du plan ($RR'C=CH_2$)
560	C- X (halogène)

4.3.2.4 Mesure du PCS et PCI :

Les résultats des trois tests automatiques qui ont été fait à l'aide du calorimètre AC-300 LECO sont mentionnés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5. Pouvoir calorifique supérieur de grignons d'olive.

Numéro de Test	1	2	3	La moyenne
PCS (MJ/kg)	22.00	21.90	22.43	22.11
PCI (MJ/kg)	20.40	20.6	19.93	20.31

Les valeurs obtenues pour les grignons d'olive sont similaires à celles publiées dans la documentation Al-Widyan et al.[109] . On relève que les résultats trouvés sont assimilables au PCS du bois qui, conformément à la publication de Kastanaki et al.[110] , était de $19,10 \text{ MJ.Kg}^{-1}$.

4.3.2.5 Analyse des fibres :

Les résultats des quatre tests faits selon la méthode décrite en haut dans le chapitre 2 sont résumés dans le tableau ci-dessous (tableau 4.6).

Tableau 4.6. Contenu en cellulose, hémicellulose, et lignine des grignons d'olive.

Numéro d'essai	1	2	3	4	La Moyenne (%)
Cellulose (%)	31.24	39.9	13.21	35.7	30.01
Hemicellulose (%)	12.27	36.16	47.97	9.27	26.41
Lignine (%)	56.49	23.94	38.82	55.03	43.57

Des résultats similaires ont été trouvées dans des études menées par Demirbas [111] et Garcia-Ibanez et al.[112] , avec une erreur de 4% entre nos résultats et leurs résultats.

4.3.3 Présentation du banc d'essais :

Le banc qui a été employé pour faire les tests de pyrolyse est installé dans l'institut de recherche de l'huile d'olives à IZMIR –Turquie, Le banc expérimental est essentiellement constitué d'un réacteur en acier inoxydable dont les dimensions sont les suivantes (hauteur : 6 cm et diamètre : 4,8 cm), comme le présente **la figure 4.4**. Ce réacteur est muni d'un manomètre pour la régulation de la pression, et d'un port pour la mise en place d'un thermocouple pour la mesure de la température dans le réacteur raccordé à un PID de marque STATOP (48-49), ainsi que d'un débitmètre pour le gaz inerte azote (N_2)et d'un système assurant le refroidissement par un liquide caloporteur (eau). Une sortie d'échappement des gaz ainsi qu'une évacuation des liquides (eau et huile) ont été installées en vue de la récupération des produits de la pyrolyse. Les gaz non condensables ne sont pas récupérés. **La figure 4.4** montre une illustration de cette installation expérimentale avec des renseignements sur les composantes et la récupération des produits de pyrolyse.

4.3.4 La pyrolyse des grignons d'olive :

Après la préparation de l'échantillon (broyage et séchage) , un échantillon de $(50 \pm 0,1\text{g})$ de grignons d'olive a été pesé et mis à l'intérieur du réacteur de pyrolyse(discontinu) comme le montre la figure (4.3.a).Un système de chauffage électrique a été mis en place pour alimenter le réacteur en chaleur. La régulation de la température a été effectuée par un thermocouple positionné au sein du réacteur et branché à un PID STATOP (48-49). Avant de débiter les expérimentations, le circuit a été nettoyé pour évacuer l'air par de l'azote (N_2) à un débit de 20 ml/min. Le liquide de pyrolyse obtenu a été recueilli dans un réservoir. Nos tests de pyrolyse ont été effectués à des vitesses de chauffage de réactions de (5 , 10 , et 15 °C/min) ,on a travaillé à une plage de température variant entre 400 et 600 °C, les temps de séjour ont été de (10,15 et 30 min).



Figure 4.4. Montage expérimental de procédé de pyrolyse.

4.4 Analyse et discussion des résultats :

Lors de la pyrolyse des grignons d'olive, on a remarqué que les rendements en produits de pyrolyse dépendent de la température, du temps de séjour et de la vitesse de chauffe. L'influence de ces trois paramètres opératoires sur les rendements de pyrolyse sont traités par la suite. Plusieurs essais ont été effectués dans les mêmes conditions.

Pour calculer les rendements des différents produits de pyrolyse obtenus, on a utilisé les équations (4.1) à (4.3) :

$$\text{Rendement en liquide (\% m.)} = (M_{li}/MG) * 100 \quad (\text{Eq 4.1})$$

$$\text{Rendement résiduel (\% m.)} = (MS/MG) * 100 \quad (\text{Eq 4.2})$$

Le taux de rendement en gaz a été déterminé par différence.

$$\text{Rendement en gaz (\% m.)} = 100 - (MS + M_{li}) \quad (\text{Eq 4.3})$$

Avec :

MG : représente la masse initiale de l'échantillon

M_{li} : la masse du résidu liquide obtenu

MS : la masse du résidu solide obtenu

4.4.1 L'influence de la vitesse de chauffe sur les produits de pyrolyse :

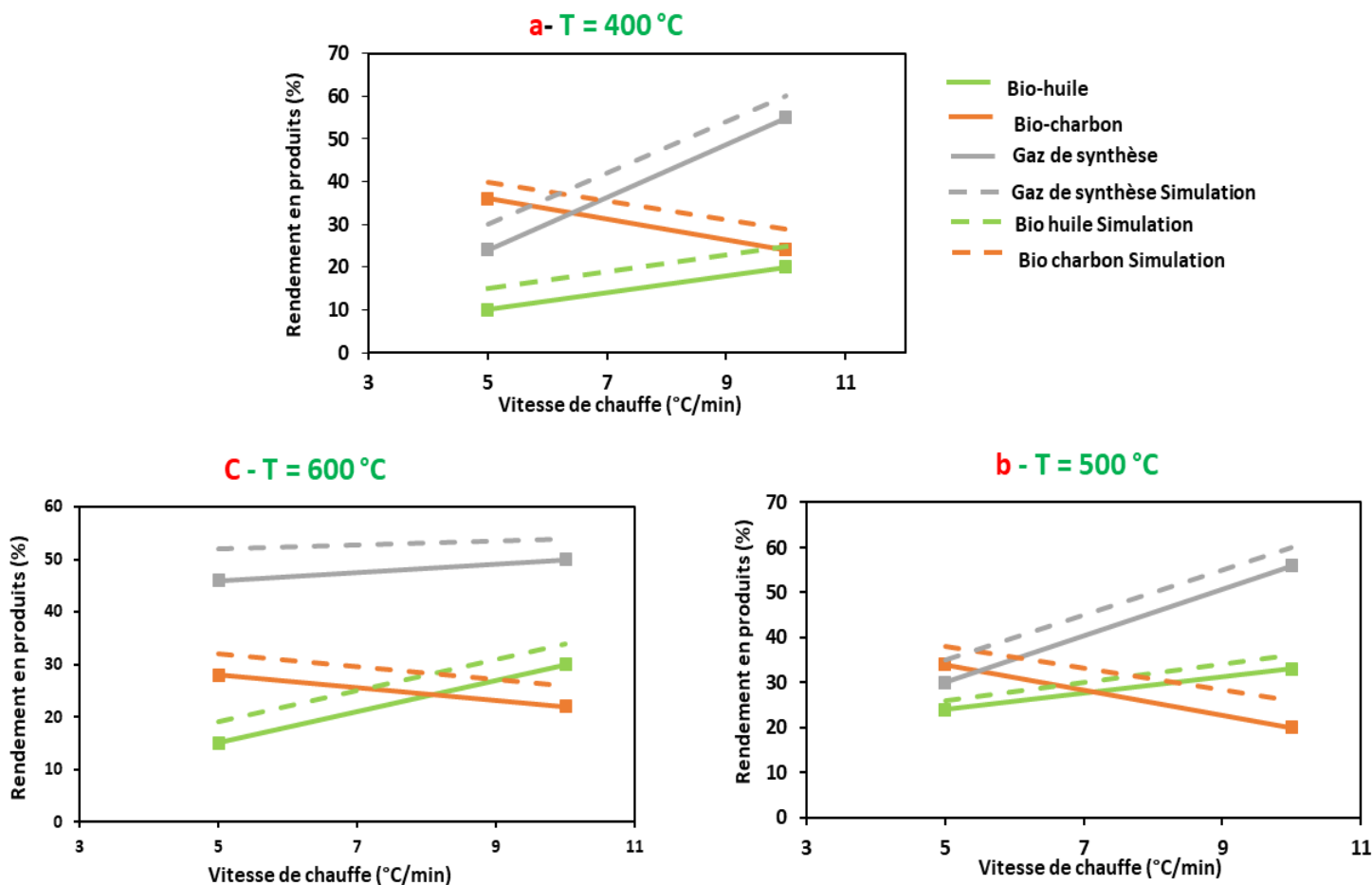


Figure 4.5. Le rendement en produits de pyrolyse en fonction de la vitesse de chauffe et de température.

La figure 4.4.(a-c) représente le rendement en produits de pyrolyse en fonction de la vitesse de chauffe et de température. A un temps de séjour fixe de 5 min, On remarque que pour les trois températures 400 ,500 et 600 °C, le rendement en bio-huile augmente avec l'augmentation de la vitesse de chauffe de 5 à 10 °C /min, où il passe de 20 % à 33 % lorsque la température passe de 400 à 600 °C. Par conséquent, le rendement en bio-charbon a diminué en augmentant la vitesse de chauffe de 5 à 10 °C/min, il a passé d'une production maximale de 38% à une température de 400°C et une vitesse de 5°C/min a une production minimale de 20 % à 600 °C et une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Pour le gaz de synthèse, on remarque qu'il y a une augmentation dans le rendement en gaz de synthèse avec l'augmentation de la vitesse de chauffe et de la température, dont un rendement minimal de 24 % a été obtenu à une température de 400 °C et une vitesse de chauffe de 5 °C/min, ce rendement a augmenté jusqu'à atteindre 56 % en augmentant la vitesse de chauffe de 5 à 10 °C/min et la température de 400 à 600 °C. Des résultats similaires ont été trouvés par Amine Hmid et al.[113] dans leur étude expérimentale Production et caractérisation de biochar à partir de déchets d'un moulin à olives en trois phases par pyrolyse lente,

ou ils ont montré que le rendement le plus élevé en biochar a été obtenu avec une température de pyrolyse basse (430 ± 10 °C) et une faible vitesse de chauffage (25 °C / min).

L'analyse comparative des résultats expérimentales et celles de simulation montre une bonne concordance pour les rendements en bio-huile, bio-charbon et gaz de synthèse avec une erreur qui varie entre 4 et 5 % comme le montre la figure 4.4(a-c) ; dont le rendement en bio-huile et en gaz de synthèse augmente en augmentant la vitesse de chauffe, et le contraire pour le bio charbon, sa production diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffe.

L'augmentation de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse peut influencer le rendement en bio-huile et en gaz de synthèse de plusieurs manières :

- Augmentation de la cinétique de réaction : Une vitesse de chauffe plus élevée accélère les réactions chimiques impliquées dans la pyrolyse. Cela peut favoriser la production de composés spécifiques, comme la bio-huile et le gaz de synthèse, en réduisant le temps que les composés intermédiaires ont pour subir des réactions secondaires indésirables.
- la température : Une vitesse de chauffe plus rapide permet d'atteindre plus rapidement des températures élevées. Certaines réactions chimiques favorisant la production de bio-huile et de gaz de synthèse peuvent être favorisées à des températures plus élevées, tandis que des températures excessives peuvent entraîner des réactions indésirables.
- Réduction des phénomènes de dégradation thermique : Une vitesse de chauffe plus rapide peut réduire le temps pendant lequel les composés sont exposés à des températures élevées, minimisant ainsi les processus de dégradation thermique qui pourraient réduire le rendement en bio-huile et en gaz de synthèse.
- Amélioration de l'efficacité énergétique : Une vitesse de chauffe plus rapide peut améliorer l'efficacité énergétique du processus de pyrolyse en réduisant les pertes de chaleur aux parois du réacteur.

Le rendement de la production de bio-charbon diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffe en raison de plusieurs facteurs liés aux processus physico-chimiques impliqués dans la pyrolyse, qui est la réaction de décomposition thermique de la biomasse pour produire du bio-charbon. Voici quelques raisons possibles :

- Dégradation thermique incomplète : À des vitesses de chauffe plus élevées, il y a moins de temps pour que les réactions de pyrolyse se déroulent complètement. Cela peut entraîner une dégradation thermique incomplète de la biomasse, conduisant à des rendements plus bas en bio-charbon.
- Formation de composés volatils : Les hautes vitesses de chauffe peuvent favoriser la formation de composés volatils, tels que les gaz et les liquides, aux dépens de la production

de bio-charbon solide. Ces composés volatils peuvent être perdus sous forme de gaz, réduisant ainsi le rendement en bio-charbon.

- Réactions compétitives : À des vitesses de chauffe plus élevées, certaines réactions concurrentes, telles que la combustion incomplète, peuvent se produire. Ces réactions peuvent entraîner une perte d'efficacité dans la conversion de la biomasse en bio-charbon.
- Formation de coke : Des vitesses de chauffe élevées favorisent parfois la formation de coke, un résidu carboné indésirable qui peut réduire la quantité de bio-charbon produit.

4.4.2 L'influence du temps de séjour et de température sur les produits de pyrolyse :

La figure 4.5 (a-c) représente le rendement en produits de pyrolyse (bio-huile, bio-charbon et gaz de synthèse) en fonction du temps de séjour et de température à des vitesses de chauffe fixes (5°C/min pour le bio-charbon et 10°C/min pour la bio-huile et le gaz de synthèse). Nos expérimentations ont été faites en variant le temps de séjour de 10 à 30 min dans un intervalle de température qui varie entre 300 et 600 °C.

Les résultats obtenus montrent qu'à un temps de séjour fixe de 10 min, le rendement en bio-huile a augmenté en augmentant la température de 300 à 500°C, où il a atteint un maximum de 34 % à 500°C, le rendement en bio-huile diminuant au-delà de cette température. Par conséquent, pour un temps de séjour de 15 min, le rendement en bio-huile a augmenté en fonction de la température à partir de 300°C, jusqu'à atteindre une production maximale de bio-huile de 18 % à 500°C, le rendement en bio-huile commençant à diminuer au-delà de 500°C. Pour un temps de séjour fixe de 30 min, le rendement en bio-huile a augmenté avec l'augmentation de température de pyrolyse jusqu'à atteindre un maximum de 12 % à 500 °C. Le même résultat a été trouvé par Acikgoz et al [16] lors d'expériences de pyrolyse de graines de lin (*Linum usitatissimum*) ou ils ont démontré que le pic de rendement en huile était atteint à une température de 550°C [67] .

La figure 4.5-a et c représente la variation du rendement en bio-charbon et en gaz de synthèse en fonction de température et du temps de séjour, On remarque que lorsque le temps de séjour passe de 10 à 30 min, le rendement en bio-charbon diminue d'un rendement maximal de 67% en 10 min et 300 °C jusqu'à un rendement minimal de 21% à 600 °C et un temps de séjour de 30 min. En outre, pour le rendement en gaz on a observé une augmentation lente avec l'augmentation du temps de séjour et de température. Cependant, le rendement en gaz de synthèse augmente d'une valeur minimale de 22 % à une valeur maximale de 58 % lorsque le temps de séjour passe de 10 à 30 minutes et la température de 300 à 600 °C. Enfin, la comparaison entre tous les résultats présentés ci-dessus indique que le rendement en bio-huile le plus élevé de 34 % a été atteint à une température de pyrolyse de 500°C à des temps de séjour faibles de 10 min et une vitesse de chauffe de 10°C/min. Le rendement optimal en gaz de synthèse 58 % est atteint à des températures élevées de 600°C et à des temps de séjour élevés (30 min) avec une

vitesse de chauffe de 10°C/min. Un rendement maximal de biochar de 67% a été obtenu à des températures basses (300°C) et des temps de séjour courts (10 min) avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, comme le montre le tableau 4.5.

Le même résultat a été trouvé par Gharbi et al [66] lors d'expériences de pyrolyse de graines de lin (*Linum usitatissimum*), et ils ont démontré que le pic de rendement en huile était atteint à une température de 550°C.

Des résultats similaires ont été obtenus par Jemaa lors de l'étude de la pyrolyse de matières premières tunisiennes [68]. Les recherches menées par Bakari [62] ont permis d'obtenir une production maximale de bio-huile de 38,67% à 600°C en simulant la pyrolyse de la balle de riz. En effet, les rendements en bio-huile obtenus par Kostas [69] en utilisant la pyrolyse par micro-ondes de grignons d'olive varient entre 19,4 et 30%. De même, Bok et al. ont constaté qu'il y a un impact considérable de la température sur les rendements de pyrolyse lors de la pyrolyse du marc de café en utilisant un réacteur à lit fluidisé. Les rendements ont varié entre 36,75 % en poids à partir de 400°C et 54,85 % à 550°C. La même cible (marc de café) a été pyrolysée par Bedmutha et al [70], les auteurs ont obtenu des rendements liquides de 32-44% à partir d'une température de 400 à 600 °C. Dans les expériences de Kelkar [71], le rendement liquide le plus élevé était de 61,5 % en poids.

Les valeurs simulées confirment que la fraction de bio-huile est maximisée à 500 °C. Cependant, au-delà de 500 °C, la fraction de bio-huile diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Park et al. Suggèrent qu'une température inférieure à 450 °C n'est peut-être pas adaptée à une pyrolyse complète et peut donc être la raison des fractions de bio-huile plus faibles obtenues. En conjonction avec cela, les résultats de nos expérimentations ont confirmé l'augmentation du rendement en gaz et la diminution du rendement en charbon avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Ce comportement est le résultat du craquage secondaire des vapeurs de pyrolyse et du charbon en gaz.

La différence entre les rendements en bio-huile obtenus par notre étude et d'autres études mentionnées dans la littérature [61], [62], [72] est causé par des différences dans la teneur en cellulose des matières premières pyrolysées. Hosoya et al. [73] ont révélé que le rendement en charbon le plus élevé (72%) a été obtenu à partir de la cellulose lors de l'étude de la pyrolyse du bois et de ses composants de parois cellulaires. Cette découverte a également été confirmée par Wang et al. Lorsqu'ils ont étudié l'interaction des composants sur les performances de la pyrolyse de la biomasse. Les auteurs ont [74] constaté que lors de la pyrolyse de cellulose, le rendement en bio-huile était de 81,41 %, alors que les rendements en gaz et en charbon ne représentaient que 12,15 et 6,44 %, respectivement. De même, dans nos expériences de pyrolyse, le rendement maximal en biochar variant entre (76,4 et 83,5 %) a été obtenu à une température de 400°C pour tous les temps de séjour testés. Parallèlement, **la Fig 4.6(a-c)** montre également la diminution des rendements en biochar de 67 % à 21 % lorsque la température se lève de 300 à 600 °C avec une augmentation des rendements en gaz de synthèse où le maximum est obtenu à

600°C d'environ 58 %. Des résultats similaires, c'est-à-dire des rendements élevés en bio-charbon à des températures plus basses, ont été observés par d'autres chercheurs pour différentes sources de biomasse [70], [75], [76], [77]. Le rendement en charbon obtenu dans l'étude expérimentale réalisée par [78] était en moyenne d'environ (18 %). Bedmutha et al. [79] ont constaté que les rendements en charbon diminuaient de 35,2 % à 400 °C à 19,6 % à 600 °C. Le rendement minimum en charbon noté dans l'étude de Bok [80] était de 18 %.

L'augmentation des rendements en gaz et la diminution des quantités de produits liquides à des températures élevées peuvent être causées par le craquage secondaire des vapeurs de pyrolyse [66]. Ce résultat peut s'expliquer par la génération de réactions de craquage secondaire des vapeurs de pyrolyse à des températures de pyrolyse élevées, entraînant une production accrue de gaz, le même résultat a été déjà rapporté dans la littérature avec diverses biomasses [81].

Troger et al. ont constaté que la pyrolyse de diverses matières premières produisait différentes quantités de charbon, de condensat et de gaz en raison de la différence de teneur en cendres et de la variation des constituants des matières premières [82]. Les résultats les plus prédictifs recueillis dans les articles publiés sont énumérés dans **le tableau 2.5**. D'autre part, Mettler et al. ont suggéré qu'un temps de séjour plus long des matières volatiles maximiserait les réactions secondaires telles que le craquage et la repolymérisation, ce qui augmenterait la production de gaz et de charbon et diminuerait les rendements en liquides [83]. Plusieurs études ont démontré que les rendements liquides maximaux sont obtenus avec des taux de chauffage élevés à une température de réaction d'environ 500°C et des temps de séjour courts pour minimiser les réactions secondaires [84].

Les résultats de nos expérimentations ont confirmé les résultats de simulation : (1) une augmentation de rendement en bio-huile avec la diminution du temps de séjour de 30 à 10 min et l'augmentation de température de 300 à 500 °C suivie par une diminution de rendement en bio-huile au-delà de cette température ; (2) Une diminution du rendement en bio charbon avec l'augmentation de température (de 300 à 600 °C) et du temps de séjour de 10 à 30 min; (3) Une augmentation du rendement en gaz de synthèse avec l'augmentation de la température du 300 à 600 °C et la diminution du temps de séjour de 30 à 10 min .

L'augmentation du rendement en bio-huile avec la diminution du temps de séjour et l'augmentation de température est souvent observée dans le contexte de la pyrolyse, ceci est expliqué par :

1. Décomposition accrue des composants de la biomasse : La pyrolyse consiste en la décomposition thermique de la biomasse en l'absence d'oxygène. En réduisant le temps de séjour et en augmentant la température, on favorise une décomposition plus rapide des composants de la biomasse. Cela peut entraîner une libération plus efficace des composés volatils qui contribuent à la formation de la bio-huile.

2. Réduction de la formation de produits secondaires indésirables : À des températures élevées, la pyrolyse peut générer des sous-produits indésirables tels que le charbon et les gaz non condensables. En diminuant le temps de séjour, on réduit la probabilité de réactions secondaires et de la formation de ces produits indésirables, ce qui permet de maximiser la production de bio-huile.

3. Optimisation des conditions de réaction : La variation des paramètres tels que le temps de séjour et la température peut influencer les conditions de réaction au sein du réacteur de pyrolyse. Des conditions plus courtes et des températures plus élevées peuvent être plus favorables pour les réactions spécifiques qui conduisent à la formation de bio-huile.

4. Contrôle des réactions concurrentes : En ajustant les conditions de traitement, on peut influencer les réactions concurrentes qui se produisent pendant la pyrolyse. Par exemple, en favorisant les réactions de craquage des molécules plus lourdes en molécules plus légères, on peut augmenter la production de composés liquides, dont la bio-huile.

