



**HAL**  
open science

# Valorisation énergétique et environnementale des déchets de pneus usagés : amélioration des produits liquides de pyrolyse par catalyse

Hiba Aouled Mhemed

► **To cite this version:**

Hiba Aouled Mhemed. Valorisation énergétique et environnementale des déchets de pneus usagés : amélioration des produits liquides de pyrolyse par catalyse. Génie des procédés. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique; École nationale d'ingénieurs de Gabès (Tunisie), 2021. Français. NNT : 2021IMTA0236 . tel-03336153

**HAL Id: tel-03336153**

**<https://theses.hal.science/tel-03336153v1>**

Submitted on 7 Sep 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE MINES-TELECOM ATLANTIQUE  
BRETAGNE PAYS DE LA LOIRE - IMT ATLANTIQUE

ECOLE DOCTORALE N° 602  
*Sciences pour l'Ingénieur*  
Spécialité : *énergétique, thermique, combustion*

Par

**Hiba AOULED MHEMED**

**Valorisation énergétique et environnementale des déchets de pneus usagés : amélioration des produits liquides de pyrolyse par catalyse**

Désulfuration et craquage des volatils issus de la pyrolyse des pneus usagés  
Thèse présentée et soutenue à IMT Atlantique, le 10/03/2021  
Unité de recherche : GEPEA (UMR CNRS 6144)  
Thèse N° : 2021IMTA0236

## Rapporteurs avant soutenance :

Karim Allaf  
Abdelmajid Jemni

Professeur Université de la Rochelle (France)  
Professeur Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir (Tunisie)

## Composition du Jury :

Président : Karim Allaf  
Examineurs : Abdelmajid Jemni  
Sadok Ben Jabrallah  
Khaled Loubar  
Encadrants : Sana Kordoghli

Professeur Université de la Rochelle (France)  
Professeur Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir (Tunisie)  
Professeur Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie)  
Maitre-assistant HDR IMT Atlantique Nantes (France)  
Maitre-assistant Ecole Nationale des Sciences et Technologies  
Avancées (Tunisie)  
Maitre de Conférences INP-ENSIACET de Toulouse (France)

Mylène Marin Gallego  
Directeurs de thèse : Mohand Tazerout  
Fethi Zagrouba

Professeur IMT Atlantique Nantes (France)  
Professeur Université de Carthage (Tunisie)

## Invité

Jean-François Largeau Enseignant chercheur à l'Icam de Nantes (France)

## Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet PHC-Utique entre deux Unités de Recherche : Le laboratoire GEPEA (Génie des Procédés - Environnement - Agroalimentaire) UMR CNRS 6144, Département Systèmes Energétiques et Environnement (DSEE) de l'IMT Atlantique et le laboratoire de recherche en sciences et technologies de l'environnement, Institut supérieur des sciences et technologies de l'environnement.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Pr. Fethi ZAGROUBA et Pr. Mohand TAZEROUT d'avoir accepté de diriger mes travaux de recherche, et de m'avoir offert l'opportunité de travailler sur cette thématique intéressante et porteuse, ainsi que pour m'avoir fait confiance tout au long de ma formation.

Je remercie également mes encadrants Dr. Mylène Marin Gallego, Dr. Sana Kordoghli et Dr. Jean-François Largeau pour leurs conseils directifs et leurs critiques constructives qui m'ont été très précieux, pour la motivation qu'ils m'ont apporté, ainsi que pour le grand dévouement et le temps qu'ils ont consacré pour suivre de près l'évolution de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du jury de cette thèse qu'ils m'ont fait l'honneur en acceptant d'examiner ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements à l'équipe technique du DSEE. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler et interagir avec chacun d'entre vous. Que vous ayez été impliqués, de près ou de loin dans mes problématiques, vous avez toujours été prêts à échanger avec moi. Ces échanges ont été très formateurs et très enrichissants.

Je tiens à remercier ma famille pour tout l'amour qu'elle porte pour moi, et pour les encouragements qu'elle m'a apporté au cours de ce projet. Je vous dédie ce travail en témoignage d'un grand amour et reconnaissance infinie.

Avec tout mon amour, je remercie mon fiancé Khaled pour son soutien inconditionnel durant toutes ces longues années d'études. Ton amour et ton affection remplissent mes jours de bonheur.

Je remercie également mes chers amis Marwa, Moussa, Kader, Sylvester, Véronique, Christian, Fabienne et en particulier Ilhem et Loubna d'être toujours à mes côtés dans mes bons et mauvais moments. En souvenir de nos éclats de rire et des bons moments. En souvenir de tout ce qu'on a vécu ensemble. J'espère de tout mon cœur que notre amitié durera éternellement.

