

Modélisation thermique de la pyrolyse des boues des eaux usées issues des moulins à huile d'olive pour la production de bio-huiles.

Thermal modelling of olive mill waste water sludge for production of bio oil.

Muhammad Shoaib Ahmed KHAN*, André DONNOT, Riad BENELMIR

LERMAB, Faculté des Sciences & Technologies, Université de Lorraine, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France

*(auteur correspondant : muhammad-shoaib-ahme.khan@univ-lorraine.fr)

Résumé – L'extraction de l'huile d'olive génère d'énormes quantités de déchets qui ont des impacts négatifs sur les milieux terrestres et aquatiques. Les boues d'eaux usées des moulins à huile (OMWWS) sont l'un des principaux polluants de l'industrie de l'huile d'olive. La pyrolyse est l'une des technologies de conversion thermo-chimique les plus importantes disponibles aujourd'hui. La pyrolyse des OMWWS a lieu à 450°C et les produits sont progressivement refroidis dans deux condenseurs. L'analyse énergétique et exergetique du procédé montre qu'il existe un potentiel de récupération de la chaleur résiduelle du procédé.

Mots-clés : Exergie ; Pyrolyse ; ASPEN Plus ; Réacteur à lit fluidisé ; biomasse

Abstract – Extraction of olive oil generates huge quantities of wastes which have negative impacts on land and water environments. Olive mill waste water sludge (OMWWS) is one of the major pollutants in olive oil industry. Pyrolysis is one of the most prominent thermo-chemical conversion technologies available today. Pyrolysis of OMWWS takes place at 450°C and the products are gradually cooled in two condensers. Energy and exergy analysis of process shows that there is a potential of waste heat recovery from the process.

Keywords: Exergy ; Pyrolysis ; Aspen Plus ; Fluidized reactor ; Biomass

Nomenclature

E_x	Exergie	LHV	Pouvoir Calorifique Inférieur
E_x^{Ph}	Exergie physique	OMWWS	Olive mill waste water sludge
E_x^{Ch}	Exergie chimique	s	Entropie à température T
FC	Carbone fixe	s_o	Entropie à température T_o
h	Enthalpie à température T	T	Température, °C
h_o	Enthalpie à température T_o	T_o	température référence, °C
PCS	Pouvoir calorifique supérieur MJ/kg	VM	Matière volatile

1. Introduction

Les combustibles fossiles restent la principale source d'énergie rentable et fiable qui assure actuellement des produits énergétiques de qualité. Les statistiques de la dernière décennie montrent que plus de 25 % de l'énergie mondiale utilisée dans les transports proviennent principalement du diesel et de l'essence [1] [2]. Malgré les nombreux avantages socio-économiques des combustibles fossiles en tant que ressources énergétiques, ils engendrent des problèmes environnementaux mondiaux [3]. Pour s'attaquer à ce problème émergent, la

recherche d'une énergie produite à partir de ressources neutres en carbone se développe depuis les deux dernières décennies. Entre autres techniques, la pyrolyse rapide reste le procédé le plus utilisé pour convertir la biomasse en combustibles liquides [4] [5]. Selon les conditions d'exploitation, la pyrolyse peut être classée en trois catégories : lente, rapide et flash. La voie la plus prometteuse pour la production de bio-huile est la pyrolyse rapide. Les paramètres de fonctionnement comprennent la température du réacteur, le temps de séjour des gaz et des solides, la vitesse de chauffage et la taille des particules de biomasse [6] [7]. Le type de biomasse détermine la composition et donc l'utilisation de la bio-huile [8]. De nombreux chercheurs ont développé des modèles de simulation utilisant ASPEN Plus pour différentes biomasses afin de déterminer le rendement maximal en bio-huile [9]. La production de bio-huile par pyrolyse rapide a fait l'objet d'une attention particulière pour les raisons suivantes [10] [11].

- La bio-huile est une source d'énergie adaptée à la production d'électricité à partir de biomasse.
- Elle peut être facilement stockée et transportée.
- Elle a un PCS plus élevée que les produits de la gazéification.
- Elle peut remplacer le carburant conventionnel dans les moteurs.