Le rendement en biohuile a été diminué à des températures de pyrolyse plus élevées (Au delà de 500 °C) en raison de plusieurs facteurs :

- Crackage accru : À des températures plus élevées, il peut y avoir une augmentation du craquage thermique, où des molécules plus lourdes se fragmentent en molécules plus légères. Cela peut conduire à la formation d'une plus grande quantité de gaz et de produits pyrolytiques légers, au détriment de la production de biohuile.
- Décomposition thermique excessive : Des températures excessivement élevées peuvent entraîner une décomposition thermique excessive des composants de la biomasse, conduisant à la formation de produits indésirables tels que le charbon et les gaz non condensables, au détriment de la biohuile.
- Réactions secondaires défavorables : À des températures plus élevées, des réactions secondaires indésirables peuvent se produire, entraînant la formation de composés qui ne contribuent pas à la biohuile ou qui sont difficiles à convertir en biohuile.
- Volatilité des composés : Certains composés formés pendant la pyrolyse à des températures plus élevées peuvent être plus volatils et plus susceptibles d'être évaporés plutôt que de se condenser en biohuile.
- Dégradation de la biohuile : Des températures élevées peuvent favoriser la décomposition thermique de la biohuile elle-même, entraînant la formation de produits indésirables et la réduction de la quantité de biohuile récupérable.

Le rendement en biocharbon diminue en augmentant la température et le temps de séjour lors du processus de pyrolyse, plusieurs facteurs peuvent contribuer à ce phénomène :

1. Craquage thermique accru : À des températures plus élevées et des temps de séjour prolongés, le craquage thermique peut augmenter. Cela signifie que des liaisons chimiques au sein des molécules de la biomasse se brisent, générant des composés plus légers tels que les gaz et la biohuile au détriment de la formation de biocharbon
2. Volatilisation des composés volatils du biocharbon : À des températures plus élevées, les composés volatils du biocharbon peuvent être davantage vaporisés, entraînant une perte de matière organique sous forme gazeuse plutôt que sous forme solide (biocharbon).
3. Réactions secondaires défavorables : Des températures élevées et des temps de séjour prolongés peuvent favoriser des réactions secondaires indésirables, conduisant à des transformations chimiques qui réduisent la quantité de biocharbon formé.
4. Dégradation du biocharbon : Des conditions de traitement plus sévères peuvent conduire à la dégradation thermique du biocharbon déjà formé, réduisant ainsi la qualité du produit final
4. Évaporation des composés volatils avant leur condensation :** Des températures plus élevées peuvent favoriser l'évaporation des composés volatils produits pendant la pyrolyse avant qu'ils ne puissent être condensés en biocharbon.
5. Formation de produits gazeux : À des températures plus élevées, une plus grande proportion de la biomasse peut être convertie en gaz plutôt qu'en biocharbon solide.

L'augmentation de la production du gaz de synthèse avec l'augmentation de la température et du temps de séjour pendant la pyrolyse est expliqué par :

1. Augmentation de la vitesse des réactions chimiques : Une élévation de la température accélère les réactions chimiques impliquées dans la décomposition des composants organiques en gaz. Cela permet d'augmenter le rendement global du processus.
2. Meilleure décomposition des composés complexes : Des températures élevées facilitent la décomposition des composés organiques complexes en molécules plus simples, favorisant ainsi la formation de gaz légers.

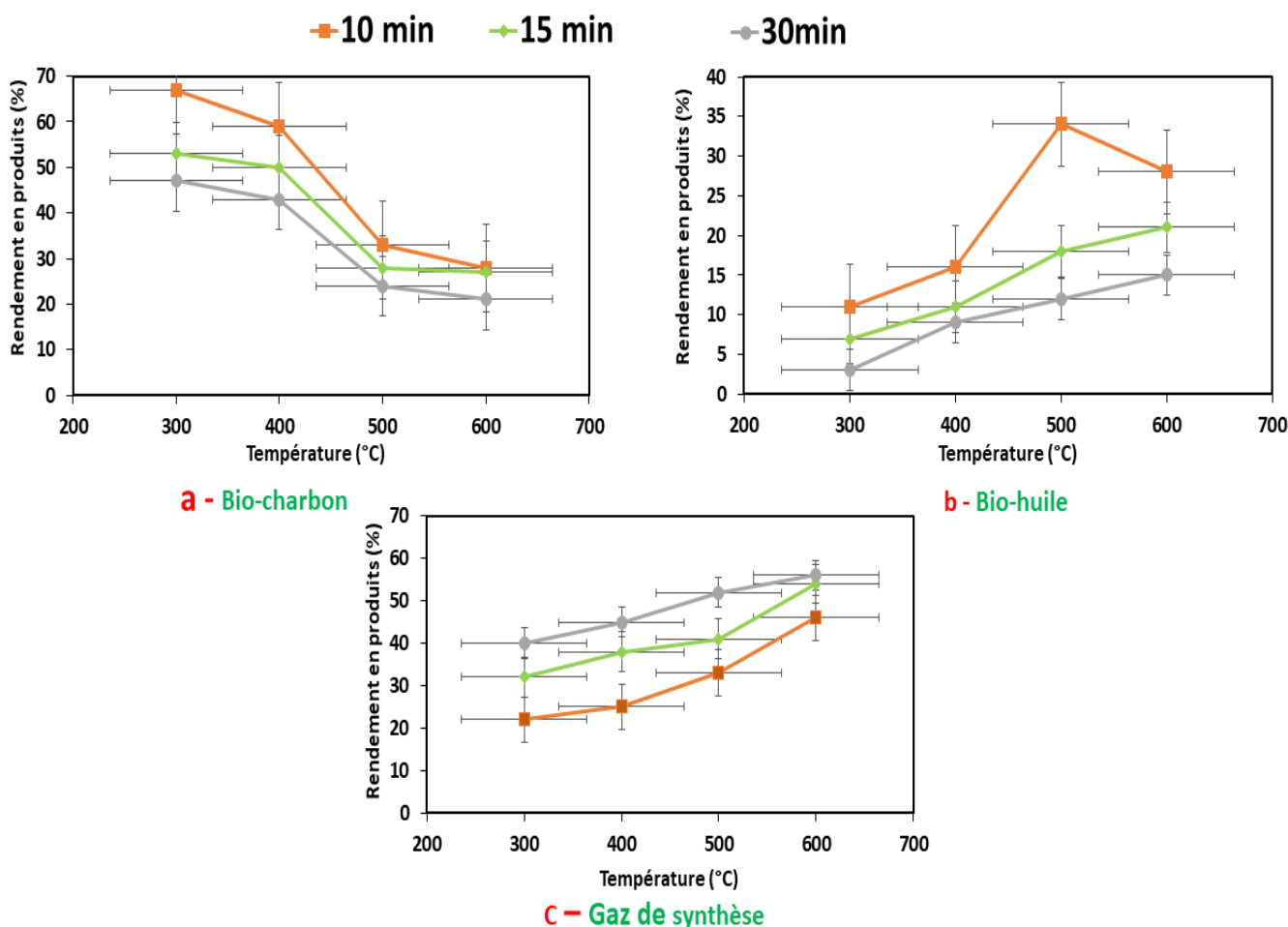


Figure 4.5. Le rendement en produits de pyrolyse en fonction du temps de séjour et de température.

4.5 Bilan massique de processus de pyrolyse des grignons d'olive dans les conditions optimales de production :

L'objectif principal de la pyrolyse des grignons d'olive réside dans la valorisation du résidu solide issu de la production d'huile d'olive, avec pour résultat la génération de divers produits bénéfiques tels que le biochar, les gaz de synthèse et la bio-huile. Dans cette perspective, l'évaluation du bilan de masse de la pyrolyse revêt une importance capitale, car il permet de quantifier la répartition des différents produits engendrés lors du processus de décomposition thermique des grignons d'olive. Ce bilan de masse consiste à estimer la masse des produits de pyrolyse par rapport à la masse initiale des grignons d'olive introduits dans le réacteur de pyrolyse. Les résultats du bilan massique, illustrant la production globale de biocarburants (biohuile, gaz de synthèse, bio-charbon) selon nos expérimentations dans des conditions optimales, sont présentés de manière détaillée dans le tableau 4.5.

Tableau 4.7. Bilan massique pour la production globale de biocarburants à partir de la pyrolyse dans les conditions optimales de production.

Les conditions de pyrolyse	Les conditions optimales pour la production de bio-huile.		Les conditions optimales pour la production de bio-charbon.		Les conditions optimales pour la production de Gaz de Synthèse.	
	T=500 °c, t=10 min V=10°C/min		T= 300 °c, t=10 min, V=5°C/min		T= 600 °c, t=30 min, V=10°C/min	
Constituent	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie
Grignons d'olive (g)	50	0	50	0	50	0
L'eau (%)	0	3,0122	0	3,0122	0	3,0122
Nitrogène (kg/h)	76,71	76,70	76,70	76,71	76,71	76,70
Bio-huile (%)	0	34	0	11	0	15
Bio-charbon (%)	0	33	0	67	0	21
Gaz de synthese (%)	0	32	0	22	0	58

Avec : **T** est la température , **t** représente le temps de séjour , **V** représente la vitesse de chauffe.

4.6 Conclusion :

Dans ce chapitre , les résultats d'expérimentation (analyses de caractérisation et les tests de pyrolyse de grignons d'olive) ont été discutés .

La caractérisation et la pyrolyse des grignons d'olive ont été au cœur de notre exploration, visant à comprendre en profondeur les propriétés de notre matière première utilisée . Les résultats obtenus à travers nos expérimentations ont fourni des informations cruciales sur plusieurs aspects clés.

Tout d'abord, la caractérisation détaillée des grignons d'olive a permis d'identifier leurs composants principaux, mettant en lumière la complexité de leur structure chimique. Ces informations fondamentales sont essentielles pour comprendre le comportement des grignons d'olive lors du processus de pyrolyse.

Les expérimentations de pyrolyse ont révélé des données significatives sur les conditions optimales pour maximiser la production de produits utiles. La variation des paramètres tels que la température, le temps de séjour et la vitesse de chauffe a été étudiée, permettant ainsi de déterminer les conditions idéales pour obtenir des rendements optimaux en produits de pyrolyse (bio-huile, bio-charbon, gaz de synthèse).

Les implications pratiques de cette étude sont importantes, en particulier dans le contexte des applications potentielles des produits de pyrolyse des grignons d'olive. Des composés précieux tels que le biochar, les gaz et les liquides produits peuvent avoir des applications variées, allant de l'agriculture à la production d'énergie renouvelable.

En conclusion, cette exploration de la caractérisation et de la pyrolyse des grignons d'olive offre un aperçu essentiel pour maximiser l'utilisation de ce matériau résiduel. Les résultats obtenus ouvrent la voie à des applications pratiques et suggèrent des opportunités passionnantes pour la recherche future dans le domaine de la valorisation des déchets agricoles.

*Chapitre 5 : le potentiel d'utilisation du bio charbon de
pyrolyse comme adsorbant*

5.1 Introduction :

Ce chapitre donne un aperçu sur la possibilité d'utilisation du bio charbon de pyrolyse comme adsorbant, Dont la caractérisation, le rendement énergétique, le PCS et PCI du bio-charbon de pyrolyse sont élaborés, en mettant particulièrement l'accent sur l'influence de la température de pyrolyse sur les propriétés physicochimiques du bio-charbon.

5.2 Caractérisation du bio-charbon de pyrolyse :

Les propriétés physico-chimiques ont été définies afin de pouvoir étudier le comportement énergétique du bio-charbon de pyrolyse et sa possibilité de valorisation en tant qu'adsorbant de métaux ou amendement du sol. Une série d'analyses a été réalisée sur le bio-charbon de pyrolyse selon les techniques et les dispositifs décrits précédemment dans le chapitre 2. Les tableaux 5.1, 5.2 et 5.3 récapitulent les différents résultats obtenus lors d'analyse des caractéristiques physiques et chimiques ainsi que la constitution de bio-charbon de pyrolyse des G.O.

La teneur en matière organique et le taux de cendres ont été calculés par la méthode de calcination comme décrit dans le chapitre 2. Au vu des différents résultats, le bio-charbon obtenu à partir de la pyrolyse des grignons d'olive se caractérise par une richesse de matière organique. L'analyse élémentaire de bio-charbon de pyrolyse nous fournit des renseignements sur son contenu en carbone (C), en azote (N), en hydrogène (H), en oxygène (O) et en soufre (S) et d'autres éléments comme le montre le **tableau 5.2** et le **tableau 5.3**. Pour chaque échantillon, trois essais ont été menés et la moyenne a été retenue en tant que résultat final. Les valeurs obtenues révèlent que la matière volatile est absente dans le bio-charbon avec des valeurs presque nulles de l'azote (N). Par ailleurs, il a été noté que les échantillons analytiques présentent une forte teneur en carbone et des teneurs peu importantes en (O), (H), (P), avec des faibles teneurs en (Cd), (Co), (Mo), (Mn).

D'après les résultats mentionnés dans le tableau 5.1, on a remarqué que le PH de BCGO a été varié de 6 à 10 en variant la température de production de bio-charbon.

La conductivité électrique a été mesurée pour les 16 échantillons, on a remarqué qu'elle augmente de 236 $\mu\text{s}/\text{cm}$ à 2150 $\mu\text{s}/\text{cm}$ en augmentant la température de 400°C à 600°C.

Après analyse des tableaux **5.1**, **5.2** et **5.3**, On remarque que la température de pyrolyse n'as pas une influence sur les propriétés physicochimiques du bio-charbon produit.

Tableau 5.1. Propriétés physico-chimiques de bio charbon de pyrolyse dans différentes conditions de pyrolyse.

Numero d'échantillon	Les conditions de pyrolyse	Ph	Conductivité électrique $\mu\text{s}/\text{cm}$	Matière organique %	humidité %	Cendres %	Matiere volatile %
1	(T=300°C t=10min V=10°C/min)	9,22	376	90,57	1,06	3,37	-
2	(T=400°C t=10min V=10°C/min)	9,28	387	90,18	2,01	3,38	-
3	(T=500°C t=10min V=5°C/min)	9,21	402	90,40	1,88	3,32	-
4	(T=600°C t=10min V=10°C/min)	9,22	397	90,00	1,3	3,32	-
5	(T=500°C t=15min V=5°C/min)	9,36	380	90,01	1,62	3,05	-
6	(T=600°C t=10min V=5°C/min)	9,22	400	89,03	1,4	3,39	-
7	(T=400°C t=10min V=10°C/min)	9,54	382	90,03	1,53	3,89	-
8	(T=500°C t=10min V=10°C/min)	9,34	391	93,43	1,52	3,06	-
9	(T=600°C t=30min V=5°C/min)	9,21	385	90,35	1,48	3,76	-
10	(T=500°C t=30min V=5°C/min)	9,32	388	90,19	1,56	2,65	-
11	(T=400°C t=15min V=5°C/min)	9,54	390	90,18	1,45	3,56	-
12	(T=400°C t=30min V=5°C/min)	9,55	401	90,23	1,38	2,97	-
13	(T=300°C t=30min V=5°C/min)	8,92	391	90,42	1,42	3,21	-
14	(T=300°C t=10min V=5°C/min)	8,98	409	90,57	1,37	3,06	-
15	(T=300°C t=15min V=5°C/min)	8,99	402	90,32	1,35	3,01	-
16	(T=600°C t=15min V=5°C/min)	9,88	400	89,34	1,34	3,1	-

Tableau 5.2. Propriétés chimiques de bio charbon dans différentes conditions de pyrolyse.

N°Echantillon	Conditions de Pyrolyse	Total S (%)	Total C (%)	Total N (%)	Total P (%)	Total H (%)	Total K (mg/l)	Total Ca (mg/l)	Total Mg (mg/l)	Total Fe (µg/l)	Total Zn (µg/l)	Total Cu (µg/l)	Total Mn (µg/l)	Total B (mg/l)
1	(T=300°C t=10min V=10°C/min)	39,91	64	0.7	0,17	1.7	1,2	33,21	32,05	621,44	44,69	8,84	25,8	22,7
2	(T=400°C t=10min V=10°C/min)	40,41	63	0.7	0,20	1.8	1,3	33,15	32,11	658,30	44,43	8,83	25,4	22,6
3	(T=500°C t=10min V=5°C/min)	39,69	64	0.7	0,18	2	1,2	33,54	32,06	674,73	44,73	8,17	25,0	23,7
4	(T=600°C t=10min V=10°C/min)	39,91	64	0.7	0,19	2.1	1,29	33,61	32,07	651,89	44,34	8,96	25,4	22,9
5	(T=500°C t=15min V=5°C/min)	39,33	61	0.7	0,18	1.9	1,28	33,55	32,06	616,49	44,95	8,99	25,4	22,4
6	(T=600°C t=10min V=5°C/min)	39,92	63	0.7	0,18	1.8	1,29	33,51	32,06	661,70	44,39	8,94	25,3	22,8
7	(T=400°C t=10min V=10°C/min)	39,31	60	0.6	0,20	1.5	1,24	33,72	32,08	662,0	44,73	8,30	25,5	22,3
8	(T=500°C t=10min V=10°C/min)	39,42	65	0.7	0,19	1.6	1,23	33,73	32,08	625,1	44,76	8,27	25,6	22,1
9	(T=600°C t=30min V=5°C/min)	40,61	65	0.6	0,20	1.7	1,2	33,09	32,09	697,7	44,30	8,36	25,1	22,8
10	(T=500°C t=30min V=5°C/min)	39,88	60	0.6	0,18	1.8	1,23	33,56	32,06	657,73	44,14	8,64	25,0	22,8
11	(T=400°C t=15min V=5°C/min)	39,28	64	0.5	0,18	2.1	1,21	33,50	32,05	643,40	44,29	8,46	25,4	22,1
12	(T=400°C t=30min V=5°C/min)	39,49	61	0.5	0,17	2	1,24	33,39	32,04	607,5	44,24	8,01	25,2	22,2
13	(T=300°C t=30min V=5°C/min)	39,90	62	0.6	0,17	1.9	1,30	33,35	32,04	646,71	44,77	8,39	25,3	22,8
14	(T=300°C t=10min V=5°C/min)	39,84	64	0.6	0,17	1.7	1,21	33,24	32,03	612,88	44,43	8,24	25,95	22,3
15	(T=300°C t=15min V=5°C/min)	40,06	65	0.6	0,18	1.8	1,25	33,51	32,05	627,51	44,35	8,20	25,3	22,2
16	(T=600°C t=15min V=5°C/min)	40,90	63	0.7	0,19	1.8	1,21	33,51	32,07	626,4	4,17	8,57	25,9	22,9

Tableau 5.3. Contenu de bio charbon en éléments chimiques dans différentes conditions de pyrolyse.

N°Echantillon	Conditions de Pyrolyse	Total S (%)	Total C (%)	Total N (%)	Total P (%)	Total H (%)	Total K (mg/l)	Total Ca (mg/l)	Total Mg (mg/l)	Total Fe (µg/l)	Total Zn (µg/l)	Total Cu (µg/l)	Total Mn (µg/l)	Total B (mg/l)
1	(T=300°C t=10min V=10°C/min)	39,91	64	0.7	0,17	1.7	1,2	33,21	32,05	621,44	44,69	8,84	25,8	22,7
2	(T=400°C t=10min V=10°C/min)	40,41	63	0.7	0,20	1.8	1,3	33,15	32,11	658,30	44,43	8,83	25,4	22,6
3	(T=500°C t=10min V=5°C/min)	39,69	64	0.7	0,18	2	1,2	33,54	32,06	674,73	44,73	8,17	25,0	23,7
4	(T=600°C t=10min V=10°C/min)	39,91	64	0.7	0,19	2.1	1,29	33,61	32,07	651,89	44,34	8,96	25,4	22,9
5	(T=500°C t=15min V=5°C/min)	39,33	61	0.7	0,18	1.9	1,28	33,55	32,06	616,49	44,95	8,99	25,4	22,4
6	(T=600°C t=10min V=5°C/min)	39,92	63	0.7	0,18	1.8	1,29	33,51	32,06	661,70	44,39	8,94	25,3	22,8
7	(T=400°C t=10min V=10°C/min)	39,31	60	0.6	0,20	1.5	1,24	33,72	32,08	662,0	44,73	8,30	25,5	22,3
8	(T=500°C t=10min V=10°C/min)	39,42	65	0.7	0,19	1.6	1,23	33,73	32,08	625,1	44,76	8,27	25,6	22,1
9	(T=600°C t=30min V=5°C/min)	40,61	65	0.6	0,20	1.7	1,2	33,09	32,09	697,7	44,30	8,36	25,1	22,8
10	(T=500°C t=30min V=5°C/min)	39,88	60	0.6	0,18	1.8	1,23	33,56	32,06	657,73	44,14	8,64	25,0	22,8
11	(T=400°C t=15min V=5°C/min)	39,28	64	0.5	0,18	2.1	1,21	33,50	32,05	643,40	44,29	8,46	25,4	22,1
12	(T=400°C t=30min V=5°C/min)	39,49	61	0.5	0,17	2	1,24	33,39	32,04	607,5	44,24	8,01	25,2	22,2
13	(T=300°C t=30min V=5°C/min)	39,90	62	0.6	0,17	1.9	1,30	33,35	32,04	646,71	44,77	8,39	25,3	22,8
14	(T=300°C t=10min V=5°C/min)	39,84	64	0.6	0,17	1.7	1,21	33,24	32,03	612,88	44,43	8,24	25,95	22,3
15	(T=300°C t=15min V=5°C/min)	40,06	65	0.6	0,18	1.8	1,25	33,51	32,05	627,51	44,35	8,20	25,3	22,2
16	(T=600°C t=15min V=5°C/min)	40,90	63	0.7	0,19	1.8	1,21	33,51	32,07	626,4	4,17	8,57	25,9	22,9

5.3 Évaluation du PCS, PCI et du rendement énergétique du bio-charbon :

L'évaluation du rendement énergétique et du pouvoir calorifique inférieur (PCI) et pouvoir calorifique supérieur (PCS) du bio-charbon issu de la pyrolyse constitue une étape cruciale dans la compréhension de son potentiel en tant que source d'énergie renouvelable. Cette évaluation permet de quantifier l'efficacité de la conversion énergétique des grignons d'olive en bio-charbon, offrant ainsi des indications précieuses sur sa pertinence en tant que matériau énergétique.

Le rendement énergétique se définit comme le rapport entre l'énergie produite sous forme de bio-charbon et l'énergie initialement contenue dans les grignons d'olive. Cette mesure fournit une indication directe de l'efficacité du processus de pyrolyse, en tenant compte des pertes éventuelles. Un rendement énergétique élevé témoigne d'une transformation efficace des résidus en bio-charbon, renforçant ainsi la viabilité énergétique de cette voie de valorisation.

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du bio-charbon représente la quantité d'énergie libérée lors de sa combustion complète. Cette caractéristique est essentielle pour évaluer le potentiel de bio-charbon en tant que combustible. Un PCI élevé indique une densité énergétique plus importante, ce qui peut influencer directement son utilisation dans diverses applications, notamment comme source de chaleur ou dans des processus industriels.

La mesure du PCS permet d'évaluer la quantité d'énergie que le bio-charbon peut potentiellement libérer lors de sa combustion. Cela est crucial pour déterminer son utilité en tant que source d'énergie. Les résultats obtenus sont montrés dans **le tableau 5.4**.