# Sommaire

REMERCIEMENTS.....	
SOMMAIRE.....	
PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES .....	
LISTE DES TABLEAUX .....	I
LISTE DES FIGURES.....	IV
LISTE DES ANNEXES .....	VII
LISTE DES ABREVIATIONS .....	VIII
INTRODUCTION GENERALE .....	1
I.    CONTEXTE ENERGETIQUE ET ENVIRONNEMENTALE .....	1
II.   PROBLEMATIQUE CONCRETE .....	2
III.  OBJECTIFS DE LA THESE .....	3
IV.  PLAN DE LA THESE .....	5
<b>CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART : LES METHODES CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES HYDROCARBURES EN VUE DE LEURS APPLICATIONS AUX ESPECES VOLATILS ISSUES DE LA PYROLYSE DES PNEUS USAGES.....</b>	<b>6</b>
INTRODUCTION.....	6
1.1  PRODUITS ISSUS DE LA PYROLYSE DE PNEUS USAGES .....	6
1.1.1 <i>Huile pyrolytique</i> .....	7
1.1.2 <i>Gaz pyrolytique</i> .....	9
1.1.3 <i>Résidu solide (char)</i> .....	9
1.2  PROCEDES DE CRAQUAGE DES HYDROCARBURES .....	10
1.2.1 <i>Craquage thermique</i> .....	12
1.2.2 <i>Craquage catalytique</i> .....	12
1.3  PROCEDES DE DESULFURATION DES MELANGES HYDROCARBONES .....	19
1.3.1 <i>Thiophène : sources et problématiques</i> .....	19
1.3.2 <i>Cartographie des procédés de désulfuration</i> .....	21
1.4  PROCEDE DE DESULFURATION PAR ADSORPTION .....	25
1.4.1 <i>Désulfuration par adsorption physique</i> .....	25
1.4.2 <i>Désulfuration par adsorption chimique</i> .....	26
1.4.3 <i>Processus de transport dans les adsorbants</i> .....	27
1.4.4 <i>Isothermes d'adsorption</i> .....	27
1.5  MATERIAUX SOLIDES A LA FOIS ADSORBANTS ET CATALYSEURS.....	28
1.5.1 <i>Adsorbants de désulfuration</i> .....	28
1.5.2 <i>Catalyseurs de désulfuration</i> .....	31
1.5.3 <i>Catalyseurs de craquage</i> .....	33
1.6  PROCEDES DE PRODUCTION DES BIOCHARS ET DES CHARBONS ACTIFS (CA) .....	36
1.6.1 <i>Biochar</i> .....	37
1.6.2 <i>Charbon actif</i> .....	42
1.7  DESACTIVATION ET REGENERATION D'UN CATALYSEUR .....	53
1.7.1 <i>Désactivation d'un catalyseur</i> .....	53
1.7.2 <i>Régénération des catalyseurs</i> .....	54
CONCLUSION .....	57



## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPLORATOIRE DES POTENTIELS CATALYTIQUES DES BIOMASSES ET RESIDUS AGRICOLES ..... 58

INTRODUCTION.....	58
2.1 GISEMENT DES BIOMASSES TRAITEES ET LEURS DECHETS.....	59
2.2 ETUDE DU POTENTIEL THERMIQUE DES BIOMASSES TUNISIENNES.....	59
2.2.1 <i>Caractérisation physico-chimique des biomasses étudiées</i> .....	61
2.2.2 <i>Etude de la dégradation thermique des biomasses</i> .....	66
2.2.3 <i>Etude cinétique</i> .....	68
2.2.4 <i>Synthèse des résultats et positionnement par rapport à la littérature</i> .....	78
2.2.5 <i>Validation de modèle</i> .....	79
2.3 PREMIERE SELECTION DE BIOMASSES CANDIDATES AU TRAITEMENT DES VOLATILS POST-PYROLYSE DES PNEUS USAGEES .....	81
2.4 PLANS D'EXPERIENCES .....	83
2.4.1 <i>Généralités</i> .....	83
2.4.2 <i>Types des plans d'expériences</i> .....	84
2.4.3 <i>Choix de plan d'expériences</i> .....	84
2.4.4 <i>Modélisation mathématique</i> .....	84
2.4.5 <i>Analyse de la variance</i> .....	85
2.4.6 <i>Représentation graphique</i> .....	86
2.4.7 <i>Optimisation des résultats issus de plan d'expériences</i> .....	86
2.5 EXEMPLE D'APPLICATION DE PLAN D'EXPERIENCES : PREPARATION DE CHARBON ACTIF A BASE DE MARC DE CAFE PAR ACTIVATION CHIMIQUE.....	86
2.5.1 <i>Construction de plan d'expériences</i> .....	88
2.5.2 <i>Résultats expérimentaux de plan d'expériences</i> .....	88
2.5.3 <i>Analyse statistique : ANOVA</i> .....	90
2.5.4 <i>Evaluation de modèles mathématiques des réponses</i> .....	92
2.5.5 <i>Représentation graphique des résultats de plan d'expériences</i> .....	93
2.5.6 <i>Optimisation de procédé de production du charbon actif à partir de marc de café par application de la fonction de désirabilité</i> .....	97
2.6 DETERMINATION DE L'INFLUENCE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SUR LA DEGRADATION DE MARC DE CAFE.....	98
2.6.1 <i>Méthodologie expérimentale</i> .....	98
2.6.2 <i>Effet de l'acide phosphorique sur la chimie de surface de CA-MC</i> .....	99
2.7 CARACTERISATION DE CHARBON ACTIF CA-MC OPTIMISE PAR LA METHODOLOGIE SURFACE DE REPONSE (MSR).....	100
2.7.1 <i>Méthodologie expérimentale de caractérisation de CA-MC</i> .....	100
2.7.2 <i>Caractérisation de CA-MC optimisé par la MSR</i> .....	101
2.8 POSITIONNEMENT PAR RAPPORT A LA LITTERATURE : COMPARAISON DE POUVOIR D'ADSORPTION D'IODE ET DE BLEU DE METHYLENE DE CA-MC AVEC DIVERS CHARBONS ACTIFS A BASE DE BIOMASSES LIGNOCELLULOSIQUES .....	103
2.9 FOCUS SUR L'ADSORPTION DE THIOPHENE PAR LE CA-MC EN PHASE GAZ DANS LES CONDITIONS AMBIANTES .....	104
2.9.1 <i>Démarche expérimentale</i> .....	104
2.9.2 <i>Effet de la concentration initiale d'adsorbat et de temps de contact sur l'efficacité d'adsorption du thiophène par le CA-MC</i> .....	105
2.9.3 <i>Etude cinétique d'adsorption de thiophène par le CA-MC</i> .....	106
2.9.4 <i>Isothermes d'adsorption de thiophène par le CA-MC</i> .....	110
CONCLUSION.....	114