Jusqu'à présent, la modélisation/simulation avec Aspen Plus a été utilisée pour maximiser le rendement des produits pour les procédés de pyrolyse et de gazéification, mais il n'y a eu aucune tentative de récupérer la chaleur des produits à haute température dans la pyrolyse rapide [12] [13].

Le but de la présente modélisation du procédé de pyrolyse dans Aspen Plus est de déterminer le potentiel de récupération de chaleur après le cyclone. L'analyse énergétique nous permettra de montrer la faisabilité de l'intégration d'une machine à adsorption dans le système de condensation et ainsi minimiser la consommation d'énergie globale du procédé. L'analyse énergétique donnera une idée de l'efficacité du procédé pour produire des produits à haute teneur énergétique.

2. Méthodologie

2.1. Développement du modèle de pyrolyse avec Aspen Plus

Aspen Plus est un outil de modélisation largement utilisé en génie chimique et en génie des procédés. Il permet la simulation du bilan de masse, énergie et exergie selon différentes hypothèses (équilibre chimique, constantes cinétiques de réactions). Il a la capacité de traiter des solides conventionnels et non conventionnels [14]. Les chercheurs utilisent Aspen Plus pour prédire les rendements de la pyrolyse de la biomasse [15] [9] [12].

Les hypothèses suivantes sont prises en compte dans cette étude.

- Le modèle de simulation n'est ni dynamique ni transitoire, il ne tient donc pas compte des taux de chauffage et du temps de séjour.
- Aucune réaction n'a été incluse dans le modèle.
- La taille des particules de la biomasse n'affecte pas la distribution des produits.

Le procédé de pyrolyse modélisé dans ASPEN Plus® V10 est illustré dans la figure 1 avec une indication des températures (encerclées, en °C) et des débits massique (encadrés, en kg/h). L'OMWWS, le biochar, le gaz porteur (CG) et le gaz de fluidisation (FG) sont introduits dans le réacteur porté à 450°C. La simulation du réacteur est conduite à partir des teneurs

entrée/sortie des espèces chimiques. L'azote est utilisé comme vecteur de transport des OMWWS et comme gaz de fluidisation. Les produits de la pyrolyse (gaz, vapeurs, aérosols solides) entrent dans le cyclone qui est maintenu à 350°C pour éviter la condensation de la bio-huile. Le charbon est séparé des autres produits gazeux dans le cyclone. Les gaz et les vapeurs traversent un premier condenseur où ils sont refroidis à 90°C. Une première partie des bio-huiles y est récupérée. La température de l'eau de refroidissement dans ce premier condenseur est comprise entre 60°C et 67°C. Ce niveau de température est approprié comme source chaude d'une machine frigorifique à adsorption. Les produits sortants du premier condenseur passent ensuite dans un deuxième condenseur où les vapeurs sont condensées à 10°C. A cette température une grande quantité d'eau est condensée en même temps que les bio-huiles.