Le rendement énergétique du bio-charbon a été calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Rendement énergétique (\%)} = \frac{\text{Masse}_{\text{bio-charbon}} \times \text{PCI}_{\text{bio-charbon}}}{\text{Masse}_{\text{grignons d'olive}} \times \text{PCI}_{\text{grignons d'olive}}} \quad (\text{Eq 5.1})$$

Tableau 5.4. Le pouvoir calorifique inferieur et supérieur du bio-charbon de pyrolyse.

Matière	PCI (MJ /kg)	PCS(MJ/Kg)	Rendement énergétique (%)
Bio-charbon	34.1	33.3	54.56

5.4 Morphologie de biochar de pyrolyse :

Les caractéristiques micro-structurelles des biochars produits aux différentes températures de pyrolyse ont été étudiées au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB). Les observations effectuées sur un certain nombre de montages ont confirmé qu'il n'y a pas de différences significatives entre les différentes préparations MEB. Les échantillons produits à un intervalle de température qui varie entre 300 et 400 °C présentaient une structure à une faible porosité. La présence de phases cristallines de forme cubique, tubulaire et allongée à la surface des particules a rendu les particules rugueuses et granuleuses. Avec l'augmentation de la température de pyrolyse (400 °C à 500 °C), les particules de biochar ont montré des surfaces lisses et la porosité a augmenté, pour l'échantillon obtenu à des températures de pyrolyse qui varie entre 500 et 600 °C, Les pores ne sont pas uniformes et se situent entre quelques dizaines de nanomètres et quelques dizaines de microns (**Fig 5.1**).

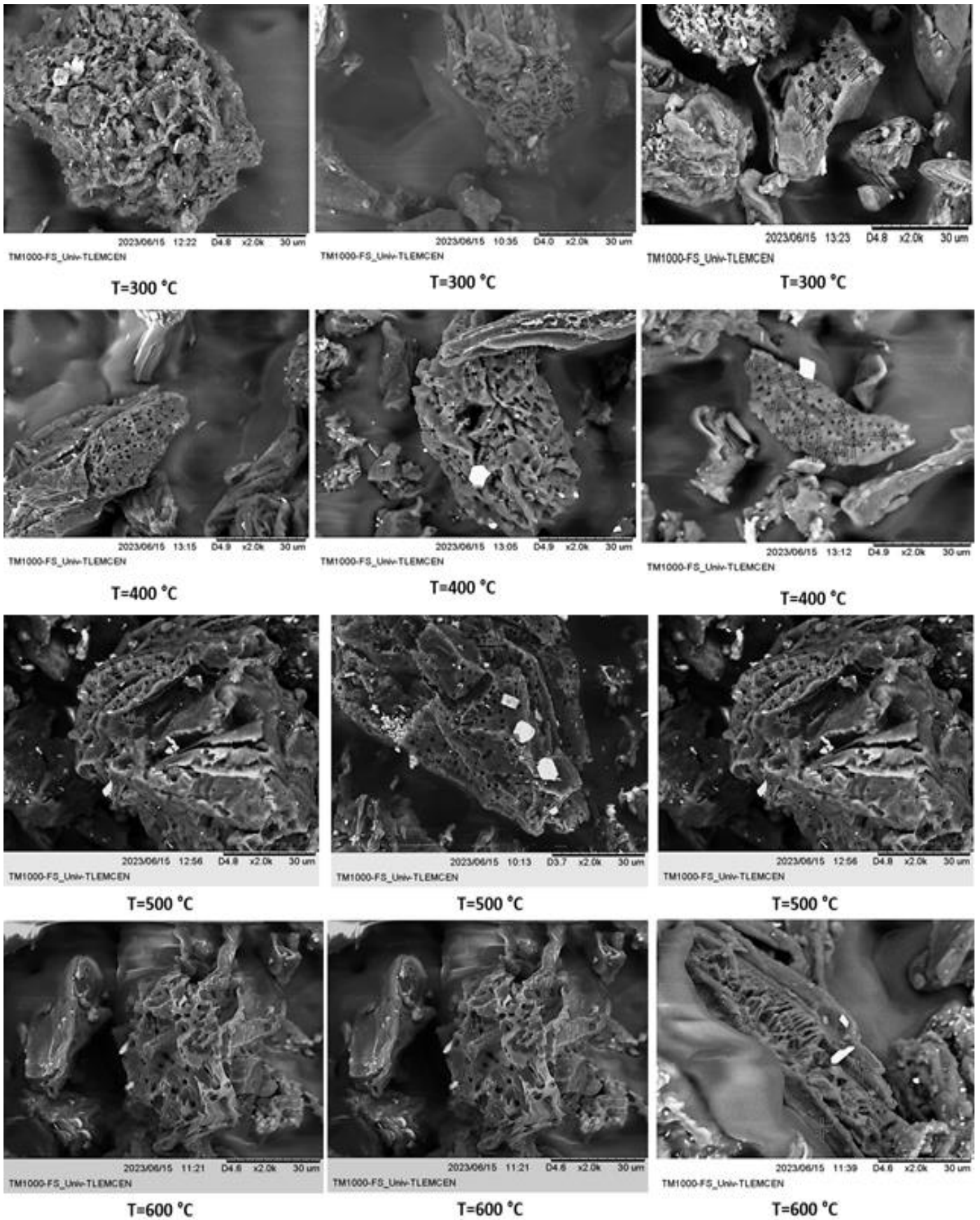


Figure 5.1. Micrographie électronique à balayage du biochar produit à différentes températures de pyrolyse (300 °C, 400°C, 500°C ,600°C).

5.5 La Capacité d'adsorption de différents métaux lourds par le bio-charbon de pyrolyse :

Pour calculer la capacité d'adsorption des différents métaux par le bio-charbon de pyrolyse, on a suivi un protocole expérimental expliqué ci-dessous :

- **Préparation de matériaux et Réactifs**

1. Matériel :

- Bio-charbon de pyrolyse
- Métaux à étudier (cuivre, zinc, cadmium, plomb, nickel) .
- Solutions de métaux de concentrations connues
- Bêchers, erlenmeyers, agitateurs magnétiques
- Pipettes et pipettes automatiques
- pH-mètre
- Centrifugeuse
- Spectrophotomètre.

2. Réactifs :

- Solutions tampons pour ajuster le pH
- Réactifs pour la préparation des solutions de métaux
- Réactifs pour l'analyse des concentrations de métaux

- **Étapes du Protocole:**

1. Préparation du Bio-charbon :

- le bio-charbon a été préparé par la pyrolyse des grignons d'olive.
- Séchage le bio-charbon à une température contrôlée pour éliminer l'humidité.

2. Préparation des Solutions de métaux :

- la préparation des solutions de métaux à des concentrations connues dans des bêchers séparés.

3. Contact Bio-charbon-métaux :

- l'ajout d'une quantité connue de bio-charbon à chaque bécher contenant la solution de métal.
- l'Agitation des mélanges à l'aide d'agitateurs magnétiques pendant un temps spécifique.

(Figure 5.2)

4. Filtration et Séparation :

- Filtration de la solution à travers un filtre fin pour séparer le bio-charbon de la solution.
- Lavage du bio-charbon avec de l'eau pour éliminer les particules non adsorbées. (figure 5.2)

5. Analyse des Concentrations de métaux :

- l'utilisation d'un spectrophotomètre pour la mesure des concentrations de métaux dans les solutions avant et après contact avec le bio-charbon.

6. Calcul de la Capacité d'Adsorption :

La vitesse d'agitation utilisée est : 500 tr /min

Le temps d'adsorption est : 6h

- La capacité d'adsorption (Q) est donnée par la formule suivante :

$$Q = (C_0 - C_f) \times V / m \quad (\text{Eq 5.2})$$

Où : Q : Capacité d'adsorption (en mg/g)

C_0 : Concentration initiale du soluté (métal) dans la solution (en mg/L)

C_f : Concentration finale du soluté (métal) dans la solution après adsorption (en mg/L)

V : Volume de la solution (en L)

m : Masse du bio-charbon (en g)

Après calculs, nous obtenons la capacité d'adsorption des différents métaux par le bio-charbon.

Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau 5.5**



Figure 5.2. Le protocole expérimental de détermination de la capacité d'adsorption des métaux par bio-charbon de pyrolyse.

Tableau 5.5. La capacité d'adsorption de métaux par bio-charbon

Le type de métal	Le taux d'adsorption de métaux par le bio charbon
Le Zinc « Zn »	23.27 mg/g
Le cuivre « Cu »	71.70 mg/g
Le cadmium « Cd »	89.13 mg /g
Le plomb « Pb »	47.36 mg/g
Le Nickel « Ni »	86.96 mg/g

5.6 La capacité d'absorption du bleu de méthylène par bio charbon de pyrolyse :

La performance d'adsorption du bio-charbon a été évaluée sur la base de l'adsorption de bleu de méthylène et de la concentration résiduelle.

Généralement, 0.20 g de **BCGO** a été dispersé dans un ballon conique bouché (250 ml) contenant 200 ml de diverses concentrations initiales de bleu de méthylène (25-400 mg/L) pour la plage de temps d'adsorption de 0-10 h. Les fioles coniques ont été placées dans un agitateur fonctionnant à 120 tr/min et à 30 °C. Un spectrophotomètre UV-Vis (Shimadzu, modèle UV 1700) à une longueur d'onde de 668 nm a été utilisé pour mesurer les concentrations résiduelles du bleu de méthylène.

La **figure 5.3** présente la performance du **BCGO** sur l'adsorption de différentes concentrations initiales (25-400 mg/L) du bleu de méthylène (**BM**) sur une plage de temps de 0 à 10 h.

Une diminution progressive de la concentration résiduelle du **BM** au cours du temps de contact a été observée jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

La concentration initiale dans la gamme de 25-200 mg/L a nécessité environ 7 heures pour atteindre l'équilibre, tandis que la concentration dans la gamme de 200-400 mg/L a atteint l'équilibre après un temps plus long (8 h). Une forte diminution de la concentration résiduelle a été observée pour toutes les concentrations initiales étudiées dans les premières 5 heures, suivie d'une adsorption lente avant qu'elle ne se stabilise. À une faible concentration initiale de **BM**, la bonne performance du **BCGO** a été attribuée à la quantité élevée de sites vacants par rapport à la concentration de **BM**, qui étaient disponibles pour l'adsorption [114] Lorsque la concentration initiale dépasse 200 mg/L, l'accrétion des molécules de **BM** peut influencer l'orientation et le taux de liaison du **BM** sur la structure du **BCGO** [115] Ainsi, d'avantage de sites actifs qui ont été occupés, ce qui a entraîné une adsorption compétitive et, par conséquent, une faible attraction du **BM**.

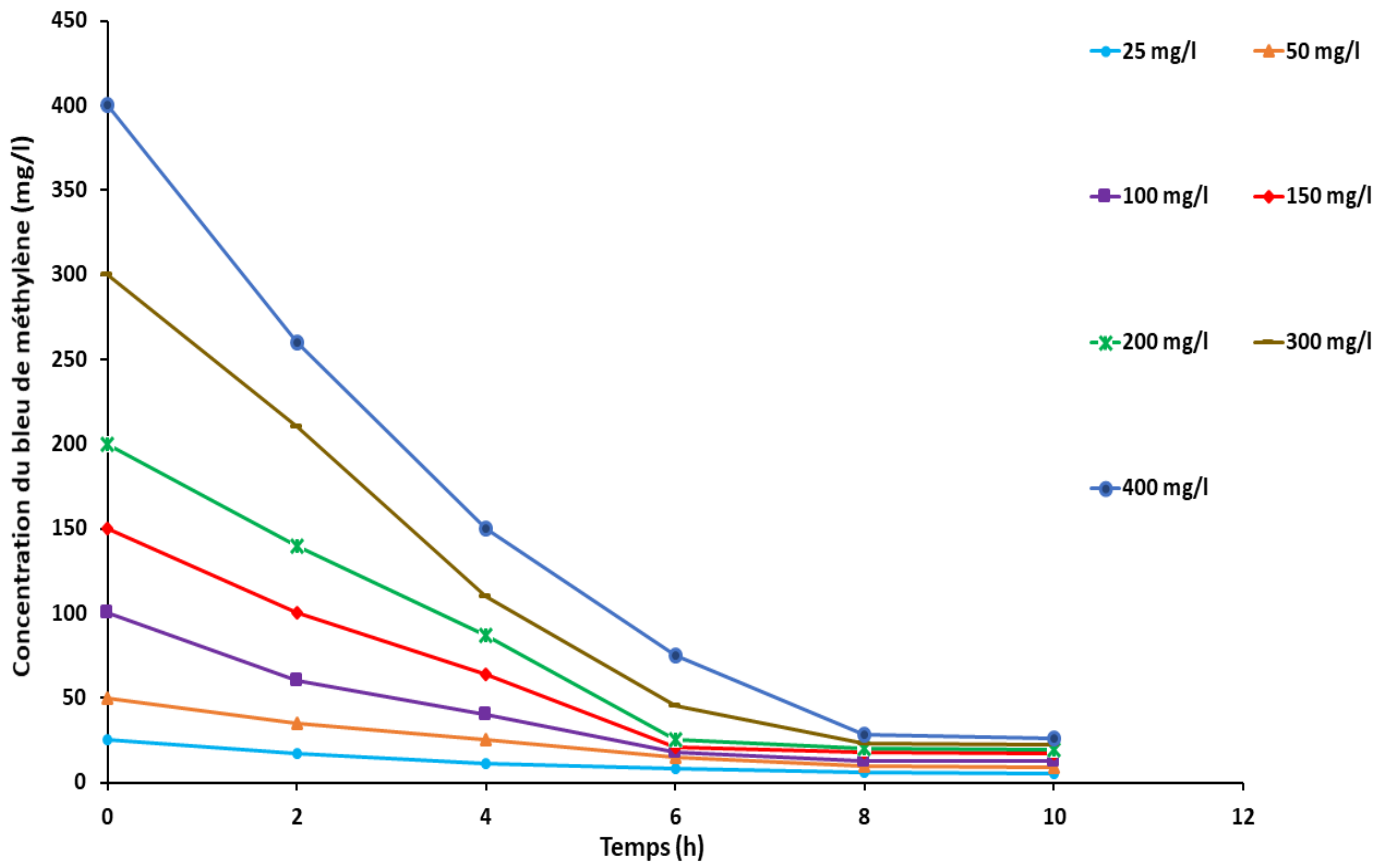


Figure 5.3. Concentrations de bleu de méthylène en fonction du temps. Vitesse d'agitation = 120 tr/min, dosage du BCGO = 1 g/L, température = 30 °C.

5.7 Conclusion :

Dans ce chapitre, on a exploré le potentiel prometteur du bio-charbon de pyrolyse en tant qu'adsorbant. Les résultats obtenus suggèrent que ce matériau offre une capacité significative d'adsorption du bleu de méthylène, démontrant ainsi son efficacité dans le domaine de la dépollution (adsorption des métaux). Les caractéristiques physico-chimiques du bio-charbon de pyrolyse, telles que sa surface spécifique et sa porosité, contribuent à son pouvoir adsorbant. Les données expérimentales fournissent des informations cruciales sur la relation entre la concentration de bleu de méthylène et la capacité d'adsorption du bio-charbon. Ces conclusions ouvrent des perspectives intéressantes pour l'utilisation de ressources renouvelables, telles que les grignons d'olive, dans des applications environnementales en tant qu'adsorbants potentiels, contribuant ainsi au développement de solutions durables et respectueuses de l'environnement.

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion générale :

La valorisation des résidus agricoles représente un enjeu majeur dans la quête d'une agriculture durable et d'une gestion responsable des déchets. Dans ce cadre, les grignons d'olive, sous-produit de la production d'huile d'olive, se positionnent au centre d'une recherche novatrice visant à exploiter leur potentiel inexploité.

Dans cette thèse, nous avons exploré de manière approfondie la pyrolyse des résidus de l'industrie oléicole « grignons d'olive » en combinant des approches de modélisation et d'expérimentation. Les résultats obtenus ont permis de contribuer significativement à la compréhension des mécanismes de pyrolyse de ces résidus particuliers, tout en ouvrant la voie à des applications potentiellement durables.

L'objectif de cette recherche doctorale visait à établir un processus de valorisation des grignons d'olive. Le choix de la voie thermochimique a été orienté vers la pyrolyse dans le but de diminuer la quantité de déchets de ce type dans l'industrie Agroalimentaire. Cette approche permet également à atténuer l'impact environnemental négatif associé à ces résidus. La pyrolyse, processus de décomposition thermique en l'absence d'oxygène, a déjà démontré son efficacité dans la transformation des grignons d'olive en produits utiles (bio-charbon, bio-huile, gaz de synthèse).

La modélisation numérique a fourni des insights précieux sur, les profils de produits de la pyrolyse. Ces modèles ont été validés avec succès par des expérimentations approfondies, consolidant ainsi la fiabilité des résultats obtenus. De plus, les variations des conditions opératoires, telles que la température, le temps de séjour et la vitesse de chauffe, ont été étudiées pour optimiser les rendements des produits désirés.

Une série d'analyses a été conduite sur les grignons d'olive, notre matière première, afin d'évaluer la faisabilité de sa conversion en une source d'énergie efficace. Les résultats ont révélé que les caractéristiques physico-chimiques de cette biomasse présentent un intérêt certain pour la valorisation énergétique. L'analyse ATG a été utilisée pour examiner le comportement thermique et prédire la réaction de pyrolyse de cette biomasse. La phase expérimentale de pyrolyse de la bio-huile a été mise en œuvre, générant trois produits distincts : du bio-charbon avec un rendement élevé, des gaz de synthèse avec un rendement moyen et de la bio-huile avec un rendement faible. Différentes analyses ont été réalisées sur ces produits, en mettant particulièrement l'accent sur le bio-charbon, dont les spécifications ont été déterminées selon des méthodes normalisées conformes aux normes internationales (ASTM).

Les propriétés physiques et chimiques de bio-charbon obtenu, telles que le pouvoir calorifique inférieur et supérieur, la capacité d'adsorption des métaux lourds et du bleu de méthylène ont démontré son efficacité dans le domaine de l'adsorption et de la dépollution (adsorption des métaux).

Ces résultats sont prometteurs dans le contexte actuel de recherche de sources d'énergie alternatives et de pratiques respectueuses de l'environnement.

CONCLUSION GENERALE

Dans notre travail de recherche, nous nous sommes penchés sur les multiples facettes de cette thématique captivante. Nous avons examiné le contexte de la gestion des déchets agricoles, exploré les aspects techniques de la pyrolyse des grignons d'olive, et approfondi l'exploration du potentiel d'adsorption du bio charbon ainsi obtenu. Notre objectif était d'éclairer les voies menant à une utilisation durable et bénéfique de ce sous-produit. En revanche, cette étude s'inscrit dans une démarche novatrice visant à ouvrir de nouvelles perspectives pour la valorisation écologique des grignons d'olive à travers leur transformation en adsorbant potentiel.

En outre, cette thèse souligne l'importance de la recherche interdisciplinaire dans le domaine de la valorisation des déchets industriels, en intégrant des aspects de chimie, de génie des procédés et de modélisation mathématique. Les méthodologies développées ici peuvent être étendues à d'autres résidus organiques, ouvrant ainsi la voie à des applications plus larges dans le domaine de la pyrolyse durable.

En somme, cette thèse offre une contribution significative à la compréhension fondamentale de la pyrolyse des grignons d'olive et suggère des perspectives prometteuses pour l'utilisation efficace de ces déchets dans des applications énergétiques et environnementales. Il est espéré que ces résultats stimuleront d'avantage la recherche dans ce domaine et favoriseront le développement de solutions innovantes pour la gestion durable des résidus industriels.

Perspectives

En considération des accomplissements émanant de cette thèse et avec la volonté de persévérer dans cette trajectoire, les pistes d'avenir pourraient se dessiner comme suit, en tenant compte des avancées réalisées dans ce travail de recherche.

- **Caractérisation Détaillée des Produits** : Approfondissement de la caractérisation des produits issus de la pyrolyse, avec une focalisation sur les propriétés chimiques, physiques et énergétiques, y compris des analyses approfondies de la bio-huile et du gaz générés.
- **Études Cinétiques Avancées** : Approfondissement des études cinétiques visant à une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels impliqués dans la pyrolyse des résidus oléicoles, contribuant ainsi à l'amélioration des modèles de réaction et à un affinement des prédictions du comportement thermique.
- **Élargissement des Applications** : Exploration de nouvelles applications des produits de la pyrolyse dans des secteurs tels que l'agriculture, la décontamination des sols et la production d'énergie renouvelable. Évaluation des avantages potentiels dans des contextes particuliers.
- **Études Environnementales** : Étude de l'impact environnemental global de la pyrolyse des résidus oléicoles, avec un accent particulier sur la réduction des émissions de gaz à effet de serre et la mise en place d'une gestion durable des déchets.
- **Développement de Technologies Durables** : Contribution au développement de technologies plus durables pour la pyrolyse, en mettant l'accent sur l'efficacité énergétique, la réduction des émissions et la facilité d'implémentation à l'échelle industrielle.
- **Collaborations Interdisciplinaires** : Encouragement des collaborations interdisciplinaires avec des experts en génie chimique, en sciences de l'environnement et en sciences des matériaux en vue d'enrichir l'approche globale du sujet.