## CHAPITRE 3 : MATERIAUX UTILISES ET METHODOLOGIE DE TRAITEMENT DES ESPECES VOLATILS ISSUES DE LA PYROLYSE DES PNEUS USAGES ..... 116

INTRODUCTION.....	116
3.1 CHOIX DE MILIEU SYNTHETIQUE REPRESENTATIF DES HUILES DE PYROLYSE DES PNEUS USAGES.....	117
3.1.1 Synthèse bibliographique des liquides synthétiques utilisés.....	117
3.1.2 Choix du liquide synthétique.....	119
3.2 PRODUCTION DES BIOCHARS.....	120
3.2.1 Biomasses entrantes.....	120
3.2.2 Description du procédé de granulation.....	120
3.2.3 Description du procédé de préparation des biochars.....	121
3.2.4 Calcul de rendement de biochar.....	122
3.3 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX UTILISES.....	123
3.3.1 Analyse élémentaire et analyse immédiate.....	123
3.3.2 Espèces minérales.....	124
3.3.3 Propriétés texturales.....	124
3.3.4 Caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	124
3.3.5 Groupes Oxygénés.....	124
3.3.6 pH et point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ).....	124
3.4 PILOTE D'EPURATION DES VOLATILS ISSUES DE LA PYROLYSE DES PNEUS USAGEES ....	125
3.4.1 Description de dispositif expérimental "cracker".....	125
3.4.2 Conditions opératoires.....	129
CONCLUSION.....	134

## CHAPITRE 4 : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DESULFURATION ET DU CRAQUAGE DANS UN MILIEU SYNTHETIQUE REPRESENTATIF DES HUILES DE PYROLYSE DES PNEUS..... 135

INTRODUCTION.....	135
4.1 RENDEMENT DE PRODUCTION DES BIOCHARS.....	136
4.2 CARACTERISATION DES MATERIAUX UTILISES.....	136
4.2.1 Analyses préliminaires.....	136
4.2.2 Teneur en minéraux.....	138
4.2.3 Propriétés texturales.....	139
4.2.4 Groupes oxygénés.....	143
4.3 FRONTS DE PERCEE.....	144
4.3.1 Etude de l'adsorption du thiophène pur.....	145
4.3.2 Etude de l'adsorption de thiophène dans le mélange synthétique 1.....	147
4.3.3 Etude de l'adsorption de thiophène dans le mélange synthétique 2.....	150
4.3.4 Synthèse des paramètres et des résultats de désulfuration.....	155
4.3.5 Comparaison des résultats de la désulfuration avec la littérature.....	157
4.4 CRAQUAGE DES AROMATIQUES.....	158
4.4.1 Etude du craquage de toluène dans le mélange synthétique 1.....	159
4.4.2 Etude de craquage de toluène et limonène dans le mélange synthétique 2.....	161
4.4.3 Synthèse des paramètres et des résultats de craquage.....	169
4.4.4 Comparaison des résultats de craquage avec la littérature.....	170
4.5 ANALYSE DES MATERIAUX EPUISES.....	171
4.6 SCHEMA REACTIONNEL.....	173
4.7 ETUDE DE LA REGENERATION.....	174
4.7.1 Détermination des conditions opératoires optimales de régénération.....	175

4.7.2	<i>Régénération sous CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></i> .....	178
4.7.3	<i>Régénération sous N<sub>2</sub></i> .....	180
4.7.4	<i>Détermination du taux de régénération</i> .....	181
4.7.5	<i>Caractérisation du matériau régénéré</i> .....	182
4.7.6	<i>Comparaison des résultats de la régénération avec la littérature</i> .....	185
CONCLUSION .....		187
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>		<b>189</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>		<b>194</b>
<b>ANNEXES .....</b>		<b>221</b>

# Productions scientifiques

## Articles publiés

1. **Hiba Aouled Mhemed**, Jean-François Largeau, Sana Kordoghli, Mylène Marin Gallego, Féthi Zagrouba, et Mohand Tazerout, « Kinetic Study of Lignocellulosic Biomasses Pyrolysis Using Thermogravimetric Analysis », *Int. J. Biomass Renew.*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, juin 2020.
2. **Hiba Aouled Mhemed**, Mylène Marin Gallego, Jean-François Largeau, Sana Kordoghli, Féthi Zagrouba, et Mohand Tazerout, « Gas adsorptive desulfurization of thiophene by spent coffee grounds-derived carbon optimized by response surface methodology: Isotherms and kinetics evaluation», *J. Environ. Chem. Eng.*, p. 104036, mai 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104036.