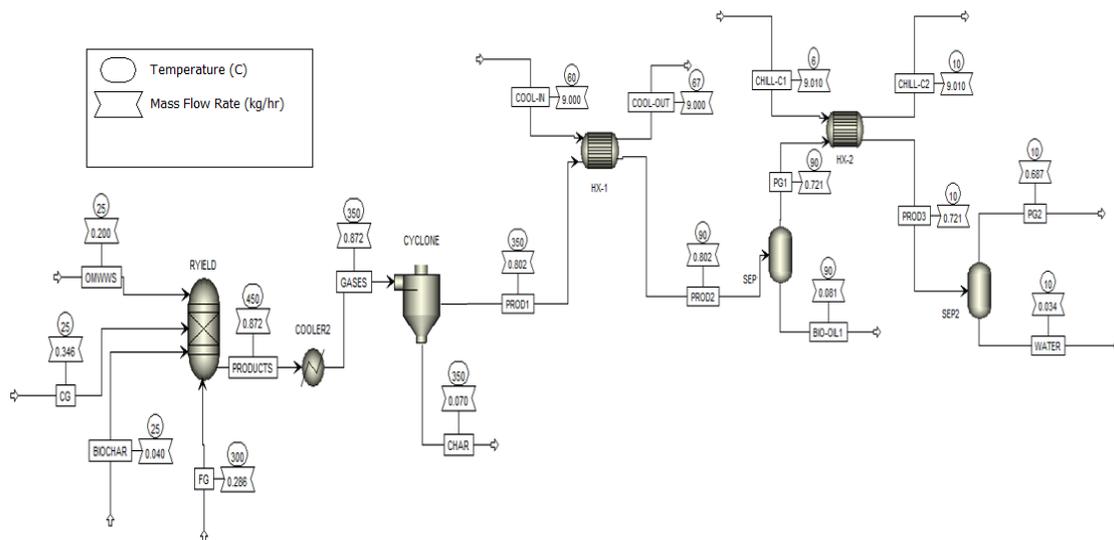


Figure 1. Synoptique du système

Les paramètres opérationnels de la pyrolyse des OMWWS sont indiqués dans le tableau 1 [16].

Composant	Température (°C)
Biomasse	25
Gaz porteur (N ₂)	25 (102 kPa)
Gaz de fluidification (N ₂)	300 (125 kPa)
Température de pyrolyse	450
Température du cyclone	390
Première condenseur	90
Deuxième condenseur	10

Tableau 1 : Paramètres opérationnels

Les débits des réactifs et des produits pour le réacteur de pyrolyse sont indiqués dans le tableau 2.

Réacteur de pyrolyse			
entrée		sortie	
Composant	Débit massique	Composant	Débit massique
	kg.hr ⁻¹		kg.hr ⁻¹
Biomasse (25°C)	0,2	Vapeur d'eau (450°C)	0,039
Biochar (25°C)	0,04	Huile bio (450°C)	0,081
Gaz porteur (25°C, 1.02 bar)	0,346	Biochar (450°C)	0,070
Gaz de fluidification (300°C, 1.25 bar)	0,286	Gaz de pyrolyse (450°C)	0,050
		Nitrogen (450°C)	0,632
Total	0,872	Total	0,872

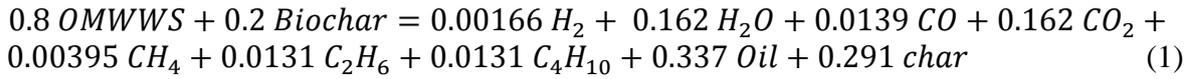
Tableau 2 : Bilan de masse au réacteur de pyrolyse

A la sortie du pyrolyseur, les produits non condensables contiennent du CO , CO_2 , H_2 , CH_4 et certains hydrocarbures légers. Les vapeurs condensables comprennent des molécules d'eau et des bio-huiles qui couvrent une large gamme de points d'ébullition et de poids moléculaires. Le biochar (phase solide) est principalement constitué de carbone solide et de cendres. Les compositions de la biomasse (OMWWS), de la bio-huile et du biochar sont indiquées dans le tableau 3 [16] [17].

Libellé	Biomasse	Biochar	Bio-huile
Analyse de proximité (masse. %)			
humidité	4,08	4,0	-
FC	22,21	75,3	-
VM	64,43	19,3	-
cendres	13,36	1,4	-
Analyse ultime (masse.%) base sèche sans cendres			
cendres	13,36	1,4	0
Carbone	52,89	82,9	76,67
Hydrogène	7,16	3,3	11,78
Azote	1,96	0,32	2,74
Soufre	0,6	0,03	0
Oxygène	24,03	13,38	8,82
HHV (MJ)	25,64	21,34	37,5

Tableau 3 : Analyse de la biomasse, de la bio-huile et du biochar

L'équation générale de la pyrolyse de le l'OMWWS est donnée par



Les mesures expérimentales des produits de la pyrolyse de l'OMWWS à 450°C sont indiquées dans le tableau 4 [16].

Produit	Teneur (masse.%)	Produit	Teneur (masse.%)
Phase organique	33,21	Char	29,59
Phase liquide	16,29	Gaz	20,91

Tableau 4 : Teneurs en masse des produits de la pyrolyse de l'OMWWS à 450°C

2.2. Modélisation des propriétés

La méthode Peng-Robinson est utilisée comme méthode thermodynamique globale dans ce modèle. Le modèle HCOALGEN est utilisé pour le calcul de l'enthalpie du char et de la biomasse. Le modèle DCOALIGT est utilisé pour le calcul de la densité de la biomasse et du charbon. La méthode MCINCPD est utilisée pour le mélange de gaz-solide en raison de la présence de solides conventionnels et non conventionnels.