Références bibliographiques :

- [1] A. A. Zabaniotou et al., "Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics," *Biomass Bioenergy*, vol. 18, no. 5, pp. 411–420, May 2000, doi: 10.1016/S0961-9534(00)00002-7.
- [2] "IEA. World Energy Outlook 2000. Paris: International Energy Agency," Available from: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2000>, 2000.
- [3] E. Abdeljaoued et al., "Bibliometric analysis of the evolution of biochar research trends and scientific production," *Clean Technol Environ Policy*, vol. 22, no. 10, pp. 1967–1997, Dec. 2020, doi: 10.1007/s10098-020-01969-x.
- [4] "Enregistré à la présidence de l'Assemblée nationale Enregistré à la présidence du Sénat," 2016.
- [5] Z. Idris et al., "Viscosity measurement of unloaded and CO₂-loaded aqueous monoethanolamine at higher concentrations," *J Mol Liq*, vol. 243, pp. 638–645, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.08.089.
- [6] M. Neifar et al., "Improving the nutritive value of Olive Cake by solid state cultivation of the medicinal mushroom *Fomes fomentarius*," *Chemosphere*, vol. 91, no. 1, pp. 110–114, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.12.015.
- [7] S. Cruz et al., "Heat Treatment Improves Olive Oil Extraction," *J Am Oil Chem Soc*, vol. 84, no. 11, pp. 1063–1068, Oct. 2007, doi: 10.1007/s11746-007-1145-2.
- [8] R. Romaniello et al., "Specification of a new de-stoner machine: evaluation of machining effects on olive paste's rheology and olive oil yield and quality," *J Sci Food Agric*, vol. 97, no. 1, pp. 115–121, Jan. 2017, doi: 10.1002/jsfa.7694.
- [9] C. M. S. M. M. Roig A, "An overview on olive mill wastes and their valorisation methods," *Waste Manag*, pp. 960–969, 2006.
- [10] F. Montemurro, et al. "Mill wastewater and olive pomace compost as amendments for rye-grass," *Agronomie*, vol. 24, no. 8, pp. 481–486, Dec. 2004, doi: 10.1051/agro:2004044.
- [11] "International Olive Oil. The world of olive oil," Available from: <https://www.internationaloliveoil.org/the-world-ofoliveoil/?lang=fr>, 2022.
- [12] "https://elwatan-dz.com/production-dhuile-dolive-et-filiere-oleicole-le-lourd-poids-des-traditions."
- [13] F. Pagnanelli et al., "Development of new composite biosorbents from olive pomace wastes," *Appl Surf Sci*, vol. 256, no. 17, pp. 5492–5497, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.12.146.
- [14] M. Volpe et al., "Sustainable Production of Bio-Combustibles from Pyrolysis of Agro-Industrial Wastes," *Sustainability*, vol. 6, no. 11, pp. 7866–7882, Nov. 2014, doi: 10.3390/su6117866.
- [15] M. Michailides et al., "Composting of olive leaves and pomace from a three-phase olive mill plant," *Int Biodeterior Biodegradation*, vol. 65, no. 3, pp. 560–564, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.ibiod.2011.02.007.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [16] L. S. Z. B. et a Ferhat R, " Experimental study of solid waste olive's mill: extraction modes optimization and physicochemical characterization," *J Nat Prod Plant Resour*, pp. 16–23, 2014.
- [17] F. Göğüş and M. Maskan, "Air drying characteristics of solid waste (pomace) of olive oil processing," *J Food Eng*, vol. 72, no. 4, pp. 378–382, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.12.018.
- [18] N. Tröger et al. , "Effect of feedstock composition on product yields and energy recovery rates of fast pyrolysis products from different straw types," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 100, pp. 158–165, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2012.12.012.
- [19] A. V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," *Biomass Bioenergy*, vol. 38, pp. 68–94, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- [20] "Communication from the Commission, & Communication from the Commission. Energy for the future: renewable sources of energy-White Paper for a Community strategy and action plan," COM (97)599. Available from: <http://aei.pitt.edu/id/eprint/1130>., 1997.
- [21] M. Volpe et al., "Sustainable Production of Bio-Combustibles from Pyrolysis of Agro-Industrial Wastes," *Sustainability*, vol. 6, no. 11, pp. 7866–7882, Nov. 2014, doi: 10.3390/su6117866.
- [22] "https://www.connaissancedesenergies.org/statistical-review-world-energy-2023-chiffres-cles-en-infographies ."
- [23] "https://www.energy.gov.dz/?article=bilan-energetique-national-du-secteur."
- [24] N. O. et L. M. M. Achak, "Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable," *rseau*, vol. 22, no. 3, pp. 421–433, 2009.
- [25] S. Magdich et al., "Dose and frequency dependent effects of olive mill wastewater treatment on the chemical and microbial properties of soil," *Chemosphere*, vol. 93, no. 9, pp. 1896–1903, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.06.066.
- [26] M. Belaqziz et al., "Agronomic application of olive mill wastewater: Effects on maize production and soil properties," *J Environ Manage*, vol. 171, pp. 158–165, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.02.006.
- [27] A. Brosowski *et al.*, "A review of biomass potential and current utilisation – Status quo for 93 biogenic wastes and residues in Germany," *Biomass Bioenergy*, vol. 95, pp. 257–272, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.10.017.
- [28] N. Bentsen et C. Felby, "Biomass for energy in the European Union - a review of bioenergy resource assessments," *Biotechnol Biofuels*, vol. 5, no. 1, p. 25, 2012, doi: 10.1186/1754-6834-5-25.
- [29] ADEME. [En ligne]. D. sur: Les principes de la pyrolyse et gazéification », "<http://www.ademe.fr/expertises/dechets/passer-alaction/valorisationenergetique/dossier/pyrolyse-gazeification/principes-pyrolyse-gazeification>. [Consulté le: 27-févr-2018]".
- [30] S. V. Vassilev et al. , "An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass," *Fuel*, vol. 94, pp. 1–33, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.09.030.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [31] D. B. L. K. A. et C. G. V. S. Vassilev, "The Chemical Composition of Biomass," *Fuel*, vol. 89, pp. 913–933, 2010.
- [32] P. Bajpai, "Pretreatment of Lignocellulosic Biomass," 2016, pp. 17–70. doi: 10.1007/978-981-10-0687-6_4.
- [33] R. E. Quiroz-Castañeda et al. ,*Hydrolysis of Biomass Mediated by Cellulases for the Production of Sugars* . . 2013.
- [34] H. V. Lee et al., "Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process," *The Scientific World Journal*, vol. 2014, pp. 1–20, 2014, doi: 10.1155/2014/631013.
- [35] E. Novaes, et al. "Lignin and Biomass: A Negative Correlation for Wood Formation and Lignin Content in Trees," *Plant Physiol*, vol. 154, no. 2, pp. 555–561, Oct. 2010, doi: 10.1104/pp.110.161281.
- [36] "constitution chimique du bois «Disponible en ligne sur Constitution chimique du bois (jussieu.fr) (consulté le 16/09/2023)."
- [37] C. Couhert, et al. "Failure of the component additivity rule to predict gas yields of biomass in flash pyrolysis at 950°C," *Biomass Bioenergy*, vol. 33, no. 2, pp. 316–326, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.biombioe.2008.07.003.
- [38] "https://snid.and.dz/."
- [39] Leulmi N, "La valorisation nutritionnelle des margines et de leur impact sur la réduction de la méthanogénèse ruminale chez l'ovin. Mémoire de Magister. Université Mentouri Constantine. 2011, P.02."
- [40] H. Li et al., "Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets," *Appl Energy*, vol. 93, pp. 680–685, May 2012, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.01.002.
- [41] V. Karkania et al., "Review of sustainable biomass pellets production – A study for agricultural residues pellets' market in Greece," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 3, pp. 1426–1436, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2011.11.028.
- [42] E. Romero et al. , "Characterization of biomass ashes produced at different temperatures from olive-oil-industry and greenhouse vegetable wastes," *Fuel*, vol. 208, pp. 1–9, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.06.133.
- [43] Nefzaoui A., " Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olivier. Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie. Étude FAO production et santé animales, 43. 1984".
- [44] Ajmia. Chouchene, " Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique. Diss. Université de Haute Alsace-Mulhouse, 2010."
- [45] Y. Yacoub, "Valorisation des sous-produits. L'investisseur agricole ," vol. 19, pp. 17–18, 1997.
- [46] H. Topal, "Olive cake combustion in a circulating fluidized bed," *Fuel*, vol. 82, no. 9, pp. 1049–1056, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0016-2361(02)00404-0.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [47] H. A. Kademi A, et al. , “Des arômes synthétiques...au naturel. Centre de Recherche et de Développement sur les aliments Saint Hyacinthe, Québec,” 2003.
- [48] M. Hammad, et al., “Evaluating variable organic waste to produce methane,” *Energy Convers Manag*, vol. 40, no. 13, pp. 1463–1475, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0196-8904(99)00024-2.
- [49] G. Martinez-Garcia et al., “Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals,” *Int Biodeterior Biodegradation*, vol. 58, no. 3–4, pp. 231–238, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.ibiod.2006.06.028.
- [50] A. S. Stasinakis et al., “Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product, olive pomace,” *J Hazard Mater*, vol. 160, no. 2–3, pp. 408–413, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.012.
- [51] F. Pagnanelli et al., “Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study,” *Waste Management*, vol. 22, no. 8, pp. 901–907, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0956-053X(02)00086-7.
- [52] G. Várhegyi et al., “Kinetic modeling of biomass pyrolysis,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 42, no. 1, pp. 73–87, Jun. 1997, doi: 10.1016/S0165-2370(96)00971-0.
- [53] J. J. M. Orfão et al., “Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model,” *Fuel*, vol. 78, no. 3, pp. 349–358, Feb. 1999, doi: 10.1016/S0016-2361(98)00156-2.
- [54] Thomsen T et al., “The potential of pyrolysis technology in climate change mitigation— influence of process design and—parameters, simulated in SuperPro designer software,” Technical University of Denmark, 2011.
- [55] Diebold JP, “A unified, global model for the pyrolysis of cellulose” , *Biomass Bioenergy.*, vol. 1–9, pp. 75–85, 1994.
- [56] R. S. MILLER et al. , “A Generalized Biomass Pyrolysis Model Based on Superimposed Cellulose, Hemicellulose and Lignin Kinetics,” *Combustion Science and Technology*, vol. 126, no. 1–6, pp. 97–137, Jul. 1997, doi: 10.1080/00102209708935670.
- [57] A. G. Vlyssides et al., “Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products,” *J Clean Prod*, vol. 12, no. 6, pp. 603–611, Aug. 2004, doi: 10.1016/S0959-6526(03)00078-7.
- [58] J. P. Diebold, “ A Unified, Global Model for the Pyrolysis of Cellulose,” . *Biomass and Bioenergy.*, vol. 7, pp. 75–85, 1994.
- [59] R. S. and B. J. A. Miller, “A Generalized Biomass Pyrolysis Model Based on Superimposed Cellulose, Hemicellulose and Lignin Kinetics. ,” *Miller, R. S. and Bellan, J. A.*, vol. Combust Sci Technol., pp. 97–137, 1996.
- [60] G. Dinc et al., “Self-catalyzing pyrolysis of olive pomace,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 134, pp. 641–646, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.08.018.
- [61] J. Mabrouki et al. “Simulation of biofuel production via fast pyrolysis of palm oil residues,” *Fuel*, vol. 159, pp. 819–827, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.07.043.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [62] R. Bakari et al. ,“Simulation and optimisation of the pyrolysis of rice husk: Preliminary assessment for gasification applications,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 150, p. 104891, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104891.
- [63] T. Hosoya et al.,“Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 80, no. 1, pp. 118–125, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2007.01.006.
- [64] M. Lajili et al.,“Fast pyrolysis and steam gasification of pellets prepared from olive oil mill residues,” *Energy*, vol. 150, pp. 61–68, May 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.02.135.
- [65] M. Lajili et al., “Fast pyrolysis and steam gasification of pellets prepared from olive oil mill residues,” *Energy*, vol. 150, pp. 61–68, May 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.02.135.
- [66] A. Gharbi, et al. “Composite materials from unsaturated polyester resin and olive nuts residue: The effect of silane treatment,” *Ind Crops Prod*, vol. 62, pp. 491–498, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.09.012.
- [67] J. P. Bok et al. ,“Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality,” *Energy*, vol. 47, no. 1, pp. 17–24, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.energy.2012.06.003.
- [68] J. Mabrouki et al., “Simulation of the fast pyrolysis of Tunisian biomass feedstocks for bio-fuel production,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 19, no. 4, pp. 466–474, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.crci.2015.09.020.
- [69] E. T. Kostas *et al.*, “Microwave pyrolysis of olive pomace for bio-oil and bio-char production,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 387, p. 123404, May 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123404.
- [70] R. Bedmutha *et al.*, “Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 90, no. 2, pp. 224–231, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2010.12.011.
- [71] S. Kelkar *et al.*, “Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor,” *Fuel Processing Technology*, vol. 137, pp. 170–178, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.04.006.
- [72] E. T. Kostas *et al.*, “Microwave pyrolysis of olive pomace for bio-oil and bio-char production,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 387, p. 123404, May 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123404.
- [73] T. Hosoya, et al., “Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 80, no. 1, pp. 118–125, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2007.01.006.
- [74] H. K. S. T. Hosoya, “ Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. ,” *J. Anal. Appl. Pyrol.* , vol. 80, no. 5(1), pp. 118–125, 2007.
- [75] J. P. Bok et al., “Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality,” *Energy*, vol. 47, no. 1, pp. 17–24, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.energy.2012.06.003.
- [76] M. Garcia-Perez *et al.*, “Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass: Effect of Temperature on the Yield and Quality of Pyrolysis Products,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 47, no. 6, pp. 1846–1854, Mar. 2008, doi: 10.1021/ie071497p.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [77] J. Piskorz, et al., "Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 46, no. 1, pp. 15–29, Jun. 1998, doi: 10.1016/S0165-2370(98)00067-9.
- [78] S. Kelkar et al., "Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor," *Fuel Processing Technology*, vol. 137, pp. 170–178, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.04.006.
- [79] R. Bedmutha et al., "Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 90, no. 2, pp. 224–231, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2010.12.011.
- [80] J. P. Bok et al., "Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality," *Energy*, vol. 47, no. 1, pp. 17–24, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.energy.2012.06.003.
- [81] A. V. Bridgwater, "Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 51, no. 1–2, pp. 3–22, Jul. 1999, doi: 10.1016/S0165-2370(99)00005-4.
- [82] N. Tröger et al., "Effect of feedstock composition on product yields and energy recovery rates of fast pyrolysis products from different straw types," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 100, pp. 158–165, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2012.12.012.
- [83] M. S. Mettler et al., "Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels," *Energy Environ Sci*, vol. 5, no. 7, p. 7797, 2012, doi: 10.1039/c2ee21679e.
- [84] A. V. Bridgwater, "Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 51, no. 1–2, pp. 3–22, Jul. 1999, doi: 10.1016/S0165-2370(99)00005-4.
- [85] A. Pattiya, "Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor," *Bioresour Technol*, vol. 102, no. 2, pp. 1959–1967, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.08.117.
- [86] J. Akhtar and N. A. S. Amin, "A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 3, pp. 1615–1624, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.11.054.
- [87] M. Azuara et al., "Biochar production through slow pyrolysis of different biomass materials: Seeking the best operating conditions.," *BIOMASS BIOENERG*, vol. 117, pp. 115–123, 2018.
- [88] M. E. Boot-Handford et al., "Simple pyrolysis experiments for the preliminary assessment of biomass feedstocks and low-cost tar cracking catalysts for downdraft gasification applications," *Biomass Bioenergy*, vol. 108, pp. 398–414, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2017.10.048.
- [89] R. Fahmi et al., "The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability," *Fuel*, vol. 87, no. 7, pp. 1230–1240, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2007.07.026.
- [90] Ogunsina B et al., "Potentials for generating alternative fuels from empty palm fruit bunches by pyrolysis. Proc ICCEM. 2012;1:185–190".

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

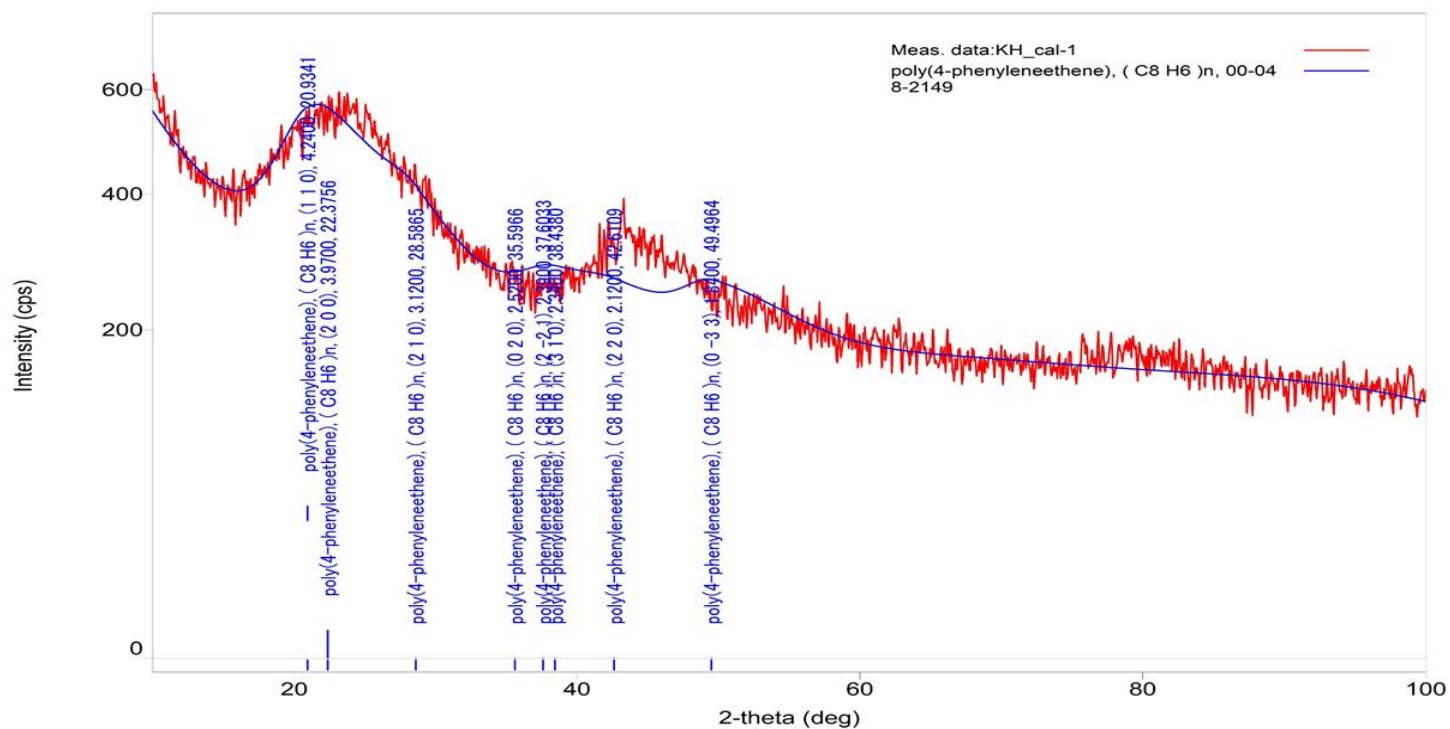
- [91] K. Papadikis et al., "CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactors. Part B," *Chem Eng Sci*, vol. 64, no. 5, pp. 1036–1045, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.ces.2008.11.007.
- [92] B. A. V. Abdullah et al., "Bio-oil from fast pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. Journal of Physical Science, 1(1), 57-74.," 2007.
- [93] D. Petrides et al., "Computer-aided process analysis and economic evaluation for biosynthetic human insulin production—A case study," *Biotechnol Bioeng*, vol. 48, no. 5, pp. 529–541, Dec. 1995, doi: 10.1002/bit.260480516.
- [94] N. Qureshi et al., "An economic evaluation of biological conversion of wheat straw to butanol: A biofuel," *Energy Convers Manag*, vol. 65, pp. 456–462, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2012.09.015.
- [95] Smets K et al., Slow catalytic pyrolysis of rapeseed cake: product yield and characterization of the pyrolysis liquid. *Biomass Bioenergy*. 2013; 57 :180–90. "
- [96] A. Hornung, "Intermediate pyrolysis of biomass," in *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, Elsevier, 2013, pp. 172–186. doi: 10.1533/9780857097439.2.172.
- [97] J. Ward et al., "Energy Recovery from Biomass by Fast Pyrolysis," *Procedia Eng*, vol. 90, pp. 669–674, 2014, doi: 10.1016/j.proeng.2014.11.791.
- [98] K. Smets et al., "Slow catalytic pyrolysis of rapeseed cake: Product yield and characterization of the pyrolysis liquid," *Biomass Bioenergy*, vol. 57, pp. 180–190, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.07.001.
- [99] A. Aho et al. , "Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure," *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2493–2501, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2008.02.015.
- [100] A. G. Vlyssides et al., "Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products," *J Clean Prod*, vol. 12, no. 6, pp. 603–611, Aug. 2004, doi: 10.1016/S0959-6526(03)00078-7.
- [101] E. A. Christoforou et al., "Comparative Study on Catalytic and Non-Catalytic Pyrolysis of Olive Mill Solid Wastes," *Waste Biomass Valorization*, vol. 9, no. 2, pp. 301–313, Feb. 2018, doi: 10.1007/s12649-016-9809-5.
- [102] J. Jauhiainen et al., "Kinetics of the pyrolysis and combustion of olive oil solid waste," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 72, no. 1, pp. 9–15, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.jaap.2004.01.003.
- [103] M. H. Aissaoui et al., "Sustainable biofuels and biochar production from olive mill wastes via co-pyrolysis process," *Biomass Convers Biorefin*, vol. 13, no. 10, pp. 8877–8890, Jul. 2023, doi: 10.1007/s13399-021-01735-z.
- [104] O. Senneca, "Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels," *Fuel Processing Technology*, vol. 88, no. 1, pp. 87–97, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.fuproc.2006.09.002.
- [105] A. Kumar et Al., "Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock," *Biomass Bioenergy*, vol. 32, no. 5, pp. 460–467, May 2008, doi: 10.1016/j.biombioe.2007.11.004.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

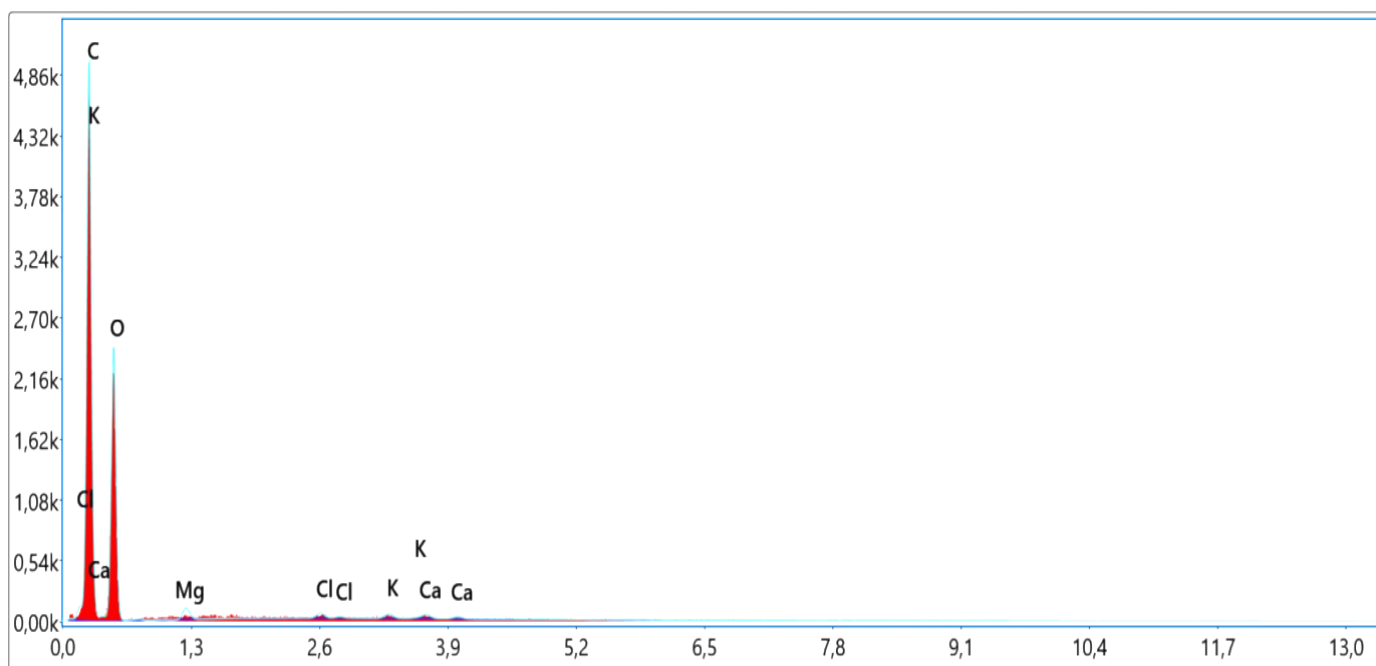
- [106] M. C. Blanco López et al., "Composition of gases released during olive stones pyrolysis," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 65, no. 2, pp. 313–322, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0165-2370(02)00008-6.
- [107] J. J. M. Orfão et al., "Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model," *Fuel*, vol. 78, no. 3, pp. 349–358, Feb. 1999, doi: 10.1016/S0016-2361(98)00156-2.
- [108] A. Kumar et al., "Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock," *Biomass Bioenergy*, vol. 32, no. 5, pp. 460–467, May 2008, doi: 10.1016/j.biombioe.2007.11.004.
- [109] M. I., G. T. et A. M. H. Al-Widyan, "Combustion and emissions of pulverized olive cake in tube furnace," *Energy Conversion and Management*, vol. 47, no. 11–12, pp. 1588–1596, 2006.
- [110] E. et D. V. Kastanaki, "A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends," *Fuel*, vol. 85, no. 9, pp. 1186–1193., 2006.
- [111] Demirbas A, "Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues.," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 72, pp. 243–251, 2004.
- [112] C. A. Garcia-Ibañes P., "Thermogravimetric analysis of oliveoil residue in air atmosphere.," *Fuel Processing Technology*, vol. 87, pp. 103–107, 2006.
- [113] D. S. Hmid, "Production and characterization of biochar from three-phase olive mill waste through slow pyrolysis.," *biomass and bioenergy*, vol. 71, pp. 330–339, 2014.
- [114] A. Dalia Khalid Mahmoud, " Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies ," *Chemical Engineering Journal*, vol. 18, pp. 449–459, 2012.
- [115] H. Fuat Güzel, "Optimal oxidation with nitric acid of biochar derived from pyrolysis of weeds and its application in removal of hazardous dye methylene blue from aqueous solution," *J Clean Prod*, vol. 144, pp. 260–265, 2017.