## Conférence

1. **Hiba Aouled Mhemed**, Jean-François Largeau, Mylène Marin Gallego, Mohand Tazerout. Activation chimique du marc de café par la méthodologie des surfaces de réponse. SFGP 2019, 15-17 octobre 2019, Nantes, France.

## Liste des Tableaux

TABLEAU 1.1: EVALUATION GENERALE DES NIVEAUX DE MATURITE D'UNE TECHNOLOGIE (TRL)	11
TABLEAU 1.2 : AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES TECHNOLOGIES DE CRAQUAGE.	18
TABLEAU 1.3 : COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES DES LIQUIDES PYROLYTIQUES ISSUS DES PU AVEC UN CARBURANT CONVENTIONNEL	20
TABLEAU 1.4 : LES TECHNIQUES DE DESULFURATION ET LEURS APPLICABILITES SUR LES HPPU	23
TABLEAU 1.5 : TABLEAU RECAPITULATIF SUR LES ADSORBANTS UTILISES DANS LA DESULFURATION.	30
TABLEAU 1.6 : LES CATALYSEURS DE DESULFURATION DES HPPU.	32
TABLEAU 1.7 : LES CATALYSEURS DE CRAQUAGE DES VOLATILS ISSUS DE LA PYROLYSE DES PU.	35
TABLEAU 1.8 : CONDITIONS OPERATOIRES DE BIOCHARS PRODUIT A PARTIR DE DIFFERENTES MATIERES PREMIERES.	39
TABLEAU 1.9 : ACTIVATION PHYSIQUE DE QUELQUES RESIDUS AGRICOLES.	45
TABLEAU 1.10 : ACTIVATION CHIMIQUE DE QUELQUES RESIDUS A L'ACIDE PHOSPHORIQUE.	47
TABLEAU 2.1 : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES BIOMASSES.	64
TABLEAU 2.2 : COMPOSITION MINERALE MOYENNE DES RESIDUS AGROALIMENTAIRES TUNISIENNES (% M).	65
TABLEAU 2.3 : LES METHODES ISOCONVERSIONNELLES UTILISEES POUR LA DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES.	70
TABLEAU 2.4 : RESULTATS DES ENERGIES D'ACTIVATION AVEC LES VALEURS DE $R^2$ DES MODELES KAS, FWO, DAEM ET FRIEDMAN ( $E_A$ , KJ/MOL).	76
TABLEAU 2.5 : RESULTATS DES ENERGIES D'ACTIVATION AVEC LES FACTEURS PRE- EXPONENTIELS (A) PAR LA METHODE DE KISSINGER.	77
TABLEAU 2.6 : COMPARAISON DES ENERGIES D'ACTIVATION OBTENUES POUR DIFFERENTS TYPES DE BIOMASSES.	79
TABLEAU 2.7 : LES VALEURS MAXIMALES ET MOYENNES DE L'ERREUR EN FONCTION DE LA VITESSE DE CHAUFFE.	80
TABLEAU 2.8 : ASSOCIATION DES FACTEURS AUX VARIABLES CODEES DE PLAN D'EXPERIENCES	88
TABLEAU 2.9: VARIABLES INDEPENDANTES ET RESULTATS DE LA PREPARATION DE CHARBON ACTIF (CA-MC) PAR LE PLAN BOX-BEHNKEN	89
TABLEAU 2.10 : RESULTATS D'ANOVA.	91
TABLEAU 2.11 : OPTIMISATION DE CA-MC PAR MSR.	98
TABLEAU 2.12 : PROPRIETES DE TEXTURE, GROUPES FONCTIONNELS DE SURFACE ET VALEURS pHPZC DU CA-MC PREPARES DANS DES CONDITIONS OPTIMISEES.	102
TABLEAU 2.13 : ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES IN ET BM DE CA-MC OPTIMISE PAR LA MSR ET LA LITTERATURE.	104
TABLEAU 2.14 : PARAMETRES CINETIQUES DE L'ADSORPTION DU THIOPHENE PAR LE CA-MC	109
TABLEAU 2.15 : CALCUL DES PARAMETRES DE LA DIFFUSION INTRA-PARTICULAIRE.	110
TABLEAU 2.16 : CALCULS DES PARAMETRES DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DE THIOPHENE PAR LE CA- MC.	112
TABLEAU 2.17 : CAPACITE DE DESULFURATION DE THIOPHENE EN PHASE GAZ PAR DIFFERENTS ADSORBANTS.	113