2.3. Exergie

L'exergie est définie comme le travail théorique maximum qui peut être réalisé à partir d'une substance si elle est amenée à l'équilibre avec l'environnement. Dans notre cas, elle contient deux sources très différentes qui s'écrivent :

$$E_x = E_x^{Ph} + E_x^{Ch} \quad (2)$$

L'exergie physique E_x^{Ph} est attribuée à la température de la substance. Elle peut être calculée comme suit :

$$E_x^{Ph} = (h - h_o) - T_o(s - s_o) \quad (3)$$

L'exergie chimique de la biomasse E_x^{Ch} est liée au pouvoir calorifique supérieur (PCS) [18].

$$E_x^{Ch} = 1.047 \text{ PCS} \quad (4)$$

Aspen Plus calcule l'exergie physique des produits de pyrolyse mais ne calcule pas l'exergie chimique de la biomasse et des bio-huiles. Nous compléterons ce calcul. Pour ceci on fait intervenir le PCI du produit [19]. Pour les bio-huiles on a :

$$E_x^{Ch} = \beta m \text{ PCI} \quad (5)$$

où β est défini comme le rapport entre l'exergie chimique et les fractions massiques H/C, O/C, N/C et S/C. Pour le biochar et l'huile biologique β est donné dans les relations suivantes :

$$\beta_{\text{biochar}} = 1.0437 + 0.1896 \frac{z_H}{z_C} + 0.0617 \frac{z_O}{z_C} + 0.0428 \frac{z_N}{z_C} \quad (6)$$

$$\beta_{\text{bio-huile}} = 1.0401 + 0.1728 \frac{z_H}{z_C} + 0.0432 \frac{z_O}{z_C} + 0.2169 \frac{z_S}{z_C} (1 - 2.0628 \frac{z_H}{z_C}) \quad (7)$$

L'exergie chimique d'un mélange de gaz peut être calculée en suivant l'équation [20].

$$E_x^{ch} = n \sum x_i (ex_i^{ch} + RT_o \ln \gamma_i x_i) \quad (8)$$

L'efficacité énergétique peut être définie par la relation suivante [19].

$$\Psi = \frac{E_{x,biohuile} + E_{x,biochar} + E_{x,gaz}}{E_{x,biomasse} + E_{\text{électricité}} + E_{x,biochar}} \quad (9)$$

Le tableau 5 présente les effets chimiques standard de certains gaz [19] [20].

Gaz	E_x^{ch} kJ.kmol ⁻¹	Gaz	E_x^{ch} kJ.kmol ⁻¹
H ₂	236,100	CH ₄	831,650
CO	275,100	C ₂ H ₆	1,495,000
CO ₂	19,870	C ₄ H ₁₀	2,804,000

Tableau 5 : Exergie chimique standard de quelques gaz à 25°C, 0,1 MPa

Le tableau 6 présente l'exergie chimique des composants non conventionnels calculée par les équations ci-dessus.

Composants	Biomasse	Char	Bio-huile
E_x^{ch} MJ.kg ⁻¹	26,8	20,5	39,7

Tableau 6 : Exergie chimique de composants non conventionnels à 25°C, 0,1 MPa

3. Résultats et discussion

La pyrolyse des OMWWS a été effectuée dans Aspen Plus à 450°C. Le débit massique de chaque composant est indiqué dans le tableau 7.

Composant	Débit massique (g.hr ⁻¹)	Composant	Débit massique (g.hr ⁻¹)
CHAR	69.8	N2	632
H2O	38.4	Bio-huile	81
Pyrolyse gaz	50		

Tableau 7 : Débit massique pour chaque produit

Les produits de la pyrolyse de l'OMWWS sont refroidis de 350°C (sortie du cyclone) à 90°C dans le premier condenseur afin de permettre la condensation des vapeurs de bio-huiles. La chaleur « fatale » issue de ce premier condenseur sera valorisée dans une machine frigorifique à adsorption afin de produire le froid nécessaire dans le deuxième condenseur. Environ 81 g.hr⁻¹ de bio-huile est condensée dans le premier condenseur. Environ 80 W d'énergie avec 30 W d'exergie physique sont récupérés dans le premier condenseur (fig.2). Les vapeurs d'eau sont condensées dans le deuxième condenseur où les produits sont refroidis de 90°C à 10°C. L'énergie nette échangée est de 42 W. La figure 2 illustre les flux d'énergie physique et chimique à travers chaque composant. Le biochar et la biomasse ont une exergie très basse à l'entrée du

réacteur à cause de la température élevée du gaz de fluidisation. Le transfert d'exergie le plus important (30 W), se situe au niveau du première échangeur lorsque les produits sont refroidis de 350°C à 90°C.