Annexe :

Analyse DRX des grignons d'olive :



Analyse EDX des grignons d'olives :



L'Article

Modelling and simulation of fast pyrolysis of pomace from three-phase olive mill targeting optimal yields of pyrolysis products

Ikhlass. Benamara, S. Amara & F. Tabet

To cite this article: Ikhlass. Benamara, S. Amara & F. Tabet (2024) Modelling and simulation of fast pyrolysis of pomace from three-phase olive mill targeting optimal yields of pyrolysis products, *Biofuels*, 15:3, 349-361, DOI: [10.1080/17597269.2023.2250636](https://doi.org/10.1080/17597269.2023.2250636)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/17597269.2023.2250636>



Published online: 30 Aug 2023.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 178



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Modelling and simulation of fast pyrolysis of pomace from three-phase olive mill targeting optimal yields of pyrolysis products

Ikhlass. Benamara^a , S. Amara^a and F. Tabet^b

^aMaterials and Renewable Energy Research Unit (URMER), University of Tlemcen, Tlemcen, Algeria; ^bOptiTech Biotechnology Solutions, Leipzig, Germany

ABSTRACT

Biomass can be transformed into useful bioproducts (biofuels, biomaterials) through its thermochemical conversion. This study concerns modeling and simulation of fast pyrolysis of olive pomace from three-phase olive mill using Super Pro Designer (SPD) software, which was selected because of its vast databank of specific chemical compounds as well as specific unit operations specifically designed for modeling and simulation of biological, physical and chemical processes. The simulation was carried out at pyrolysis temperatures ranging from 400 to 675 °C and residence times varying between 0.1 and 15s. Simulation results indicate that fast pyrolysis yielded maximum bio-oil yield of 23.72% at 650 °C and a residence time of 0.1s, and maximum syngas yield of 41.17% at 675 °C and a residence time of 15s. Predicted product yields were in accordance with experimental data collected from the literature, with relative errors in the range of 9%, which may be due to variable feedstock properties. The developed model provides very useful information on olive pomace fast pyrolysis conditions.

STATEMENT OF NOVELTY

With a world production of olive oil amounting to 3,098,500 tons for the 2021/2022 campaign [12], the expected production of olive pomace by extraction by three-phase centrifugation system would be 8,520,875 tons/year. This amount of olive waste poses constraints especially when it is discharged without any treatment into the natural environment due to its high phytotoxicity and antimicrobial properties. The specific solution to solve this problem consists in its thermochemical valorisation by fast pyrolysis which converts large quantities of residues into (biofuels). To our knowledge, until now, the fast pyrolysis of olive pomace has been addressed by only a few authors, and there is no study focused on the modeling and simulation of the fast pyrolysis of olive pomace using the super pro designer simulator. Therefore, in our study, modeling and simulation of olive pomace fast pyrolysis is performed to identify the optimal pyrolysis temperatures and residence times that achieve the highest biofuels yield, with potential applications to optimize the design of pilot and large-scale pyrolysis units.

ARTICLE HISTORY

Received 20 May 2023
Accepted 17 August 2023

KEYWORDS

Fast pyrolysis; modelling; bio-oil; syngas; olive pomace; valorization

Introduction

Growing population, coupled with progressive depletion of fossil fuels as well as environmental problems related to the exploitation of fossil resources have prompted the development of new alternatives for reducing environmental effects of different practices. Biomass, including also by-products of agricultural processes, is widely available and can be used for the development of sustainable and renewable energy, biomaterials and bioproducts from biomass, greatly contributing to minimize environmental problems and reduce consumption of fossil fuels [1–3]. Among potential biomasses, olive pomace (OP), also known as olive cake or olive husk, is solid waste generated after olive oil production, which is considered as one of the most plentiful agro-industrial byproducts in the Mediterranean region [4]. For a medium-scale olive oil factory operating in a continuous three phase system, the processing of 1000 kg of olives may generate 200 kg of olive oil, along with 550 kg of olive pomace (OP) as recoverable biomass by-product [5,6]. For a medium-scale two-phase olive oil

factory operating in a continuous two-phase system, the processing of 1000 kg of olives may generate 200 kg of olive oil, along with 800 kg of olive pomace (OP) [7,8]. The continuous three-phase centrifugal milling system, that is the most predominant process in the modern Mediterranean oil mills, generates at its end a solid portion (the pomace, which is a mixing of olive kernels, peel, pulp and two liquid fragments oil and wastewater) [8]. The potential use of both wastewater and pomace (which is usually removed as waste) has been studied in recent years in an aim to minimize its negative impact on the environment [9].

With world olive oil production amounting to 3 098 500 tons in 2021/2022 crop year [10], the expected production of olive pomace by three phase centrifugation system extraction would be 8 520 875 tons/year.

OP composition varies depending on the olive oil extraction process, being either pressure extraction, two-phase continuous system, or three-phase continuous system [11,12], storage conditions [2], and intrinsic factors of the fruit (variety, ripening stage) [13]. While maintaining

constant processing conditions, OP composition may vary each season [14]. OP with slightly acidic pH and high amounts of organic compounds ($93.52 \pm 0.12\%$) [15], including water-soluble fats ($3.89 \pm 1.44\%$ on dry matter basis), proteins ($3.43 \pm 0.017\%$), water-soluble carbohydrates ($27.25 \pm 0.06\%$), water-soluble phenolic compounds ($0.326 \pm 0.035\%$) [16], and a significant share of fibers ($42.60 \pm 0.11\%$) all on dry matter basis [15]. OP has negative impacts on the soil due to high phytotoxicity [8] and antimicrobial properties [17], as well as its pollution potential requiring expensive treatment for its elimination [18,19]. It is composed of crushed olive kernel, skin and pulp [20], with *cis*-oleic acid being the most prevalent fatty acid [21]. OP with residual olive oil (5–8% on dry matter basis) and significant amounts of water ($26 \pm 0.39\%$ on dry matter basis) depending on the olive variety, and the extraction system used [13–22]. There exist many alternative routes for olive pomace processing in the context of the circular bioeconomy, including biofuels such as bioethanol [23,24], biodiesel [25,26], and hydrogen through catalytic hydrothermal gasification [27]. Furthermore, OP has also been tested as a substance in fermentation processes, including anaerobic digestion [28,29], bacterial cellulose production [30], as well as solid-state fermentation for xylanase and cellulose enzymes production [31]. Likewise, the utilization of OP has also been proposed for bioproducts, biomaterials and fertilizer development [9–32], adsorbent for the removal of heavy metals [33,34], or filler material for the development of new polymer composites [35,36]. Additionally, OP can be transformed into energy or useful products by various thermochemical conversion processes such as pyrolysis [37,38], combustion, liquefaction and gasification [2].

Specifically, pyrolysis, is the thermal decomposition of biomass proceeding in absence of oxygen at temperatures between 450 and 850 °C, has attracted particular attention as promising biomass conversion process [2,39]. Pyrolysis is currently one of the most efficient methods for converting large amounts of biomasses into valuable products that could be used for various applications such as power supply or recovery of high-value biomaterials, and has been frequently investigated for OP conversion. The pyrolysis process generates three major products, which can be used in many forms: biochar, bio-oil, and a gaseous fraction named syngas [40]. Bio-oil may be either employed directly as a fuel source, blended into a fuel mix, used as a commodity source, or as a precursor for specialty chemicals [41], while the obtained pyrolysis gas, named 'syngas', has a large calorific content and can be applied as a biofuel to power the process. Biochar can be used as soil amendment, or activated to produce efficient adsorbents [40,42]. Indeed, Biomass pyrolysis offers a solution for the treatment of organic waste, converting it into useful products rather than leaving it to decompose and release methane, a potent greenhouse gas, into the environment. This contributes to sustainable waste management and the promotion of a circular economy. Also, the pyrolysis of biomass can be implemented on a small scale, making it suitable for rural communities and developing countries. It can foster local development by creating employment opportunities in biomass collection, pyrolysis conversion and by-product utilization.

The optimization of process parameters, mainly pyrolysis temperature, heating rate, and residence time, is crucial, since it significantly affects the yield and composition of pyrolysis products. Recently, the impact of these factors on the composition of pyrolysis products for different biomasses has been widely studied [43,44]. In particular, it has been shown that the residence time of biomass in the pyrolysis reactor has a significant impact on product yield, with short residence times favoring bio-oil production and minimizing cracking reactions, while high residence times result in higher syngas production [38,43–45].

Most of the reported studies on pyrolysis of OP included lab-scale experiments [46,47], and their objective was to determine the optimal conditions of the process. However, few studies have been devoted to modeling and simulation [48–50].

The numerical simulation could improve the pyrolysis process understanding in order to optimize operating conditions and maximize product yields. In general, other advantages of simulations are their applications to accelerate process development as well as the formulation of products, and to reduce the time required for experimental studies, resulting in cost reductions [51]. Jauhiainen et al. [52] studied the solid waste pyrolysis from olive oil production, and noticed that reaction kinetics differentiated the holocellulose and lignin fractions. Zabaniotou et al. [53] developed modeled fast pyrolysis of olive kernels through parallel 1st order reactions, while accounting for the properties of biomass particles. Khan et al. [54–56] modeled both catalytic and noncatalytic fast pyrolysis of olive mill wastewater sludge in a fluidized bed reactor using Aspen Plus software, and performed an energy balance analysis of the full-scale process according to the exergy approach. Asimakidou and Chrissafis [57] modeled olive stone pyrolysis as 3 independent parallel reactions of *n*-order. Due to the small amount of research works focusing specifically on olive waste, it is interesting to consider models developed for other biomass substrates. In particular, Onarheim et al. [58] used a simple model to simulate fast pyrolysis of wood using Aspen plus software. The mechanism and kinetics of pyrolysis of specific functional groups within the biomass matrix have been investigated by Ruijia and Guijian [59]. Furthermore, a study was recently published on the properties and evolution of heavy compounds in pyrolysis bio-oil [60].

Among the many simulation software packages available on the market in this field of research is SuperPro Designer. It is well adapted for pyrolysis simulation as it is a Windows-based software with a large integrated database of both specific chemical compound and unit operations. This database is very useful for the design, the calculation and the development of the pyrolysis process. The investigators have been exploiting the SPD for the modeling of different aspects of renewable energy sources. The investigations of biomass pyrolysis modeling can be classified into the following groups: 1)- modeling the process of biomass pyrolysis with brief representation of the system geometry [61], 2)- models that simplify the representation of pyrolysis processes with detailing multiphase flow of both biomass and gases [62,63] models based on heat transfer conditions changes across a biomass grain of a simple geometry [64].

To sum up, research into olive pomace pyrolysis offers opportunities for valorizing agricultural waste, exploring energy and environmental potential, optimizing pyrolysis parameters and identifying applications for pyrolysis products.

Therefore, the aim of this study is to model the olive pomace pyrolysis from three phase mill in order to identify optimum pyrolysis temperatures and residence times resulting the highest product yields, with potential applications to optimize designs of pyrolysis pilots and full-scale units.

Pyrolysis process methodology

Simulation software

A pyrolysis model was designed and developed utilizing Super Pro Designer (SPD) software (Intelligent, Inc., Scotch Plains, NJ) [59]. SPD software has been used in a broad variety of industries, including pharmaceutical, biotechnology, chemical production, biofuels, etc. [59,65]. SPD was initially designed for optimization and economic evaluation of projects, wastes and pollution control and reduction, along with utility and labor management [59]. In particular, SPD software has already been used for process and economic modeling of bioethanol production from corn [66], the simulation of the conversion of date palm waste into biochar *via* pyrolysis [67], the simulation of palm oil pyrolysis for biofuel production [48], the simulation of pyrolysis from selected Tunisian biomass feedstocks, and the simulation and optimization of rice husk pyrolysis [50].

Key parameters

The pyrolysis model was created using SPD software. An overview of the pyrolysis process of olive pomace is presented in Figure 1.

For the efficient simulation of the pyrolysis process, lignin, hemicellulose and cellulose are assumed to be pyrolyzed separately in three typical reactors. This approach is based on the assumption that there are no interactions between these biomass components during pyrolysis, so that they undergo independent reactions within lignocellulosic feedstocks. In previous studies, cellulose, hemicellulose, and lignin were thought to pyrolyze autonomously in the wood biomass and not interact [68,69]. The scheme of the pyrolysis simulation process was assumed to be based on a methodology published by Thomsen et al. [70] (Figure 4). The simulation was constructed by using kinetics reaction calculus taken from relevant experiments published in the literature [71,72]. The typical reactions of cellulose, hemicellulose, and lignin were based on the basic stacking concept reported previously by Miller et al. [72] and presented in (Figure 2).

Furthermore, OP kinetics was modeled according to Arrhenius kinetic reactions, which state that the rate constants of the reactions depend on temperature as per Eq (1) [73].

$$k(t) = A \times E^{-Ea/RT} \tag{1}$$

where, **k (T)** rate constant of reaction, **A** pre-exponential factor, **R**, the universal gas constant, **T** absolute temperature (K), **Ea** energy of activation.

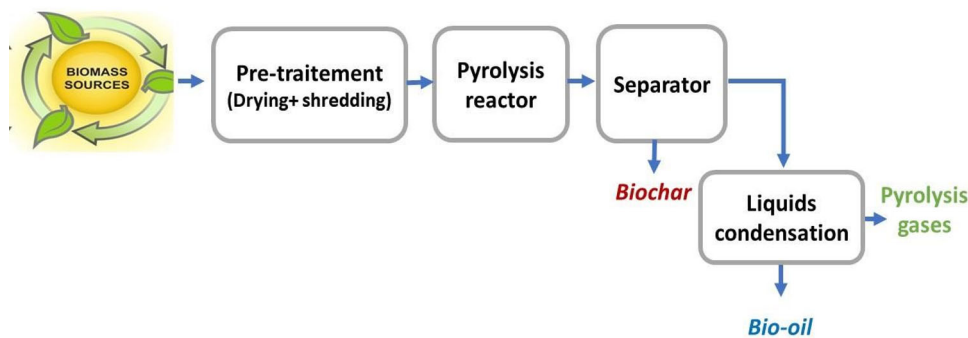


Figure 1. Simplified overview of olive pomace pyrolysis process for bio-fuels production.

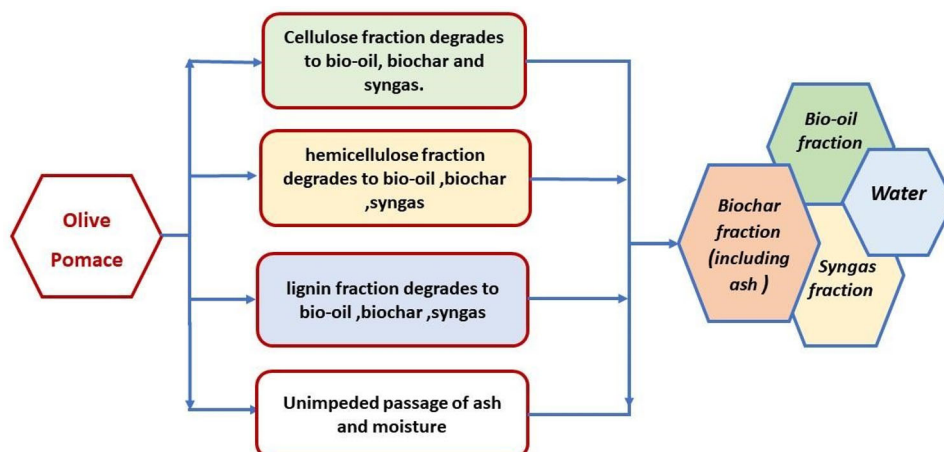


Figure 2. The overlay principle of conversion of the individual lignocellulosic components of olive pomace.

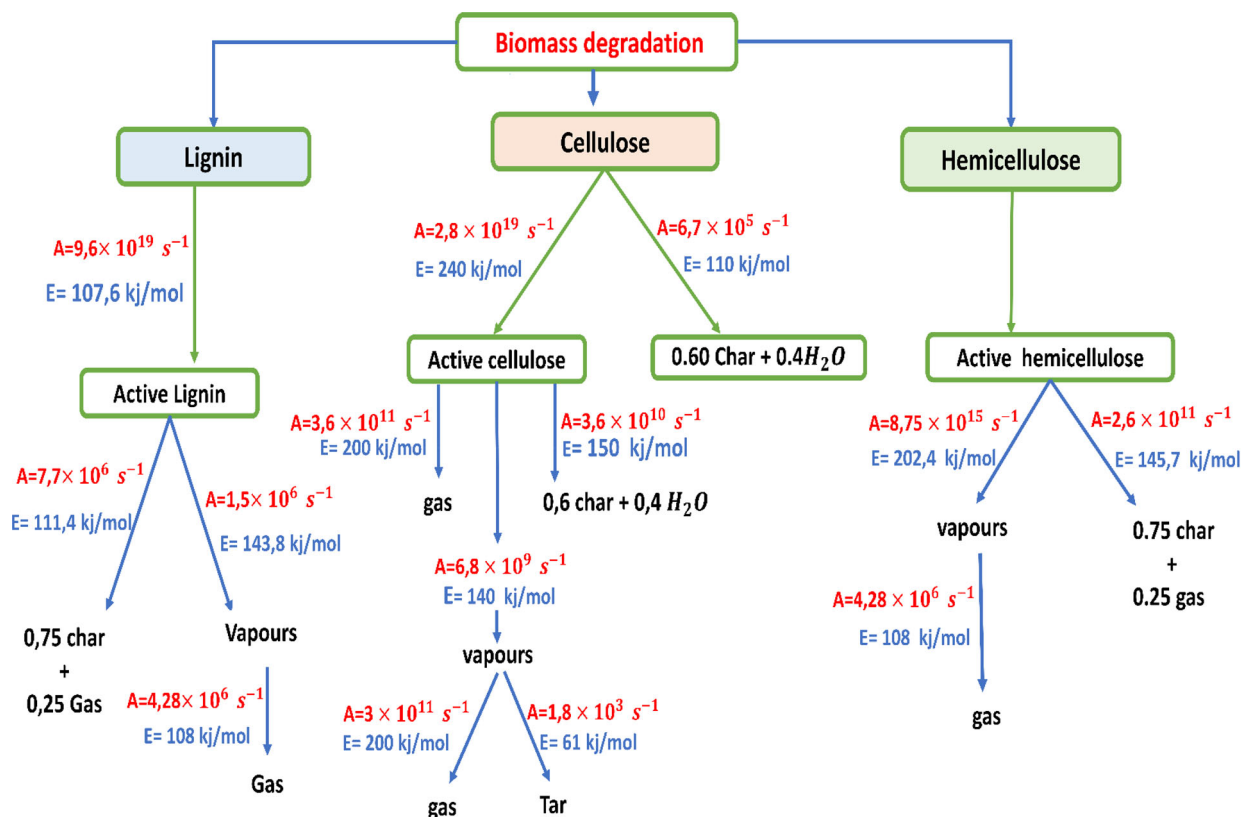


Figure 3. Arrhenius Pathways and factors for the degradation of cellulose, lignin and hemicellulose.

Additionally, all reactions have been assumed to follow 1st order kinetics and to be irreversible. Similar simplifying assumption were applied in most kinetic studies of the pyrolysis of wood [74]. Consequently, cellulose, hemicellulose and lignin decomposition processes occur in three parallel virtual reactors and undergo separate kinetic reactions, whose kinetic parameters are set according to similar simulations available in the literature [69,71,72] and presented in (Figure 3).

In Figure 4, the pyrolysis process is described according to the approach reported by Thomsen et al. [70]. The scope of the described process includes: 1) Feedstock preparation (drying, shredding); 2) Pyrolysis reaction (for each main biomass component cellulose, hemicelluloses, lignin), and 3) Products recovery (cyclone, filtration, condensation, re-heating of syngas, syngas combustion).

Under the first segment, the feedstock (biomass) is fed into a shredding station (marked as P-9/SR-6101). This module simulates the reduction of the particle size, which is achieved through shredding of the biomass into small and uniform particles, as a prerequisite to ensure a fast and efficient pyrolysis reaction. Subsequently, the sample is dried by a vacuum drum dryer (marked as P-14/DDR-101), which allows for the drying of the sample in a circular manner under vacuum. The dried biomass is transported to the pyrolysis reactor *via* a screw conveyor (P10/SC-101), and the biomass stream (S-104) is heated by thermal interchange between the feedstock and the heated gas from the pyrolysis reactors (P-2/HX-101). The first pyrolysis reaction is initiated in the plug flow reactor (PFR), after the S-104 stream (Figure 4) is conveyed to the plug flow reactor (PFR) which is the first reactor in the pyrolysis section.