TABLEAU 3.1 : TABLEAU RECAPITULATIF DES LIQUIDES SYNTHETIQUES DES CARBURANTS UTILISES DANS LA LITTERATURE .....	118
TABLEAU 3.2 : LES REPERES D'INSTRUMENTATION DU CRACKER .....	127
TABLEAU 3.3 : CONDITIONS OPERATOIRES UTILISEES LORS DES TESTS DE TRAITEMENT DE MELANGE SYNTHETIQUE.....	133
TABLEAU 4.1 : CONDITIONS DE PYROLYSE ET RENDEMENT DE BIOCHAR.....	136
TABLEAU 4.2 : ANALYSES ELEMENTAIRES, pH, HUMIDITES DES BIOMASSES DES BIOCHARS ET DE CHARBON ACTIF COMMERCIAL. ....	137
TABLEAU 4.3 : COMPOSITION MINERALE DE DIFFERENTS MATERIAUX TESTES.....	138
TABLEAU 4.4 : PROPRIETES TEXTURALES MESUREES PAR ADSORPTION/DESORPTION D'AZOTE A 77 K. ....	141
TABLEAU 4.5 : RESULTATS DE LA TITRATION DE BOEHM DE DIVERS MATERIAUX.....	143
TABLEAU 4.6 : CONDITIONS OPERATOIRES DE REFERENCE DE L'ADSORPTION DU THIOPHENE. ....	144
TABLEAU 4.7 : TEMPS DE PERCEE A VIDE SELON LES DIFFERENTES CONDITIONS OPERATOIRES. .....	145
TABLEAU 4.8 : DONNEES EXPERIMENTALES RELATIVE A L'ADSORPTION DE THIOPHENE PUR..	147
TABLEAU 4.9 : DONNEES EXPERIMENTALES RELATIVES A L'ADSORPTION DE THIOPHENE DANS LE MILIEU SYNTHETIQUE GAZEUX 1 (N <sub>2</sub> /TOLUENE/THIOPHENE). ....	148
TABLEAU 4.10 : DONNEES EXPERIMENTALES RELATIVES A L'EFFET DE TEMPS DE SEJOUR SUR L'ADSORPTION DE THIOPHENE DANS LE MILIEU SYNTHETIQUE GAZEUX 1 (N <sub>2</sub> /TOLUENE/THIOPHENE). ....	150
TABLEAU 4.11 : DONNEES EXPERIMENTALES RELATIVES A L'ADSORPTION DE THIOPHENE DANS LE MILIEU SYNTHETIQUE GAZEUX 2 (N <sub>2</sub> /TOLUENE/THIOPHENE/LIMONENE). ....	151
TABLEAU 4.12 : DONNEES EXPERIMENTALES RELATIVES A L'EFFET DE TEMPS DE SEJOUR SUR L'ADSORPTION DE THIOPHENE DANS LE MILIEU SYNTHETIQUE GAZEUX 2 (N <sub>2</sub> /TOLUENE/THIOPHENE/LIMONENE). ....	153
TABLEAU 4.13 : DONNEES EXPERIMENTALES RELATIVES SUR L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'ADSORPTION DE THIOPHENE DANS LE MILIEU SYNTHETIQUE GAZEUX 2 (N <sub>2</sub> /TOLUENE/THIOPHENE/LIMONENE). ....	155
TABLEAU 4.14: SYNTHESE DES PARAMETRES ET DES RESULTATS DE DESULFURATION OBTENUS DANS DIFFERENTES CONDITIONS.....	156
TABLEAU 4.15 : COMPARAISON DES CAPACITES D'ADSORPTION DE THIOPHENE EN MODE DYNAMIQUE .....	157
TABLEAU 4.16 : CONDITIONS OPERATOIRES DE CRAQUAGE DU TOLUENE ET DU LIMONENE. ...	158
TABLEAU 4.17 : RESULTATS DE CRAQUAGE CATALYTIQUE DE TOLUENE DANS LES CONDITIONS DE REFERENCE (Q <sub>v</sub> =0,2 NM <sup>3</sup> /H ET T <sub>s</sub> =1,25 s) ; MELANGE SYNTHETIQUE 1. ....	160
TABLEAU 4.18 : EFFET DE TEMPS DE SEJOUR SUR LE CRAQUAGE CATALYTIQUE DU TOLUENE (Q <sub>v1</sub> =0,2 NM <sup>3</sup> /H ET Q <sub>v2</sub> =0,1 NM <sup>3</sup> /H) ; MELANGE SYNTHETIQUE 1. ....	161
TABLEAU 4.19 : RESULTATS DE CRAQUAGE CATALYTIQUE DE TOLUENE ET DE LIMONENE DANS LES CONDITIONS DE REFERENCE (Q <sub>v</sub> =0,2 NM <sup>3</sup> /H ET T <sub>s</sub> =1,25 s) ; MELANGE SYNTHETIQUE 2. .....	162
TABLEAU 4.20 : PRODUITS DE CRAQUAGE DE LIMONENE PAR LA GC-MS DANS LES CONDITIONS DE REFERENCE.....	163
TABLEAU 4.21 : EFFET DE TEMPS DE SEJOUR SUR LE CRAQUAGE CATALYTIQUE DU TOLUENE (Q <sub>v1</sub> =0,2 NM <sup>3</sup> /H ET Q <sub>v2</sub> =0,1 NM <sup>3</sup> /H) ; MELANGE SYNTHETIQUE 2. ....	164
TABLEAU 4.22 : EFFET DE TEMPS DE SEJOUR SUR LE CRAQUAGE CATALYTIQUE DU LIMONENE (Q <sub>v1</sub> =0,2 NM <sup>3</sup> /H ET Q <sub>v2</sub> =0,1 NM <sup>3</sup> /H) ; MELANGE SYNTHETIQUE 2. ....	166
TABLEAU 4.23 : EFFET DE TEMPS DE SEJOUR SUR LA DEGRADATION DE LIMONENE : ANALYSE GC-MS .....	166