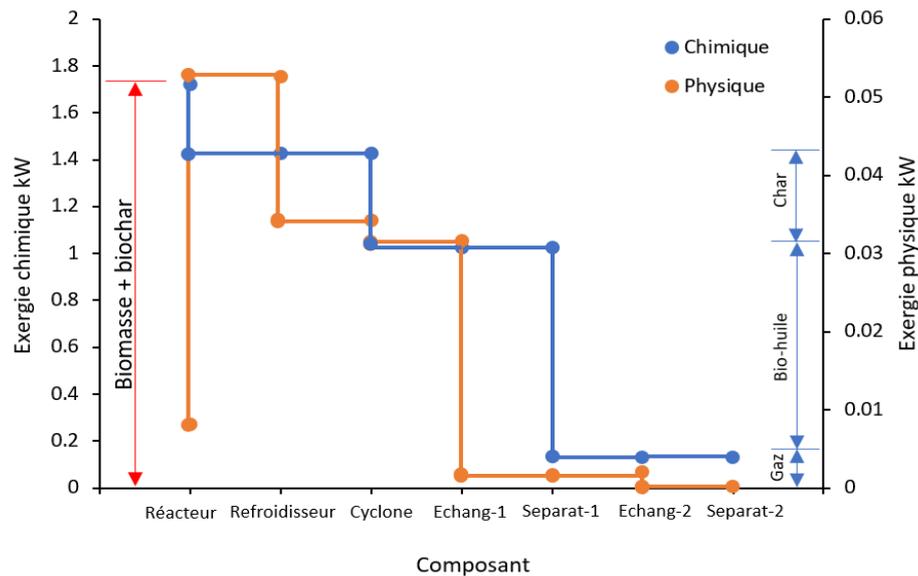


Figure 2 : Flux d'exergie physique et chimique à travers chaque composant

L'exergie chimique à l'entrée du réacteur de pyrolyse est de 1700 W. A sa sortie elle n'est plus que de 1420 W, représentée essentiellement par le pouvoir calorifique des produits (bio-huile, biochar et gaz de pyrolyse). Le réacteur de pyrolyse engendre une perte exergétique globale de 17%. A la sortie du réacteur de pyrolyse, le biochar totalise 28 % de l'exergie des produits, les bio-huiles 63% et le biogaz 9%.

L'exergie chimique décroît fortement lors des séparations de phase, en particulier dans le cyclone. Le biochar, séparé des autres produits non condensés, représente une perte de 230 W soit 13% de l'exergie entrant dans le pyrolyseur.

La majorité de l'exergie chimique des produits sortants du cyclone est dans les bio-huiles (85%) et très peu dans le biogaz. Globalement l'analyse exergétique du procédé indique un rendement global de 52% si le gaz n'est pas valorisé. Si le gaz est valorisé dans le procédé alors le rendement global peut atteindre 62%.

4. Conclusion

Aspen Plus V10 a été utilisé pour développer un modèle de simulation par l'analyse énergétique et exergétique de la pyrolyse de l'OMWWS en fonction des conditions de fonctionnement et des propriétés chimiques et physiques. Lors du refroidissement des gaz non condensables de 350°C à 90°C dans le première condenseur, l'eau de refroidissement dans cet échangeur de chaleur a été chauffée de 60°C à 67°C avec un transfert de chaleur de 80 W. A ce point, 30 W d'exergie physique sont disponibles pour être récupérés. Dans le second condenseur, les produits ont été refroidis de 90°C à 10°C, ce qui a entraîné la condensation des vapeurs d'eau. L'eau chaude dans le première condenseur convient pour entraîner une machine à adsorption afin de refroidir les produits dans le second condenseur. Le rendement énergétique de la pyrolyse est d'environ 83 %, ce qui indique que la pyrolyse est un procédé de conversion thermochimique très efficace. L'efficacité énergétique est également utile lors de l'évaluation du cycle de vie des procédés de conversion thermochimique.