In fast pyrolysis, the pyrolysis of biomass may be simulated as a chain of primary activation and fractionation reactions, succeeded by secondary reactions of cracking in

vapor phase [48,67]. The specific reactions of lignin, hemicellulose and cellulose in this model were based on the theory presented in Figure 3. In the Products section, the solid biochar is separated from the liquid and gaseous fractions (bio-oil and syngas) in a cyclone for the recovery of a primary biochar fraction, followed with a baghouse filter for recovery of a secondary biochar fraction. Subsequently, the mix of the liquid and gaseous fraction passes through a condenser (p-7/HX-103), which separates the gaseous fraction (syngas) from the liquid fraction (bio-oil containing a significant share of water). Syngas is pre-heated (p-15/EH-101) prior to its energy conversion in the incinerator. For simplification, the model is based on the assumption that no relevant residue (or by-product) is formed as residual char from the combustion process is recirculated into the pyrolysis system. Every product stream in the pyrolysis system consists of a solid residue (biochar), an organic condensate (bio-oil) and gaseous fractions (syngas or noncondensable gases).

In summary, the modeling and simulation of the fast pyrolysis process described in this article is based on the following assumptions and simplifications: (1) there is no interaction between cellulose, hemicellulose and lignin, this has already been considered in previous pyrolysis studies [68,69]; (2) the fraction (extractives) of our biomass have no impact on the pyrolysis products. The extractable fraction of most biomass is commonly less than 10% [75,76], thus, their impact has been neglected in the recent published SPD simulation reports [48,49,70]; (3) In our model we had worked with a very small particle sizes $< 1 \text{ mm}$: during the fast pyrolysis, the particle size must be extremely small (particles of several millimeters) to provide a continuous and uniform reactions within the short residence time on the reactor, the same assumption was taken by Thomsen et al. [70] and Hornung [77].

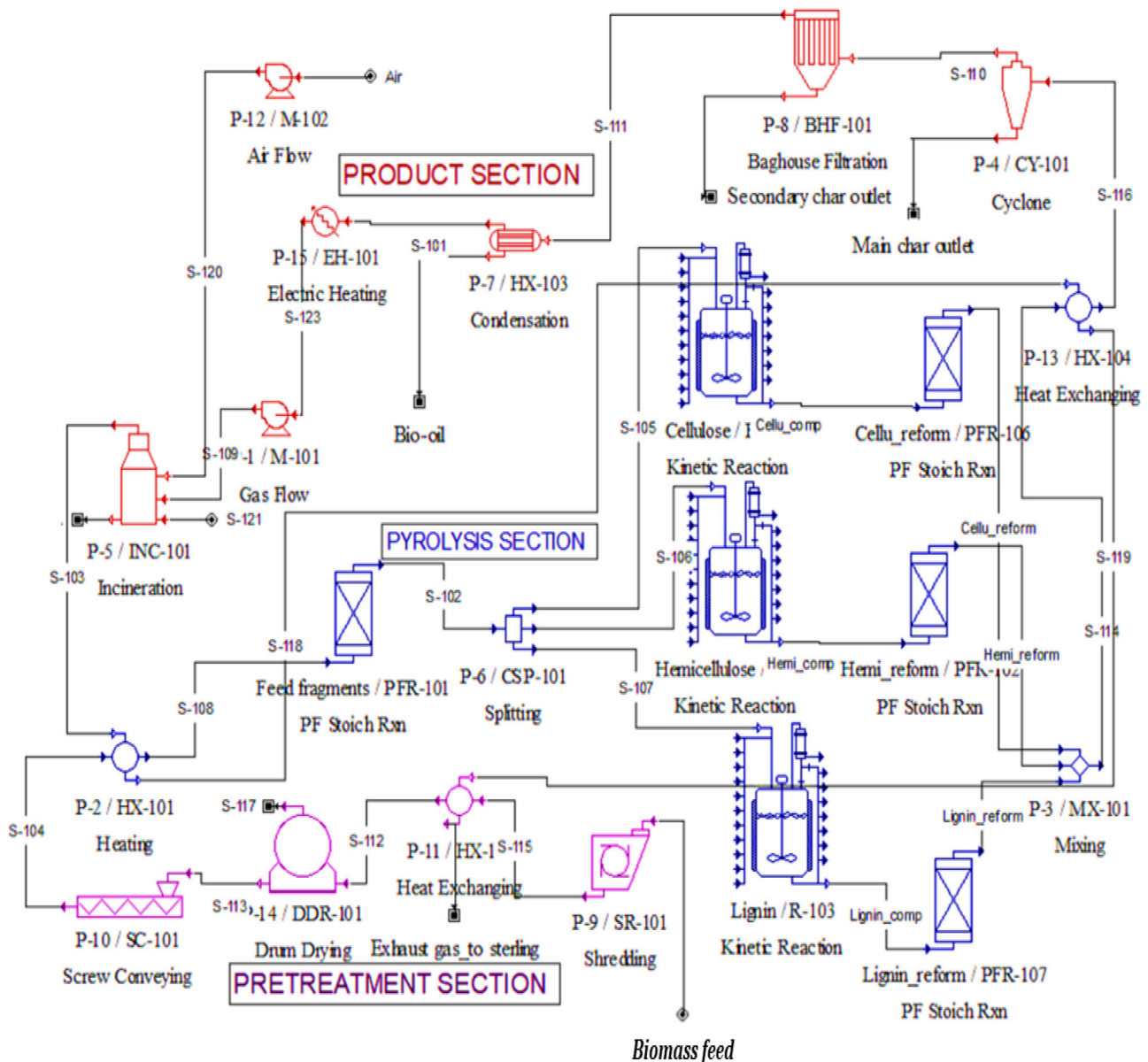


Figure 4. Flow sheet of the fast biomass pyrolysis process generated in the SPD software.

Results and discussions

Validation of the developed model

The model was calibrated using experimental results from fast pyrolysis of wide range of biomasses with diverse characteristics including olive husk (Dinç G et al. [78]), Olive wood and olive kernels (A.A. Zabaniotou et al. [79]). The authors reviewed the impact of flow rate, reaction temperature, residence time on the product yields from biomass pyrolysis in captive sample reactor. The properties of different biomasses used for the model validation and those of olive pomace from three phases mill (target used in the present work) are given in Table 1.

A test of the impact of the temperature from 450 to 600 °C was performed on the model in order to test the reliability of the simulator on the estimation of the pyrolysis yield. The comparative analysis of the experimental and simulated data shows a good agreement for bio-oil, bio-char and gas yields, with an error ranging from 6.2 to 11.2% as reported in Table 2 with the Figures 5 and 6. Comparatively, the marginal errors between experiments and simulation found in the study of Mabrouki et al. while simulating

biofuels (bio-oil, biochar, Syngas) production by fast pyrolysis of palm oil residues lie around 8% [48], the authors had utilized the same model as the one we worked with, except they added a refining section. Furthermore, recently, data reported by Bakari et al. [50] for the simulation and optimization of rice husk pyrolysis using the same model and variables of our study, the marginal errors obtained by this survey ranging between 4.8 and 9.9%. The slight discrepancy found between experimental and simulation results may be due to the type of reactor employed and the interactions between biomass constituents. Hosoya et al. [81] studied the reactions that occur during gasification of lignocellulosic substances, and proved that the interaction between the hemicellulose and the cellulose were minimal. On the other hand, these authors demonstrated significant interactions between lignin and cellulose, which had a considerable impact on the final composition of pyrolytic products. Nevertheless, as already mentioned, in our simulation, we assumed that biomass ingredients were decomposed by independent reactions, each taking place in a separate virtual reactor. Therefore, the impact of interactions between biomass components was not considered.

Table 1. Used biomass feedstocks properties.

Biomass type	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)	Ash (%)	Moisture (%)	Total Lignocellulose (%)	Ref
Olive husk (2-phase milling)*	14.54	6.63	8.54	1.42	56.8	29.71	Vlyssides et al. [73]
Olive pomace (3-phase milling)**	17.33	7.92	10.21	1.7	50.23	35.46	
Olive kernels*	25	35	35	5	–	95	Gharbi et al. [80]
Olive wood*	25	11.1	16.2	–	–	52.3	

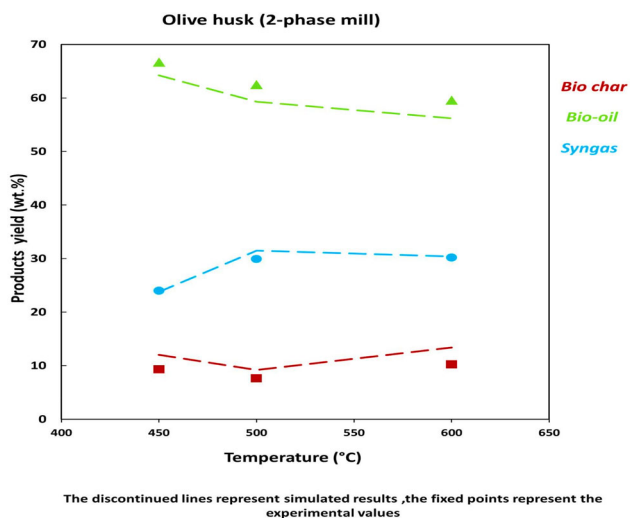
*Used for model validation.

**Used for simulation and optimization.

Table 2. Comparative study of production rates for experimental and simulation values at different temperatures between 450 and 600 °C.

Biomass type	Source	Olive Wood				Olive Kernels				Olive husk			
		Zabaniotou [79]								Dinc [78]			
		Yield (wt.%)	expe (%)	simu (%)	Diff expe - simu	error (%)	expe (%)	simu (%)	Diff expe - simu	error (%)	expe (%)	simu (%)	Diff expe - simu
450 °C	Bio-oil	–	–	–	–	–	–	–	–	66.7	64.2	2.5	3.7
	Biochar	–	–	–	–	–	–	–	–	9.3	12	–2.7	22.5
	Syngas	–	–	–	–	–	–	–	–	24	23.8	0.2	0.8
500 °C	Bio-oil	–	–	–	–	–	–	–	–	62.5	59.3	3.2	5.1
	Biochar	–	–	–	–	–	–	–	–	7.6	9.2	–1.6	17.3
	Syngas	–	–	–	–	–	–	–	–	29.9	31.5	–1.6	5.07
600 °C	Bio-oil	30	29.3	0.7	2.3	29	28.2	0.8	2.7	59.6	56.2	3.4	5.7
	Biochar	25	32.5	–7.5	23	33	36.2	–3.2	8.8	10.2	13.4	–3.2	23.8
	Syngas	35	38.2	–3.2	8.3	33	35.6	–2.6	7.3	30.2	30.4	0.2	0.6

*where 'expe' represents the experimental values obtained by different experiment reports of the pyrolysis and 'simu' represents simulated values computed by our model.

**Figure 5.** Experimental results obtained for the pyrolysis of olive husk [78], along with simulated product yields computed in our model.

Simulated product yields of olive pomace from three-phase mill

A Simulation of the fast pyrolysis behavior of olive pomace from three-phase mill (OP) was performed using the developed SPD pyrolysis model. OP characteristics reported in [73] were chosen as input data for the raw material for this simulation (Table 1). The operational conditions and the primary parameters chosen for our simulation are listed in Table 3.

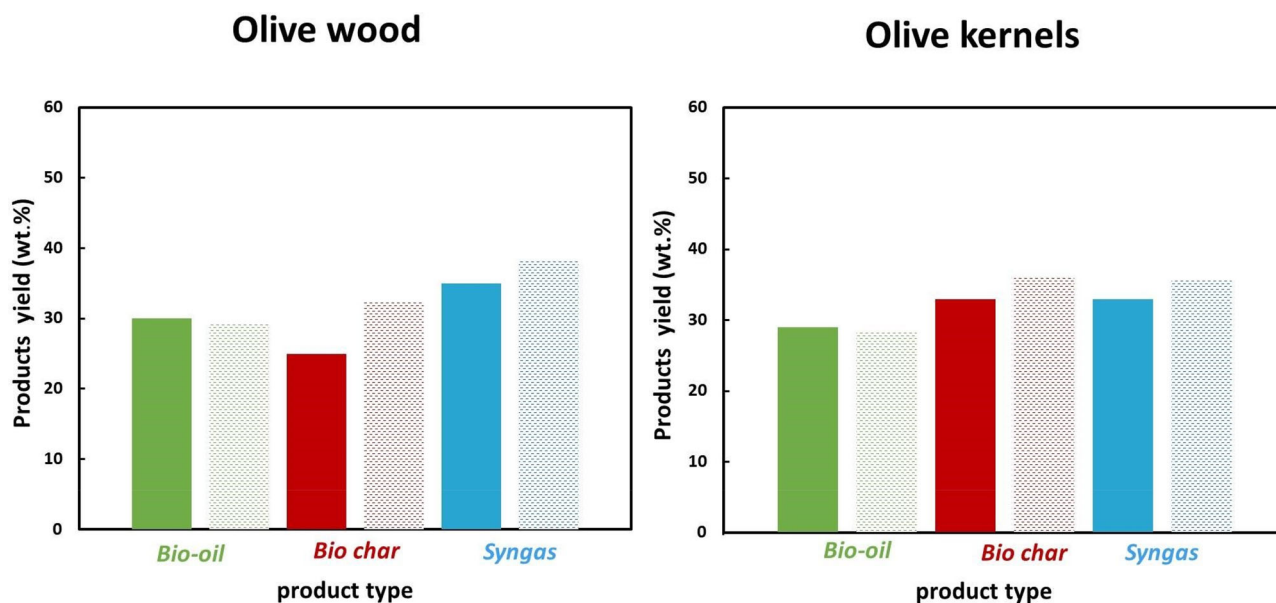
In Figure 7 and for a longer residence time (20 s), a quick conversion rate of biomass is noticed at high temperature and decreases with the increase of temperature. Similar results were also previously reported by M. Lajili et al. [82] when they studied the fast pyrolysis and the gasification of pellets produced from olive oil mill wastes at various residence times varying between 20 and 100 s.

The authors constated that by increasing the residence time from 20 to 100 s, the biomass weight loss increase, which was attributed to the rapid devolatilization reactions,

which the amount of weight loss was considerably slower, this is the reason why the OP pyrolysis was examined by varying the temperatures whereas the residence time was fixed at 0,1s, 0,25s and 0,5s.

Figure 8a–c shows that, according to the simulation, at a fixed residence time of 0.25 s, bio-oil yield rose with increasing temperature from 400 °C to 575 °C; where it reached a maximum of 21.55% at 550 °C, with bio-oil yield decreasing beyond this temperature. Therefore, at a residence time of 0.5 s, the bio-oil yield increased with increasing temperature from 400 °C, until it reached a maximum bio-oil production of 20.24% at 550 °C, with biooil yield starting to decline over 550 °C. For a residence time fixed at 0.1s, bio-oil yield rose along with increasing pyrolysis temperature until achieving a maximum of 23.11% at 650 °C. The similar outcome was found by Acikgoz et al. [81] during fast pyrolysis experiments of flax seeds (*Linum usitatissimum*), and they demonstrated that the peak oil yield was achieved at temperature of 550 °C [83].

Similar results have been obtained by Jemaa while investigating fast pyrolysis of Tunisian feedstocks [49]. Research carried out by Bakari [50] yielded maximal bio-oil production of 38.67% at 600 °C by simulating rice husk pyrolysis. Indeed, bio-oil yields obtained by Kostas [46] using microwave pyrolysis of olive pomace ranged between 19.4 and 30%. Similarly, Bok et al. constated that there is a considerable impact of the temperature on pyrolysis yields during the fast pyrolysis of coffee grounds using fluidized bed reactor [84]. The yields were varied between 36.75 wt.% from 400 °C to 54.85% at 550 °C. The same target (coffee grounds) was pyrolyzed by Bedmutha et al. [85], the authors were obtained liquid yields of 32–44% from a temperature of 400 to 600 °C. In the experiments of Kelkar [86], the highest liquid yield was 61.5 wt.%. The drop in bio-oil yield during pyrolysis above 550 °C can be attributed to several factors: (1) Thermal degradation, at higher temperatures, the organic compounds present in biomass degrade further. Pyrolysis is a complex chemical reaction involving the breaking of molecular bonds and the



The left bar graphs represent experimental results , right bar graphs represent model results .

Figure 6. Comparison of product yields between experimental and simulation of biomasses (olive kernels, olive wood) [79] at 600 °C.

Table 3. Data entered for the simulations.

Parameter	Main biomass feed rate (kg/h)	Air temperature (°C)	Pyrolysis Temperature (°C)	Residence Time (s)	Dryer temperature (°C)	Pressure (bar)
Value/range	100	25	400–675	0.1–15	153	1.013

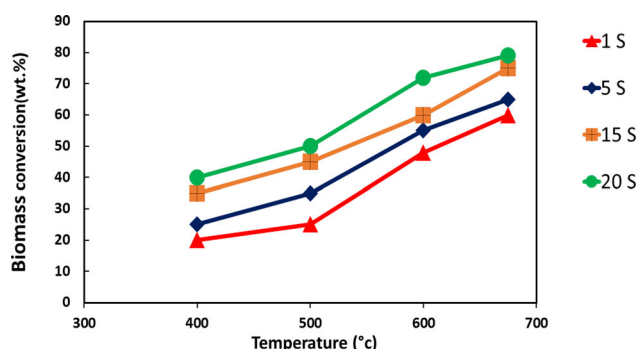


Figure 7. Biomass conversion as a function of residence time and temperature.

formation of new compounds. Above 550 °C, thermal degradation intensifies, leading to a reduction in bio-oil formation; (2) Secondary reactions, At elevated temperatures, secondary reactions become more predominant. For example, vaporization and fragmentation of bio-oil molecules can occur, leading to the formation of gas and coke rather than an increase in the amount of bio-oil; (3) Volatility of compounds, Some compounds present in biomass have a higher volatility and are more likely to evaporate at high temperatures. These volatile compounds, which contribute to the formation of bio-oil, can be lost as gases at higher temperatures; and (4) Competing reactions as combustion and gasification become more significant at higher temperatures, These reactions can reduce bio-oil formation by favoring gas and coke production.

The simulated values confirm that the bio-oil fraction is maximized at 650 °C. However, over 650 °C, the bio-oil split declines with increasing pyrolysis temperature. Park et al.

suggest that a temperature lower than 450 °C may be unsuitable for a completed fast pyrolysis and thus may be the reason for the smaller bio-oil fractions obtained. In conjunction with this, the simulation results confirmed the increase in gas yield and the decrease in char yield with the increase in pyrolysis temperature. This behavior is a result of the secondary cracking of both pyrolysis vapors and char into gas.

The difference between bio-oil yields obtained by our study and other studies mentioned in the literature [46,48–50] may be caused by differences in cellulose content in the pyrolyzed raw materials. Hosoya et al. revealed that the highest tar yield (72%) was obtained from cellulose when investigating the wood pyrolysis and its cellular wall components [81]. Such a finding was also confirmed by Wang et al. when they studied the component interaction on the pyrolysis performance of biomass. The authors found that during the pyrolysis of cellulose, the bio-oil yield was 81.41 wt.%, whereas the gas and char yields represented only 12.15 and 6.44%, correspondingly. Likewise, in our simulation, the maximum biochar yield varying between (76.4 and 83.5%) was obtained at a temperature of 400 °C at all tested residence times. The same Figure 8a–c shows also the decreasing biochar yields from 83.5% to 55% with increasing temperatures from 400 to 675 °C with the increasing syngas yields where the maximum is obtained at 675 °C about 41.17%. Similar findings, i.e. elevated bio char yields at the lower temperatures, have been observed by other investigators for a variety of biomass sources [84,85,87,88]. The char yield recorded in the experimental study carried by [86] averaged at about (18%. wt) Bedmutha et al. [85] found that the char yields decreased

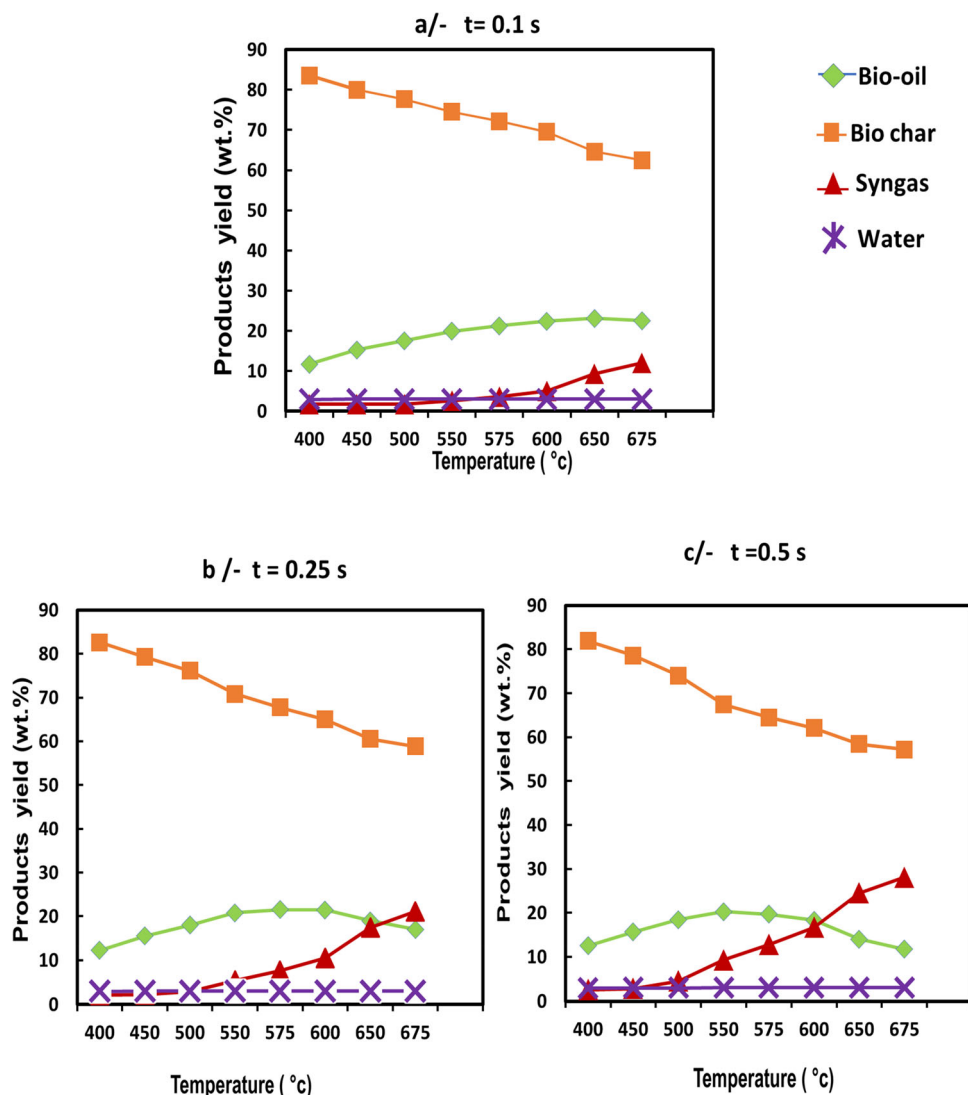


Figure 8. The effect of temperature on product yields of the TPOPM fast pyrolysis at different fixed residence time.

from 35.2 wt.% at 400 °C to 19.6 wt.% at 600 °C. The minimum char yield noted in Bok's study [84] was 18%. The rise in gas yields and declining amounts of liquid products at elevated temperatures may be caused by the secondary cracking of pyrolysis vapors [80]. This result can be explained by the generation of secondary cracking reactions of pyrolysis vapors at high pyrolysis temperatures, yielding enhanced gas production, as previously reported in the literature with various biomasses [89]. The most predictive results collected from published papers are listed in Table 4. In the other hand, Mettler et al. suggested that a longer volatile residence time would maximize side reactions like cracking and repolymerization which would increase gas and char generation as well as lower the liquid yields [101]. Several investigations have demonstrated that the maximum liquid yields are achieved with high heating rates at a reaction temperature of around 500 °C and short residence times to minimize the side reactions [89,102].