TABLEAU 4.24 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE CRAQUAGE CATALYTIQUE DU TOLUENE ; MELANGE SYNTHETIQUE 2.....	167
TABLEAU 4.25 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE CRAQUAGE CATALYTIQUE DU LIMONENE ; MELANGE SYNTHETIQUE 2.....	169
TABLEAU 4.26 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA DEGRADATION DE LIMONENE : ANALYSE GC-MS.....	169
TABLEAU 4.27 : SYNTHESE DES PARAMETRES ET DES RESULTATS DU TAUX DE CONVERSION MOYEN OBTENUS PENDANT 1H DANS DIFFERENTES CONDITIONS OPERATOIRES.....	170
TABLEAU 4.28 : COMPARAISON DE CRAQUAGE DE TOLUENE AVEC LA LITTERATURE.....	171
TABLEAU 4.29 : CARACTERISATION DES MATERIAUX EPUISES.....	172
TABLEAU 4.30 : PROPRIETES TEXTURALES DES MATERIAUX FRAIS ET EPUISES.....	173
TABLEAU 4.31 : RESULTATS DES ADSORPTIONS SUCCESSIVES DU THIOPHENE SUITE A LA REGENERATION SOUS UNE ATMOSPHERE OXYDANTE (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ).....	179
TABLEAU 4.32 : RESULTATS DES ADSORPTION SUCCESSIVES SUITE A UNE REGENERATION SOUS ATMOSPHERE INERTE.....	181
TABLEAU 4.33 : CARACTERISATION PRELIMINAIRE DE C <sub>CAFE</sub> EPUISE SUITE AUX ESSAIS DE REGENERATION.....	183
TABLEAU 4.34 : PROPRIETES TEXTURALES DE C <sub>CAFE</sub> AVANT ET APRES LES TESTS DE REGENERATION.....	184
TABLEAU 4.35 : COMPARAISONS DES CYCLES DE REGENERATION AVEC LA LITTERATURE.....	186

## Liste des figures

FIGURE 1.1: PRODUITS PRIMAIRES ET SECONDAIRES DERIVES DE LA PYROLYSE DES PU .....	7
FIGURE 1.2 : ECHELLE TRL DES TECHNOLOGIES DE CRAQUAGE DES HYDROCARBURES .....	11
FIGURE 1.3 : UN SCHEMA DE PRINCIPE DE L'UNITE DE CRAQUAGE CATALYTIQUE A LIT FLUIDISE (FCC).....	16
FIGURE 1.4 : SCHEMA DU PROCESSUS DE VULCANISATION .....	21
FIGURE 1.5 : SCHEMA DE PROCEDE D'HYDRODESULFURATION (HDS) .....	24
FIGURE 1.6 : CLASSIFICATION IUPAC DES ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	28
FIGURE 1.7 : PRODUITS, RENDEMENTS ET CARACTERISTIQUES DES BIOCHARS ISSUS DES PROCEDES DE CONVERSION THERMOCHEMIQUE DE LA BIOMASSE .....	37
FIGURE 1.8 : MECANISMES DE SORPTION DES CONTAMINANTS ORGANIQUES SUR LE BIOCHAR..	40
FIGURE 1.9 : PROCEDE DE PRODUCTION DE CHARBON ACTIF GRANULAIRE A BASE DE FOSSES DE PALMIERS DATTIERS A L'ACIDE PHOSPHORIQUE .....	46
FIGURE 1.10 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA STRUCTURE INTERNE DU CHARBON ACTIF.	48
FIGURE 1.11 : FONCTIONNALITES DE SURFACE ACIDES ET BASIQUES SUR UN PLAN BASAL DE CARBONE .....	49
FIGURE 2.1 : LES RESIDUS AGROALIMENTAIRES ETUDIES. ....	61
FIGURE 2.2 : PROFIL TG (A) BATONS DES DATTES (B) NOYAUX DES DATTES (C) NOYAUX D'OLIVES ET (D) MARC DE CAFE.....	68
FIGURE 2.3 : COURBES ISOCONVERSIONELLES DE BRANCHES DE DATTES PRESENTANT LES METHODES DE (A) KAS (B) DAEM (C) FWO ET (D) FRIEDMAN.....	71
FIGURE 2.4: COURBES ISOCONVERSIONELLES DE NOYAUX DE DATTES PRESENTANT LES METHODES DE (A) KAS (B) DAEM (C) FWO ET (D) FRIEDMAN.....	72
FIGURE 2.5: COURBES ISOCONVERSIONELLES DE NOYAUX D'OLIVES PRESENTANT LES METHODES DE (A) KAS (B) DAEM (C) FWO ET (D) FRIEDMAN.....	72
FIGURE 2.6: COURBES ISOCONVERSIONELLES DU MARC DU CAFE PRESENTANT LES METHODES DE (A) KAS (B) DAEM (C) FWO ET (D) FRIEDMAN.....	73
FIGURE 2.7: TRACES DE KISSINGER DE DIVERS RESIDUS : (A) BRANCHES DE DATTES (B) NOYAUX DE DATTES (C) NOYAUX D'OLIVES ET (D) MARC DE CAFE. ....	77
FIGURE 2.8: COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET NUMERIQUES POUR DIFFERENTS RESIDUS : (A) BRANCHES DE DATTES (B) NOYAUX DE DATTES (C) NOYAUX D'OLIVES ET (D) LE MARC DE CAFE A 10 °C/MIN. ....	81
FIGURE 2.9 : SCHEMA RECAPITULATIF DES CRITERES DE CHOIX DES BIOMASSES CANDIDATES AU TRAITEMENT DES VOLATILS POST-PYROLYSE DES PU.....	83
FIGURE 2.10 : METHODOLOGIE D'ACTIVATION CHIMIQUE DU MARC DE CAFE PAR APPLICATION DE LA MSR. ....	87
FIGURE 2.11 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DES DONNEES EXPERIMENTALES EN FONCTION DES VALEURS PREVUES POUR LES REPONSES (A) IN ET (B) BM. ....	94
FIGURE 2.12: GRAPHIQUE DES DONNEES RESIDUELLES EN FONCTION DES VALEURS PREDITES POUR LES REPONSES (A) IN ET (B) BM. ....	94
FIGURE 2.13: DIAGRAMME DE BOX-COX POUR LES REPONSES (A) IN ET (B) BM.....	95
FIGURE 2.14: TRACES DES CONTOURS DES REPONSES IN ET BM. ....	97
FIGURE 2.15: ANALYSE ATG (A) ET ANALYSE MICRO-GC DE LA PYROLYSE DE MC SANS ACIDE PHOSPHORIQUE (B) ET AVEC DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE (C).....	100
FIGURE 2.16 : L'ISOTHERME D'ADSORPTION-DESORPTION DE N <sub>2</sub> DU CA-MC PREPARE DANS LES CONDITIONS OPTIMALES DE LA MSR.....	103