Références

- [1] I. Y. Mohammed, Y. A. Abakr, et R. Mokaya, « Integrated biomass thermochemical conversion for clean energy production: Process design and economic analysis », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, n° 3, p. 103093, 2019.
- [2] W. G. Dupree Jr, « Energy consumption in the transportation sector », in *Effects of Energy Constraints on Transportation Systems*, 1977.
- [3] S. R. Naqvi, Y. Uemura, et S. B. Yusup, « Catalytic pyrolysis of paddy husk in a drop type pyrolyzer for bio-oil production: The role of temperature and catalyst », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 106, p. 57–62, 2014.
- [4] K. M. Qureshi, A. N. K. Lup, S. Khan, F. Abnisa, et W. M. A. W. Daud, « A technical review on semi-continuous and continuous pyrolysis process of biomass to bio-oil », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 131, p. 52–75, 2018.
- [5] W. T. Tsai, M. K. Lee, et Y. M. Chang, « Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions », *Bioresour. Technol.*, vol. 98, n° 1, p. 22–28, 2007.
- [6] S. Michailos, « Kinetic modelling and dynamic sensitivity analysis of a fast pyrolysis fluidised bed reactor for bagasse exploitation », *Biofuels*, p. 1–10, 2018.
- [7] M. Jahirul, M. Rasul, A. Chowdhury, et N. Ashwath, « Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review », *Energies*, vol. 5, n° 12, p. 4952–5001, 2012.
- [8] J. Y. Park, J.-K. Kim, C.-H. Oh, J.-W. Park, et E. E. Kwon, « Production of bio-oil from fast pyrolysis of biomass using a pilot-scale circulating fluidized bed reactor and its characterization », *J. Environ. Manage.*, vol. 234, p. 138–144, 2019.
- [9] J. Ward, M. G. Rasul, et M. M. K. Bhuiya, « Energy recovery from biomass by fast pyrolysis », *Procedia Eng.*, vol. 90, p. 669–674, 2014.
- [10] W. N. R. W. Isahak, M. W. Hisham, M. A. Yarmo, et T. Y. Hin, « A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, n° 8, p. 5910–5923, 2012.
- [11] S. Czernik et A. V. Bridgwater, « Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil », *Energy Fuels*, vol. 18, n° 2, p. 590–598, 2004.
- [12] J. F. Peters, D. Iribarren, et J. Dufour, « Predictive pyrolysis process modelling in Aspen Plus », in *21st Eur biomass conf exhib*, 2013.
- [13] X. Xianjun, S. Zongkang, et M. Peiyong, « Establishment of three components of biomass pyrolysis yield model », *Energy Procedia*, vol. 66, p. 293–296, 2015.
- [14] AspenTech, « Aspen Plus user models ». juill. 2008.
- [15] A. G. Adeniyi, J. O. Ighalo, et M. K. Amosa, « Modelling and simulation of banana (*Musa spp.*) waste pyrolysis for bio-oil production », *Biofuels*, p. 1–5, 2019.
- [16] F. Agblevor et K. Halouani, « Catalytic pyrolysis of olive mill waste », mars 05, 2015.
- [17] H. Abdullah et H. Wu, « Biochar as a fuel: 1. Properties and grindability of biochars produced from the pyrolysis of mallee wood under slow-heating conditions », *Energy Fuels*, vol. 23, n° 8, p. 4174–4181, 2009.
- [18] G. Song, L. Shen, et J. Xiao, « Estimating specific chemical exergy of biomass from basic analysis data », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 16, p. 9758–9766, 2011.
- [19] X. Wang, W. Lv, L. Guo, M. Zhai, P. Dong, et G. Qi, « Energy and exergy analysis of rice husk high-temperature pyrolysis », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, n° 46, p. 21121–21130, 2016.
- [20] J. Szargut, *Exergy method: technical and ecological applications*, vol. 18. WIT press, 2005.