A second series of simulations were performed in order to estimate the impact of residence time on yields of OP fast pyrolysis. In these experiments, product yields from OP fast pyrolysis were assessed for a wide range of residence times ranging from 0.1 to 15s.

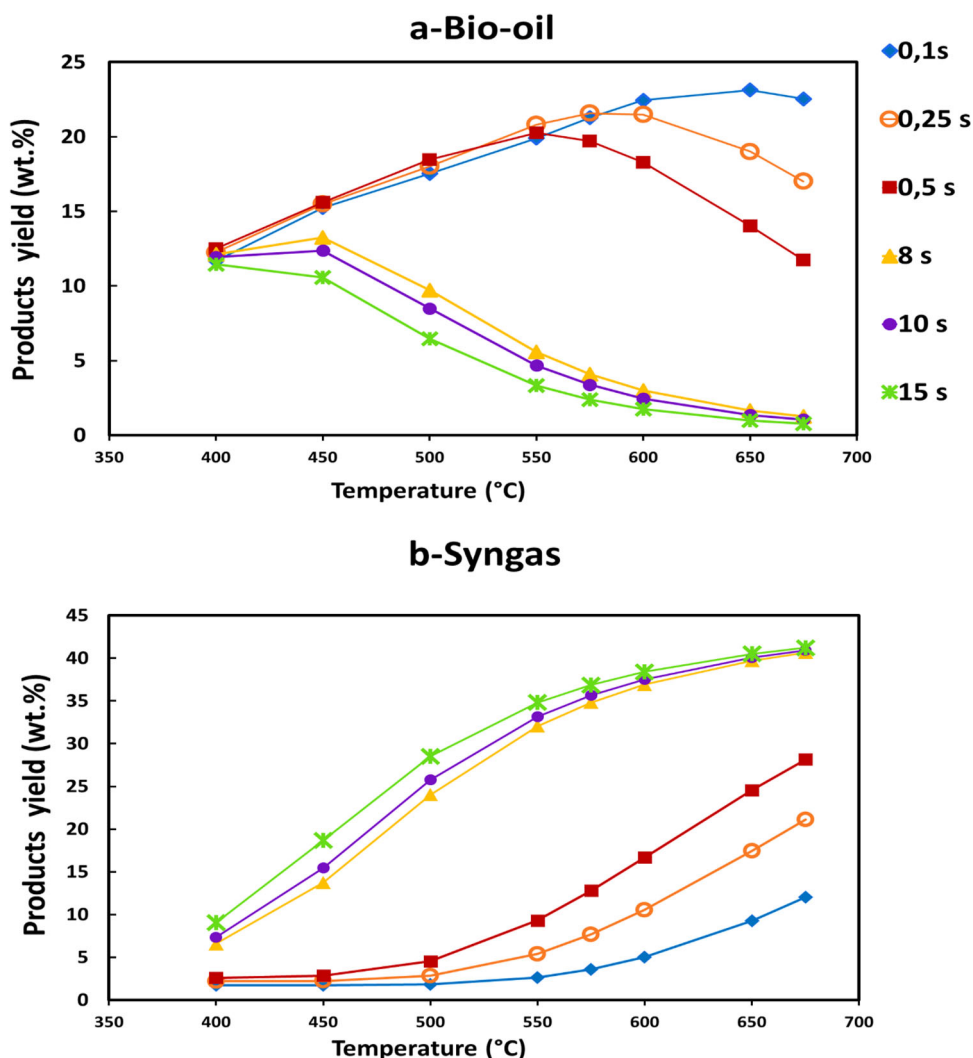
Figure 9a and b shows that as residence time rises from 0.1s to 15s, bio-oil yield decreases to a minimum value which it reaches the maximum yield of 23.11% in 0.1s and

650 °C. In addition, gas yield was observed a slowly increase from 28% to 41% with the increase of residence time at elevated temperatures. The comparison between all the results presented above indicate that the highest bio-oil yields of 23.11% and 21.55% should be attained at a pyrolysis temperature of 650 °C and 575 °C at low residence times of 0.1 and 0.25s, respectively. The optimal gas yield is reached at elevated temperatures of 675 °C and high residence times (10–15 s).

Bridgwater et al. stated that thermal processes provide multi-complex products in a short reaction time, which is known to affect the yield of the pyrolysis products [89]. In conjunction with this, a competitive impact between volatile and solid residence times exists. As the solid residence time increases, the devolatilization increases. In contrast, at high residence times of volatiles, reactions of decomposition that decrease bio-oil are favored. Pattiya also demonstrated that at high temperatures or short vapor residence times, the probability of secondary steam cracking is less than in the cycles with long vapor residence times, which leads to the higher molecular weights of products [103]. The impact of residence time on the product performance during pyrolysis has been demonstrated to be relevant previously in studies [104]. Generally, it is acknowledged that shorter residence times are adequate for the generation of liquids through pyrolysis. Residence times of a few seconds

Table 4. Overview of the optimum operating conditions and yields reported in the recent literature for the production of biofuels by pyrolysis.

Biomass source	Optimum processing conditions		Yields (wt.%)			Type of study	References
	Pyrolysis temperature (°C)	Time of retention s/min	bio char	gas	Bio-oil		
EFB	500	2 s	27.19	42.83	29.98	Experimental study	[90]
wood particles	800	–	5	83	12	Experimental study	[91]
hazelnut cupula	600	–	25	22	51.45	Experimental study	[92]
Olive husk	450	30 min	9.1	32.9	54	Experimental study	[81]
pine wood	475	–	14	22	64	Experimental study	[93]
poplar aspen	500	–	11	14.0	58.9	Experimental study	[94]
wheat straw	500	–	22	19	37	Experimental study	[95]
corn stover	500	–	42	14	27	Experimental study	[77]
wheat straw	525	2 s	25.9	19.4	56.2	Experimental study	[96]
Rapeseed cake	550	–	23	23.8	35.7	Experimental study	[97]
Pine	450	–	15.3	52.0	27.3	Experimental study	[98]
EFB	500	1.1 s	24.5	22	34.7	Experimental study	[73]
washed fb	500	1.1 s	10.7	14.7	61	Experimental study	[73]
Dried olive husk	450	–	–	–	47.35	Experimental study	[99]
Olive pomace	650–900	72–180 s	–	–	19.4 - 30	Experimental study	[52]
olive mill wastes	600	–	20	60	20	Experimental study	[100]
rice husk	617.8	0.25 s	23.81	38.15	38.04	Simulation study by super pro designer	[56]
olive stone	575	0.25 s	42.13	16–17	44.05	Simulation study by super pro designer	[55]
date palm rachis	575	0.25 s	38.08	16–19	46.68	Simulation study by super pro designer	[55]


Figure 9. Effect of residence time on (a) bio-oil yield (b) syngas yield as a function of pyrolysis temperature.

to a few minutes are frequently recommended to obtain optimum yields of bio-oil from pyrolysis [49].

However, at very short residence times, it is doubtful to design a complete thermo-chemical conversion of biomass due to difficulties in heat transfer to the surface of the particles. The residence time for biomass particles

decomposition needs to be longer than the vapor residence time to obtain high biomass yields and conversion.

Thus, the gases generated from biomass pyrolysis are primarily derived from the decomposition of hemicellulose at low temperatures and lignin at elevated temperatures. This is in accordance with the values found for the gas

yields achieved in our study; the production of gas had increased from 1,7% to 41,21% by increasing the temperature from 400 to 675 °C. At longer residence time, the bio-oil generation is lowered, and the production of pyrolytic gas is favored [105]. This would be plausible since at higher temperature and a longer residence time, the secondary cracking of liquid material occurs, lowering the bio-oil yield and in turn raising the gaseous fraction [101].

In accordance with prior investigations, the simulation data in this study indicated a lower bio-oil amount when compared to the other types of biomasses such as eucalyptus and pine. This finding was related to the high moisture content and the catalytic impacts of the inorganic components in the olive pomace ash split, which resulted in the second cracking of the pyrolysis oil [40]. In tandem, olive pomace is also known to have high levels of alkali and alkaline earth metals like Na, K, Ca, and Mg, which exhibit a catalytic effect throughout the pyrolysis, char gasification, and the tar cracking [106]. Fahmi et al. have demonstrated that the increase in ash (alkali metal) content reduces the organic liquid yield and also tends to enhance the char and gas outputs. These findings were evidenced by scrubbing the feedstocks in advance of the pyrolysis tests [107].

In addition, the lignin acts to inhibit the thermal polymerization of levoglucosan that was formed from cellulose and favors the generation of lower molecular weight compounds from the cellulose. On other hand, cellulose inhibits the generation of secondary char from the lignin and favors the formation of certain lignin-derived materials. In this regard, a number of reports have employed mass transfer principles to describe the degradation behavior of wood segments [108,109]. This may also account for the divergence noted between the experimental studies and our simulation results.

Conclusion

Fast pyrolysis of olive pomace waste from three-phase milling process has been modeled using Super pro designer software, and the model has been calibrated and validated using reported experimental results of the fast pyrolysis of wide range of biomasses of diverse characteristics which include (olive husk, Olive wood and olive kernels). The average maximum marginal error found between the results obtained by our model and the published results is 9.1%. The simulation explored the effects of pyrolysis temperature and residence time on product yields in order to estimate the optimum operational conditions of fast pyrolysis in view of maximizing product yields, with an investigated temperature range from 400 to 675 °C, and residence time from 0.1 to 15s.

Optimum conditions to maximize product yields were 650 °C and 0.1 s for maximal bio-oil yield of 23.11%, 675 °C and 15 s for maximal syngas yield of 41%. These results show that optimal conditions to be selected for the operation of fast pyrolysis plants may vary depending on targeted product yields. Furthermore, the results show that olive pomace may be a suitable substrate for pyrolysis, and that the important aspect to consider in order to achieve high efficiencies would be to adjust operating conditions according to the targeted product, being either bio-oil and syngas. In the future, similar simulations may be useful

tools for planning and feasibility studies of pilot-scale pyrolysis units, in view of targeting maximal product yields targeted towards specific applications, and in particular to adjust the targeted products and operating conditions according to the characteristics of the available feedstocks. A further step would be the fine-tuning and calibration of the model using experimental results, as well as the inclusion of correcting factors to account for the effect of interactions between biomass components and other sources of deviation. Furthermore, it will be useful to add additional outputs in the model, such as syngas composition (CH₄, CO, CO₂, H₂) and the estimated energy balance of the system.

Author's statement

We confirm that the work outlined in this manuscript has not been previously published in part or whole in any journal or magazine for private or public circulation, that there are no plans to publish it elsewhere, that its publication is agreed to by all the authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was done, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, or in any other version, including electronic form, without the written consent of the copyright holder.

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr. Tobias Thomsen and Dr. Ramadhani Bakari for their valuable assistance in the developing of the SPD model.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

ORCID

Ikhlass. Benamara  <http://orcid.org/0000-0001-9105-2954>

References

- [1] IEA. World Energy Outlook 2000. Paris: International Energy Agency; 2000. Available from: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2000>
- [2] Communication from the Commission, & Communication from the Commission. Energy for the future: renewable sources of energy-White Paper for a Community strategy and action plan 1997, COM (97)599. Available from: <http://aei.pitt.edu/id/eprint/1130>.
- [3] Abdeljaoued E, Brulé M, Tayibi S, et al. Bibliometric analysis of the evolution of biochar research trends and scientific production. *Clean Technol Environ Policy*. 2020;22(10):1967–1997. doi: 10.1007/s10098-020-01969-x.
- [4] Neifar M, Jaouani A, Ayari A, et al. Improving the nutritive value of olive cake by solid state cultivation of the medicinal mushroom *fomes fomentaria*. *Chemosphere*. 2013;91(1):110–114. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.12.015.
- [5] Cruz S, Yousfi K, Oliva J, et al. Heat treatment improves olive oil extraction. *J Am Oil Chem Soc*. 2007;84(11):1063–1068. doi: 10.1007/s11746-007-1145-2.
- [6] Romaniello R, Leone A, Tamborrino A. Specification of a new de-stoner machine: evaluation of machining effects on olive paste's rheology and olive oil yield and quality. *J Sci Food Agric*. 2017;97(1):115–121. doi: 10.1002/jsfa.7694.
- [7] Albuquerque JA, González J, García D, et al. Agrochemical characterisation of "alperujo", a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction.

- Bioresour Technol. 2004;91(2):195–200. doi: [10.1016/S0960-8524\(03\)00177-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00177-9).
- [8] Roig A, Cayuela ML, Sanchez Monedero MA. An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Manag.* 2006;26(9):960–969. doi: [10.1016/j.wasman.2005.07.024](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.024).
- [9] Montemurro F, Convertini G, Ferri D. Mill wastewater and olive pomace compost as amendments for rye-grass. *Agron J.* 2004; 24(8):481–486. doi: [10.1051/agro:2004044](https://doi.org/10.1051/agro:2004044).
- [10] International Olive Oil. The world of olive oil; 2022. Available from: <https://www.internationaloliveoil.org/the-world-of-oliveoil/?lang=fr>.
- [11] Azbar N, Bayram A, Filibeli A, et al. A review of waste management options in olive oil production. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 2004;34(3):209–247. doi: [10.1080/10643380490279932](https://doi.org/10.1080/10643380490279932).
- [12] Tsagaraki E, Lazarides HN, Petrotos KB. Olive mill wastewater treatment. In: Oreopoulou V, Russ W, editors. Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry. Boston (MA): Springer; 2007. p. 133–157. doi: [10.1007/978-0-387-35766-9_8](https://doi.org/10.1007/978-0-387-35766-9_8).
- [13] Ferhat R, Laroui S, Zitouni B, et al. Experimental study of solid waste olive's mill: extraction modes optimization and physico-chemical characterization. *J Nat Prod Plant Resour.* 2014;4:16–23.
- [14] Dorad F, la Sanchez P, Alcazar Ruiz A, et al. Fast pyrolysis as an alternative to the valorization of olive mill wastes. *J Sci Food Agric.* 2021;101(7):2650–2658. doi: [10.1002/jsfa.10856](https://doi.org/10.1002/jsfa.10856).
- [15] Fathy SA, Mahmoud AE, Rashad MM, et al. Improving the nutritive value of olive pomace by solid state fermentation of *Kluyveromyces marxianus* with simultaneous production of gallic acid. *Int J Recycl Org Waste Agric.* 2018;7(2):135–141. doi: [10.1007/s40093-018-0199-5](https://doi.org/10.1007/s40093-018-0199-5).
- [16] Vlyssides AG, Iaconidou K. Olive oil production in Greece. In: EU IMPEL Olive Oil Workshop, Cordoba, Spain; 2003.
- [17] Pagnanelli F, Viggi CC, Toro L. Development of new composite biosorbents from olive pomace wastes. *Appl Surf Sci.* 2010; 256(17):5492–5497. doi: [10.1016/j.apsusc.2009.12.146](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.146).
- [18] Volpe M, D'Anna C, Messineo S, et al. A. Messineo, sustainable production of biocombustibles from pyrolysis of agro-industrial wastes. *Sustainability.* 2014;6(11):7866–7882. doi: [10.3390/su6117866](https://doi.org/10.3390/su6117866).
- [19] Michailides M, Christou G, Akrotas CS, et al. Composting of olive leaves and pomace from a three-phase olive mill plant. *Int Biodeterior Biodegradation.* 2011;65(3):560–564. doi: [10.1016/j.ibiod.2011.02.007](https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.02.007).
- [20] Mennane Z, Tada S, Aki I, et al. Caractérisation physico-chimique et microbiologique des grignons d'olive de 26 huileries traditionnelles de la région de Beni Mellal (Maroc). *Desalination.* 2010;5(19):4–9.
- [21] Bhanu DRC, Sabu KK. Fatty acid composition of the fruits of *syzygium zeylanicum* (L.) DC. VAR. *Zeylanicum*. *Int J Curr Pharm.* 2017;9(5):155–157. doi: [10.22159/ijcpr.2017v9i5.22161](https://doi.org/10.22159/ijcpr.2017v9i5.22161).
- [22] Göğüş F, Maskan M. Air drying characteristics of solid waste (pomace) of olive oil processing. *J Food Eng.* 2006;72(4):378–382. doi: [10.1016/j.jfoodeng.2004.12.018](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.12.018).
- [23] Haagensen F, Skiadas IV, Gavala HN, et al. Pre-treatment and ethanol fermentation potential of olive pulp at different dry matter concentrations. *Biomass Bioenergy.* 2009;33(11):1643–1651. doi: [10.1016/j.biombioe.2009.08.006](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.08.006).
- [24] Fernandes MC, Torrado I, Carvalheiro F, et al. Duarte bioethanol production from extracted olive pomace: dilute acid hydrolysis. *Bioethanol.* 2016;2(1):103–111. doi: [10.1515/bioeth-2016-0007](https://doi.org/10.1515/bioeth-2016-0007).
- [25] Che F, Sarantopoulos I, Tsoutsos T, et al. Exploring a promising feedstock for biodiesel production in mediterranean countries: a study on free fatty acid esterification of olive pomace oil. *Biomass Bioenergy.* 2012;36:427–431. doi: [10.1016/j.biombioe.2011.10.005](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.10.005).
- [26] Rajaeifar MA, Akram A, Ghobadian B, et al. Environmental impact assessment of olive pomace oil biodiesel production and consumption: a comparative lifecycle assessment. *Energy J.* 2016;106:87–102. doi: [10.1016/j.energy.2016.03.010](https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.010).
- [27] Sert M, Gökaya DS, Cengiz N, et al. Hydrogen production from olive-pomace by catalytic hydrothermal gasification. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2018;83:90–98. doi: [10.1016/j.jtice.2017.11.026](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.11.026).
- [28] Serrano A, Feroso FG, Alonso-Fariñas B, et al. Performance evaluation of mesophilic semi-continuous anaerobic digestion of hightemperature thermally pre-treated olive mill solid waste. *J Waste Manag.* 2019;87:250–257. doi: [10.1016/j.wasman.2019.02.003](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.003).
- [29] Borja R, Rincón R, De la Lama D. Performance evaluation and substrate removal kinetics in the semi-continuous anaerobic digestion of thermally pretreated two-phase olivepomace or "alperujo". *Process Saf Environ Prot.* 2017;105:288–296. doi: [10.1016/j.psep.2016.11.014](https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.014).
- [30] Gomes FP, Silva NH, Trovatti E, et al. Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter sacchari* using dry olive mill residue. *Biomass Bioenergy.* 2013;55:205–211. doi: [10.1016/j.biombioe.2013.02.004](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.004).
- [31] Leite P, Salgado JM, Venâncio A, et al. Ultrasounds pretreatment of olive pomace to improve xylanase and cellulase production by solid-state fermentation. *Bioresour Technol.* 2016; 214:737–746. doi: [10.1016/j.biortech.2016.05.028](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.028).
- [32] Arvanitoyannis IS, Kassaveti A. Current and potential uses of composted olive oil waste. *Int J Food Sci Tech.* 2007;42(3): 281–295. doi: [10.1111/j.1365-2621.2006.01211.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01211.x).
- [33] Petrov N, Budinova T, Razvigorova M, et al. Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents. *Biomass Bioenergy.* 2008;32(12):1303–1310. doi: [10.1016/j.biombioe.2008.03.009](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.03.009).
- [34] Pagnanelli F, Mainelli S, Vegliò F, et al. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chem Eng Sci.* 2003;58(20):4709–4717. doi: [10.1016/j.ces.2003.08.001](https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.08.001).
- [35] Lammi S, Barakat A, Mayer-Laigle C, et al. Dry fractionation of olive pomace as a sustainable process to produce fillers for biocomposites. *Powder Technol.* 2018;326:44–53. doi: [10.1016/j.powtec.2017.11.060](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.11.060).
- [36] Kaya N, Atagur M, Akyuz O, et al. Fabrication and characterization of olive pomace filled PP. *Compos B: Eng.* 2018;150:277–283. doi: [10.1016/j.compositesb.2017.08.017](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.08.017).
- [37] Troger N, Richter N, Ralph S. Effect of feedstock composition on product yields and energy recovery rates of fast pyrolysis products from different straw types. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2013;100:158–165. doi: [10.1016/j.jaap.2012.12.012](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.012).
- [38] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy.* 2012;38:68–94. doi: [10.1016/j.biombioe.2011.01.048](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048).
- [39] McKendry P. Energy production from biomass: (part 2): conversion technologies. *Bioresour Technol.* 2002;83(1):47–54. doi: [10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5).
- [40] Bridgwater AV, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Org Geochem.* 1999;30(12):1479–1493. doi: [10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5).
- [41] Vispute TP, Zhang H, Sanna A, et al. Renewable chemical commodity feedstocks from integrated catalytic processing of pyrolysis oils. *Science.* 2010;330(6008):1222–1227. doi: [10.1126/science.1194218](https://doi.org/10.1126/science.1194218).
- [42] Mutlu Ü. Pyrolysis of different biomass samples and characterisation of the products [master of science thesis]. Eskişehir: Anadolu University; 2012.
- [43] Qureshi KM, Lup AK, Khan S, et al. A technical review on semi-continuous and continuous pyrolysis process of biomass to bio-oil. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2018;131:52–75. doi: [10.1016/j.jaap.2018.02.010](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.02.010).
- [44] Mamleev V, Bourbigot S, Le Bras M, et al. The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis: interdependence of the steps. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2009;84(1):1–17. doi: [10.1016/j.jaap.2008.10.014](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.10.014).
- [45] Chen X, Zhang H, Song Y, et al. Prediction of product distribution and bio-oil heating value of biomass fast pyrolysis. *Chem Eng Process: Process Intensif.* 2018;130:36–42. doi: [10.1016/j.cep.2018.05.018](https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.05.018).
- [46] Kostas ET, Jiménez DG, Shepherd BJ, et al. Microwavepyrolysis of olive pomace for bio-oil and bio-char production. *Chem Eng.* 2020;387:123404. doi: [10.1016/j.cej.2019.123404](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123404).
- [47] Ghouma I, Jeguirim M, Guizani C, et al. Pyrolysis of olive pomace: degradation kinetics, gaseous analysis and char