FIGURE 2.17: (A) EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE DE THIOPHENE SUR LE RENDEMENT EN ADSORPTION (B) EFFET DE TEMPS DE CONTACT SUR LA PERFORMANCE D'ADSORPTION DU CA-MC.....	106
FIGURE 2.18 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DE PSEUDO-PREMIER ORDRE (A), DE PSEUDO-SECOND ORDRE (B), DE MODELE D'ELOVICH (C) ET DE LA DIFFUSION INTRA PARTICULAIRE (D) POUR L'ADSORPTION DE THIOPHENE A UNE CONCENTRATION INITIALE DE 100 PPM ET $M_{CA-MC}=1G$ . .....	108
FIGURE 2.19 : SCHEMA DE PROCESSUS D'ADSORPTION DE THIOPHENE PAR LE CA-MC. ....	110
FIGURE 2.20: ISOTHERMES D'ADSORPTION DE THIOPHENE PAR LE CA-MC A 25 °C. ....	112
FIGURE 3.1 : PHOTOGRAPHIES DES BIOMASSES ENTRANTES : (A) MARC DE CAFE (MC) ET (B) NOYAUX DES DATTES (ND). .....	120
FIGURE 3.2 : APPAREIL DE PELLETISATION. ....	121
FIGURE 3.3 : PELLETS DE MARC DE CAFE PRODUITES PAR LE PROCEDE DE GRANULATION. ....	121
FIGURE 3.4 : REACTEUR DE PYROLYSE. ....	122
FIGURE 3.5 : CRACKER AVANT MODIFICATION .....	125
FIGURE 3.6 : CRACKER DE DESULFURATION (APRES MODIFICATION) .....	126
FIGURE 3.7 : SCHEMA REPRESENTATIF DE CRACKER. ....	128
FIGURE 3.8 : SUPPORT DU LIT CATALYTIQUE.....	129
FIGURE 3.9: COURBE DE PERCEE THEORIQUE POUR L'ADSORPTION D'UN POLLUANT DANS UN LIT FIXE [349]. .....	131
FIGURE 4.1 : DISTRIBUTION DES MINERAUX DANS LES BIOCHARS DE MARC DE CAFE $C_{CAFE}$ , BIOCHAR DE NOYAUX DE DATTES $C_{DATTES}$ ET CHARBON ACTIF COMMERCIAL $C_{AC}$ . ....	139
FIGURE 4.2 : CLICHES MEB DU $C_{CAFE}$ , $C_{DATTES}$ ET $C_{AC}$ (AGRANDISSEMENT : 5000 FOIS). ....	140
FIGURE 4.3 : ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION D'AZOTE A 77 K DE $C_{CAFE}$ (A), $C_{DATTES}$ (B), ET $C_{AC}$ (C). .....	142
FIGURE 4.4 : DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES $C_{CAFE}$ , $C_{DATTES}$ ET $C_{AC}$ .....	143
FIGURE 4.5 : FRONTS DE PERCEE DE THIOPHENE PUR A 500 °C.....	146
FIGURE 4.6 : COURBES DE PERCEE DU THIOPHENE A 500 °C ; 0,2 $Nm^3/H$ ; MELANGE SYNTHETIQUE 1. ....	147
FIGURE 4.7 : COURBES DE PERCEES DU THIOPHENE A 500 °C ; (A) TEMPS DE SEJOUR DE 1,25 s ; (B) TEMPS DE SEJOUR DE 2,5 s ; MELANGE SYNTHETIQUE 1. ....	149
FIGURE 4.8 : COURBE DE PERCEE DE THIOPHENE A 500 °C ; 0,2 $Nm^3/H$ ; MELANGE SYNTHETIQUE 2.....	150
FIGURE 4.9 : COURBES DE PERCEES DU THIOPHENE A 500 °C ; (A) TEMPS DE SEJOUR DE 1,25 s ; (B) TEMPS DE SEJOUR DE 2,50 s ; MELANGE SYNTHETIQUE 2. ....	152
FIGURE 4.10 : COURBES DE PERCEES DU THIOPHENE A 500 °C (A) ; ET A 400 °C (B) ; MELANGE SYNTHETIQUE 2. ....	154
FIGURE 4.11 : EVOLUTION DU TAUX DE CONVERSION DE TOLUENE EN FONCTION DE TEMPS POUR LES DIFFERENTS MATERIAUX A 500 °C (A) ; $Q_v=0,2 Nm^3/H$ ; $T_s=1,25 s$ ; MELANGE SYNTHETIQUE 1. ....	159
FIGURE 4.12 : EVOLUTION DU TAUX DE CONVERSION DE TOLUENE EN FONCTION DE TEMPS POUR LES DIFFERENTS MATERIAUX A 500 °C ; (A) TEMPS DE SEJOUR $T_{s1}= 1,25 s$ ; (B) TEMPS DE SEJOUR $T_{s2}= 2,50s$ ; MELANGE SYNTHETIQUE 1. ....	160
FIGURE 4.13 : EVOLUTION DU TAUX DE CONVERSION DE (A) TOLUENE ET (B) LIMONENE EN FONCTION DU TEMPS POUR LES DIFFERENTS MATERIAUX A 500 °C (A) ; $Q_v=0,2 Nm^3/H$ ; MELANGE SYNTHETIQUE 2.....	162
FIGURE 4.14 : PRISE DES ECHANTILLONS GAZ PENDANT LE CRAQUAGE DE MELANGE SYNTHETIQUE 2. ....	163