- characterization. *Waste Biomass Valor.* 2017;8(5):1689–1697. doi: [10.1007/s12649-017-9919-8](https://doi.org/10.1007/s12649-017-9919-8).
- [48] Mabrouki J, Abbassi MA, Guedri K, et al. Simulation of biofuel production via fast pyrolysis of palm oil residues. *J Fuels.* 2015;159:819–827. doi: [10.1016/j.fuel.2015.07.043](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.043).
- [49] Mabrouki J, Guedri K, Abbassi MA, et al. Simulation of the fast pyrolysis of tunisian biomass feedstocks for bio-fuel production. *Comptes Rendus Chim.* 2016;19(4):466–474. doi: [10.1016/j.crci.2015.09.020](https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.09.020).
- [50] Bakari R, Kivevele T, Huang X, et al. Simulation and optimisation of the pyrolysis of ricehusk: Preliminary assessment for gasification applications. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2020;150:104891. doi: [10.1016/j.jaap.2020.104891](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104891).
- [51] Luo Z, Wang S, Cen K. A model of wood flash pyrolysis in fluidized bed reactor. *Renew Energy.* 2005;30(3):377–392. doi: [10.1016/j.renene.2004.03.019](https://doi.org/10.1016/j.renene.2004.03.019).
- [52] Jauhiainen J, Conesa JA, Font R, et al. Kinetics of the pyrolysis and combustion of olive oil solid waste. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2004;72(1):9–15. doi: [10.1016/j.jaap.2004.01.003](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.01.003).
- [53] Zabaniotou A, Damartzis T. Modelling the intra-particle transport phenomena and chemical reactions of olive kernel fast pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2007;80(1):187–194. doi: [10.1016/j.jaap.2007.02.004](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.02.004).
- [54] Khan MSA, Grioui N, Halouani K, et al. Aspen plus modelling simulation and techno-economic study of catalytic and non-catalytic fast pyrolysis of olive mill wastewater sludge in a fluidized bed reactor. *Int J Energy Environ Econ.* 2019;27(3):155–186.
- [55] Khan MSA. Modeling of a pilot installation for the recovery of residual sludge from olive oil extraction, for the production of biofuel by catalytic pyrolysis, integrating a sorption machine driven by solar energy and/or waste heat recovered from pyrolysis gas [doctoral dissertation]. Lorraine: Université de Lorraine; 2022.
- [56] Khan MSA, Benelmir R, Donnot A. Thermodynamic analysis of pyrolysis of olive mill waste water sludge in fluidized bed reactor. In: 5th International Conference on Renewable Energies for Developing Countries (REDEC), IEEE; 2020. doi: [10.1109/REDEC49234.2020.9163830](https://doi.org/10.1109/REDEC49234.2020.9163830).
- [57] Asimakidou T, Chrissafis K. Thermal behavior and pyrolysis kinetics of olive stone residue. *J Therm Anal Calorim.* 2021–10. doi: [10.1007/s10973-021-11163-w](https://doi.org/10.1007/s10973-021-11163-w).
- [58] Onarheim K, Solantausta Y, Lehto J. Process simulation development of fast pyrolysis of wood using aspen plus. *Energy Fuels.* 2015;29(1):205–217. doi: [10.1021/ef502023y](https://doi.org/10.1021/ef502023y).
- [59] Liu R, Liu G, Yousaf B, et al. Novel investigation of pyrolysis mechanisms and kinetics for functional groups in biomass matrix. *Renew Sustain Energy Rev.* 2022;153:111761. doi: [10.1016/j.rser.2021.111761](https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111761).
- [60] Zhong D, Zeng K, Li J, et al. Characteristics and evolution of heavy components in bio-oil from the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Renew Sustain Energy Rev.* 2022;157:111989. doi: [10.1016/j.rser.2021.111989](https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111989).
- [61] Grønli MG, Melaen MC. Mathematical model for wood pyrolysis - comparison of experimental measurements with model predictions. *Energy Fuels.* 2000;14(4):791–800. doi: [10.1021/ef990176q](https://doi.org/10.1021/ef990176q).
- [62] Yu X, Hassan M, Ocone R, et al. A CFD study of biomass pyrolysis in a downer reactor equipped with a novel gas-solid separator-II thermochemical performance and products. *Fuel Process Technol.* 2015;133:51–63. doi: [10.1016/j.fuproc.2015.01.002](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.002).
- [63] Boateng AA, Mtui PL. CFD modeling of space-time evolution of fast pyrolysis products in a bench-scale fluidized-bed reactor. *Appl Therm Eng.* 2012;33-34(34):190–198. doi: [10.1016/j.applthermaleng.2011.09.034](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.09.034).
- [64] Soria J, Zeng K, Asensio D, et al. Comprehensive CFD modeling of solar fast pyrolysis of beech wood pellets, fuel. *Process Technol.* 2017;158:226–237. doi: [10.1016/j.fuproc.2017.01.006](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.01.006).
- [65] Qureshi N, Saha BC, Cotta MA, et al. An economic evaluation of biological conversion of wheat straw to butanol: a biofuel, energy. *Convers Manag.* 2013;65:456–462. doi: [10.1016/j.enconman.2012.09.015](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.09.015).
- [66] Kwiatkowski JR, McAloon AJ, Taylor F, et al. Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process. *Ind Crops Prod.* 2006;23(3):288–296. doi: [10.1016/j.indcrop.2005.08.004](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.08.004).
- [67] Giwa A, Yusuf A, Ajumobi O, et al. Pyrolysis of date palm waste to biochar using concentrated solar thermal energy: Economic and sustainability implications. *Waste Manag.* 2019;93:14–22. doi: [10.1016/j.wasman.2019.05.022](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.022).
- [68] Varhegyi G, Antal MJ, Jakab E, et al. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis.* 1997;42(1):73–87. doi: [10.1016/S0165-2370\(96\)00971-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(96)00971-0).
- [69] Orfao JJM, Antunes FJA, Figueiredo JL. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model. *Fuel.* 1999;78(3):349–358. doi: [10.1016/S0016-2361\(98\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00156-2).
- [70] Thomsen T, Haugaard-Nielsen H, Bruun E, Ahrenfeldt J. The potential of pyrolysis technology in climate change mitigation—influence of process design and—parameters, simulated in SuperPro designer software. Technical University of Denmark; 2011.
- [71] Diebold JP. A unified, global model for the pyrolysis of cellulose. *Biomass Bioenergy.* 1994;7(1–6):75–85. doi: [10.1016/0961-9534\(94\)00039-V](https://doi.org/10.1016/0961-9534(94)00039-V).
- [72] Miller RS, Bellan J. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics. *Combust Sci Technol.* 1997;126(1–6):97–137. doi: [10.1080/00102209708935670](https://doi.org/10.1080/00102209708935670).
- [73] Vlyssides AG, Loizides M, Karlis PK. Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *J Clean Prod.* 2004;12(6):603–611. doi: [10.1016/S0959-6526\(03\)00078-7](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(03)00078-7).
- [74] Xinyun W, Xinjun W, Mingqiang C, et al. Kinetic model of biomass pyrolysis based on three-component independent parallel first-order reactions. *C J Process Eng.* 2012;12(6):1020–1024.
- [75] Ranzi E, Cuoci A, Faravelli T, et al. Chemical kinetics of biomass pyrolysis. *Energy Fuels.* 2008;22(6):4292–4300. doi: [10.1021/ef800551t](https://doi.org/10.1021/ef800551t).
- [76] Wang G, Li A. Thermal decomposition and kinetics of mixtures of polylactic acid and biomass during copyrolysis. *Chin J Chem Eng.* 2008;16(6):929–933. doi: [10.1016/S1004-9541\(09\)60018-5](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60018-5).
- [77] Hornung A. Intermediate pyrolysis of biomass. In: *Biomass combustion science, technology and engineering*. Martin Woodhead Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing; 2013. p. 172–186. doi: [10.1533/9780857097439.2.172](https://doi.org/10.1533/9780857097439.2.172).
- [78] Dinc G, Yel E. Self-catalyzing pyrolysis of olive pomace. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2018;134:641–646. doi: [10.1016/j.jaap.2018.08.018](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.018).
- [79] Zabaniotou AA, Kalogiannis G, Kappas E, et al. Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics. *Biomass Bioenergy.* 2000;18(5):411–420. doi: [10.1016/S0961-9534\(00\)00002-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00002-7).
- [80] Gharbi A, Hassen RB, Boufi S. Composite materials from unsaturated polyester resin and olive nuts residue: the effect of silane treatment. *Ind Crops Prod.* 2014;62:491–498. doi: [10.1016/j.indcrop.2014.09.012](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.012).
- [81] Hosoya T, Kawamoto H, Saka S. Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2007;80(1):118–125. doi: [10.1016/j.jaap.2007.01.006](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.006).
- [82] Lajili M, Guizani C, Sanz FE, et al. Fast pyrolysis and steam gasification of pellets prepared from olive oil mill residues. *Energy.* 2018;150:61–68. doi: [10.1016/j.energy.2018.02.135](https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.135).
- [83] Acikgoz C, Onay O, Kockar OM. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2004;71(2):417–429. doi: [10.1016/S0165-2370\(03\)00124-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00124-4).
- [84] Bok JP, Choi HS, Choi YS, et al. Fast pyrolysis of coffee grounds: characteristics of product yields and biocrude oil quality. *Energy J.* 2012;47(1):17–24. doi: [10.1016/j.energy.2012.06.003](https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.06.003).
- [85] Bedmutha R, Booker CJ, Ferrante L, et al. Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2011;90(2):224–231. doi: [10.1016/j.jaap.2010.12.011](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.12.011).
- [86] Kelkar S, Saffron CM, Chai L, et al. Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. *Fuel Process Technol.* 2015;137:170–178. doi: [10.1016/j.fuproc.2015.04.006](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.006).

- [87] Piskorz J, Majerski P, Radlein D, et al. Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse. *J Anal Appl Pyrolysis*. 1998;46(1):15–29. doi: [10.1016/S01652370\(98\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S01652370(98)00067-9).
- [88] Perez MG, Wang XS, Shen J, et al. Fast pyrolysis of oil mallee woody biomass: effect of temperature on the yield and quality of pyrolysis products. *Ind Eng Chem Res*. 2008;47(6):1846–1854. doi: [10.1021/ie071497p](https://doi.org/10.1021/ie071497p).
- [89] Bridgwater AV. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *J Anal Appl Pyrolysis*. 1999;51(1–2):3–22. doi: [10.1016/S0165-2370\(99\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00005-4).
- [90] Ogunsina B, Ojolo S, Ohunakin O, et al. Potentials for generating alternative fuels from empty palm fruit bunches by pyrolysis. *Proc ICCEM*. 2012;1:185–190.
- [91] Papadakis K, Gu S, Bridgwater AV. CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactors. Part B: heat, momentum and mass transport in bubbling fluidised beds. *Chem Eng Sci*. 2009;64(5):1036–1045. doi: [10.1016/j.ces.2008.11.007](https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.11.007).
- [92] Abdullah N, Gerhauser H, Bridgwater A. Bio-oil from fast pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. *J. Phys. Sci*. 2007;1(1):57–74.
- [93] Petrides DP, Sapidou E, Calandranis J. Computer-aided process analysis and economic evaluation for biosynthetic human insulin production – a case study. *Biotechnol Bioeng*. 1995;48(5):529–541. doi: [10.1002/bit.260480516](https://doi.org/10.1002/bit.260480516).
- [94] Qureshi N, Saha BC, Cotta M, et al. An economic evaluation of biological conversion of wheat straw to butanol: a biofuel. *Energy Convers. Manag*. 2013;65:456–462. doi: [10.1016/j.enconman.2012.09.015](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.09.015).
- [95] Teghammar A, Forgács G, Horváth I, et al. Technoeconomic study of NMMO pretreatment and biogas production from Forest residues. *Appl Energy*. 2014;116:125–133. doi: [10.1016/j.apenergy.2013.11.053](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.053).
- [96] Ward J, Rasul M, Bhuiya M. Energy recovery from biomass by fast pyrolysis, 10th International Conf Mech Eng, ICME, Proc Eng. *Procedia Eng*. 2014;90:669–674. doi: [10.1016/j.proeng.2014.11.791](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.791).
- [97] Smets K, Roukaerts A, Czech J, et al. Slow catalytic pyrolysis of rapeseed cake: product yield and characterization of the pyrolysis liquid. *Biomass Bioenergy*. 2013;57:180–190. doi: [10.1016/j.biombioe.2013.07.001](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.07.001).
- [98] Aho A, Kumar N, Eränen K, et al. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: influence of the zeolite structure. *Fuel*. 2008;87(12):2493–2501. doi: [10.1016/j.fuel.2008.02.015](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.015).
- [99] Christoforou E, Fokaides P, Banks S, et al. Comparative study on catalytic and non-catalytic pyrolysis of olive mill solid wastes. *Waste Biomass Valor*. 2018;9(2):301–313. doi: [10.1007/s12649-016-9809-5](https://doi.org/10.1007/s12649-016-9809-5).
- [100] Aissaoui MH, Trabelsi ABH, Abidi S, et al. Sustainable biofuels and biochar production from olive mill wastes via co-pyrolysis process. *Biomass Conv Bioref*. 2023;13(10):8877–8890. doi: [10.1007/s13399-021-01735-z](https://doi.org/10.1007/s13399-021-01735-z).
- [101] Mettler MS, Vlachos DG, Dauenhauer PJ. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. *Energy Environ Sci*. 2012;5(7):7797–7809. doi: [10.1039/c2ee21679e](https://doi.org/10.1039/c2ee21679e).
- [102] Bridgwater AV, Diebold S, Meier J, et al. Fast pyrolysis of biomass: a handbook. Newbury: CPL Press; 1999.
- [103] Pattiya A. Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidisedbed reactor. *Bioresour Technol*. 2011;102(2):1959–1967. doi: [10.1016/j.biortech.2010.08.117](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.117).
- [104] Akhtar J, Amin NAS. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renew Sustain Energy Rev*. 2011;15(3):1615–1624. doi: [10.1016/j.rser.2010.11.054](https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.054).
- [105] Vieira FR, Romero Luna CM, Glaf A, et al. Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk. *Biomass Bioenergy*. 2020;132:105412. doi: [10.1016/j.biombioe.2019.105412](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105412).
- [106] Boot-Handford ME, Virmond E, Florin NH, et al. Simple pyrolysis experiments for the preliminary assessment of biomass feedstocks and low-cost tar cracking catalysts for downdraft gasification applications. *Biomass Bioenergy*. 2018;108:398–414. doi: [10.1016/j.biombioe.2017.10.048](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.10.048).
- [107] Fahmi R, Bridgwater A, Donnison I, et al. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel*. 2008;87(7):1230–1240. doi: [10.1016/j.fuel.2007.07.026](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.07.026).
- [108] Milosavljevic I, Oja V, Suuberg OM. Thermal effects in cellulose pyrolysis: relationship to char formation processes. *Ind Eng Chem Res*. 1996;35(3):653–662. doi: [10.1021/ie950438l](https://doi.org/10.1021/ie950438l).
- [109] Mok WSL, Antal JM, Szabó P, et al. Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor. *Ind Eng Chem Res*. 1992;31(4):1162–1166. doi: [10.1021/ie00004a027](https://doi.org/10.1021/ie00004a027).

Résumé :

Aujourd'hui, l'environnement est confronté à des menaces émanant de divers secteurs industriels, notamment les déchets des industries Agroalimentaires, telles que l'industrie oléicole, engendrent d'importantes quantités de déchets dangereux, notamment les grignons d'olive. En Algérie, les huileries jouent un rôle prédominant dans la production de ces déchets, Avec une génération de presque 60280 tonnes/an de grignons d'olive par an. Ces grignons suscitent des inquiétudes majeures en raison de leur impact persistant sur la dégradation de l'environnement. Cette étude est concentrée sur la modélisation et la simulation du processus de pyrolyse des grignons d'olive en bio-carburants. Le modèle a été calibré et validé à l'aide des résultats expérimentaux rapportés de la pyrolyse rapide d'une large gamme de biomasses aux caractéristiques diverses, dont (la coque d'olive, le bois d'olivier et les noyaux d'olive). La simulation a exploré les effets de la température de pyrolyse et du temps de séjour sur les rendements en produits afin d'estimer les conditions opérationnelles optimales de la pyrolyse rapide en vue de maximiser les rendements en produits, les résultats de simulation ont été validés par l'expérimentation. Les expériences de pyrolyse ont été menées dans un environnement inerte en utilisant un réacteur discontinu, Après la réaction de pyrolyse des grignons d'olive, une fraction solide considérable « bio-charbon » est récupérée (environ 67 %) à 300°C, une fraction gazeuse moyenne (environ 58 %) est produite à une température de 600°C, le rendement optimal en bio-huile (environ 34 %) est obtenu à 500°C. Ces résultats montrent que les conditions optimales à sélectionner pour le fonctionnement des installations de pyrolyse peuvent varier en fonction des rendements en produits visés. La caractérisation de produits de pyrolyse (bio-charbon) permet de prévoir l'utilisation adéquate de bio-charbon de pyrolyse dans diverses applications industrielles. En outre, l'adsorption du bleu de méthylène et de métaux lourds par le bio charbon de pyrolyse démontre une efficacité significative en tant que méthode de dépollution. Le bio charbon, en tant que matériau adsorbant, offre des propriétés favorables pour la capture des colorants, avec une capacité élevée d'adsorption et une surface spécifique importante. En conclusion, les données issues de la présente étude montrent que les grignons d'olive peuvent être un substrat approprié pour la pyrolyse, et que l'aspect important à considérer pour atteindre des rendements élevés serait d'ajuster les conditions de fonctionnement en fonction du produit ciblé.

Mots clés : pyrolyse, grignons d'olive, modélisation, expérimentation, bio-charbon.

Abstract:

Today, the environment is faced with threats from a variety of industrial sectors, particularly waste from food processing industries such as the olive industry, which generates large quantities of hazardous waste, notably olive pomace. In Algeria, oil mills play a predominant role in the production of this waste, generating almost 60280 tonnes/year of olive pomace. Olive pomace is a major concern due to its persistent impact on environmental degradation. This study focuses on the modeling and simulation of the pyrolysis process of olive pomace into biofuels. The model was calibrated and validated using reported experimental results from the fast pyrolysis of a wide range of biomasses with diverse characteristics, including (olive shell, olive wood and olive pits). Simulation explored the effects of pyrolysis temperature and residence time on product yields, in order to estimate the optimal operating conditions for fast pyrolysis to maximize product yields. Simulation results were validated by experimentation. The pyrolysis experiments were carried out in an inert environment using a batch reactor. After the olive pomace pyrolysis reaction, a considerable solid "bio-carbon" fraction is recovered (approx. 67%) at 300°C, a medium gas fraction (approx. 58%) is produced at a temperature of 600°C, and the optimum bio-oil yield (approx. 34%) is obtained at 500°C. These results show that the optimum conditions to be selected for the operation of pyrolysis plants can vary according to the targeted product yields. The characterization of pyrolysis products (biochar) makes it possible to predict the appropriate use of pyrolysis biochar in various industrial applications. In addition, the adsorption of methylene blue and heavy metals by pyrolysis biochar demonstrates significant effectiveness as a pollution control method. As an adsorbent material, biochar offers favorable properties for dye capture, with high adsorption capacity and high specific surface area. In conclusion, the data from the present study show that olive pomace can be a suitable substrate for pyrolysis, and that the important aspect to consider to achieve high yields would be to adjust the operating conditions according to the target product.

Key words: pyrolysis, olive pomace, modelling, experimentation, bio-char.

ملخص :

تواجه البيئة اليوم تهديدات ناجمة عن مختلف القطاعات الصناعية، ولا سيما النفايات الناتجة عن الصناعات الغذائية، مثل صناعة زيت الزيتون، التي تولد كميات كبيرة من النفايات الخطرة، ولا سيما ثقل الزيتون. في الجزائر، تلعب معاصر الزيت دورا رئيسيا في إنتاج هذه النفايات، حيث يبلغ إنتاجها حوالي 60.280 طن سنويا. تسبب هذه الثقل قلقا كبيرا بسبب تأثيرها المستمر على التدهور البيئي. تركز هذه الدراسة على نمذجة ومحاكاة عملية الانحلال الحراري لثقل الزيتون إلى وقود حيوي. تمت معايرة النموذج والتحقق من صحته باستخدام النتائج التجريبية المنشورة سابقا حول الانحلال الحراري لمجموعة واسعة من الكتل الحيوية ذات الخصائص المتنوعة، بما في ذلك (قشر الزيتون وخشب الزيتون ونوى الزيتون). من خلال المحاكاة تمكنا من دراسة تأثيرات درجة حرارة الانحلال الحراري و الزمن المحدد لحدوث الانحلال الحراري على إنتاجية المنتج النهائي، وكذا تقدير الظروف التشغيلية المثلى للانحلال الحراري لتحقيق أقصى قدر من إنتاجية المنتج، لقد تم التحقق من صحة نتائج المحاكاة عن طريق التجربة.

تم إجراء تجارب الانحلال الحراري في بيئة خالية من الأكسجين، وبعد تفاعل الانحلال الحراري لثقل الزيتون، تحصلنا على مجموعة من النتائج ملخصة فيما يلي: إنتاج جزء صلب كبير من "الفحم الحيوي" (حوالي 67٪) عند 300 درجة مئوية، وجزء متوسط من الغاز (يتم إنتاج حوالي 58٪ عند درجة حرارة 600 درجة مئوية)، ويتم الحصول على العائد الأمثل للزيت الحيوي (حوالي 34٪) عند درجة حرارة 500 درجة مئوية. تظهر هذه النتائج أن الشروط المثلى التي يتم اختيارها لتشغيل منشآت الانحلال الحراري يمكن أن تختلف اعتمادًا على إنتاجية المنتجات المستهدفة.

إن توصيف منتجات الانحلال الحراري (الفحم الحيوي) يجعل من الممكن التنبؤ باستخدام الفحم الحيوي للانحلال الحراري في التطبيقات الصناعية المختلفة. علاوة على ذلك، فإن امتصاص أزرق الميثيلين والمعادن الثقيلة بواسطة الفحم الحيوي يوضح الفعالية الكبيرة له في القدرة على الامتصاص. يوفر الفحم الحيوي، باعتباره مادة ماصة، خصائص مناسبة لالتقاط الأصباغ، مع قدرة امتصاص عالية ومساحة سطحية كبيرة محددة.

في الختام، تظهر بيانات الدراسة الحالية أن ثقل الزيتون يمكن أن يكون ركيزة مناسبة للتحلل الحراري، وأن الجانب المهم الذي يجب مراعاته لتحقيق عوائد عالية هو ضبط شروط عملية الانحلال الحراري وفقًا للمنتج المستهدف.

الكلمات المفتاحية: الانحلال الحراري، ثقل الزيتون، النمذجة، التجريب، الفحم الحيوي