FIGURE 4.15 : EFFET DE TEMPS DE SEJOUR SUR LE TAUX DE CONVERSION DE TOLUENE A 500 °C ; (A) TEMPS DE SEJOUR $T_{s1}=1,25$ s ; (B) TEMPS DE SEJOUR $T_{s1}=2,50$ s ; MELANGE SYNTHETIQUE 2. ....	164
FIGURE 4.16 : EFFET DE TEMPS DE SEJOUR SUR LE TAUX DE CONVERSION DE LIMONENE A 500 °C ; (A) TEMPS DE SEJOUR $T_{s1}=1,25$ s ; (B) TEMPS DE SEJOUR $T_{s1}=2,50$ s ; MELANGE SYNTHETIQUE 2. ....	165
FIGURE 4.17 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE TAUX DE CONVERSION DE TOLUENE A (A) $T_1=$ 400 °C ; (B) $T_2= 500$ °C ; MELANGE SYNTHETIQUE 2.....	167
FIGURE 4.18 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE TAUX DE CONVERSION DE LIMONENE A (A) $T_1= 400$ °C ; (B) $T_2= 500$ °C ; MELANGE SYNTHETIQUE 2.....	168
FIGURE 4.19 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE SIMPLIFIEE DU CRAQUAGE CATALYTIQUE.....	174
FIGURE 4.20 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DE $(C_{CAFE})_{EP-500-2}$ . ....	176
FIGURE 4.21 : EVOLUTION DU CYCLE DE DESORPTION EN FONCTION DES CONDITIONS OPERATOIRES. ....	177
FIGURE 4.22 : ÉVOLUTION DU CYCLE D'ADSORPTION ET DE DESORPTION. ....	177
FIGURE 4.23 : COURBES DE PERÇAGE SUCCESSIVES DU THIOPHENE SUR LE $C_{CAFE}$ AU COURS DU 15 CYCLES ( $C_{THIOPHENE}=500$ PPM ; $M_{(CAFE)}=56$ G ; 15 % VOL $CO_2$ ).....	178
FIGURE 4.24 : COURBES DE PERÇAGE SUCCESSIVES DU THIOPHENE SUR LE $C_{CAFE}$ AU COURS DU 6 CYCLES ( $C_{THIOPHENE}=500$ PPM ; $M_{(CAFE)}=56$ G ; 100 % $N_2$ ). ....	180
FIGURE 4.25 : EVOLUTION DU TAUX DE REGENERATION EN FONCTION DE CYCLE/METHODE DE REGENERATION. ....	182
FIGURE 4.26 : DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES DE $(C_{CAFE})$ FRAIS, $(C_{CAFE})_{EP-2-500}$ , $(C_{CAFE})_{RE-15-CO_2}$ ET $(C_{CAFE})_{RE-6-N_2}$ . ....	184
FIGURE 4.27 : IMAGES MEB DE $(C_{CAFE})_{EP-2-500}$ , $(C_{CAFE})_{RE-15-CO_2}$ ET $(C_{CAFE})_{RE-6-N_2}$ (AGRANDISSEMENT : 5000 FOIS).....	185

# Liste des Annexes

<b>ANNEXE A : CARACTERISATION DES PRECURSEURS.....</b>	<b>222</b>
A.1 BROYAGE DES BIOMASSES.....	222
A.2 L'ANALYSE ATG.....	222
A.3 DETERMINATION DU POUVOIR CALORIFIQUE.....	224
A.4 DETERMINATION DU TAUX DU CENDRES.....	225
A.5 ANALYSE ELEMENTAIRE CHNSO.....	225
A.6 FLUORESCENCE X.....	226
<b>ANNEXE B : CARACTERISTIQUES DES MATIERES PREMIERES, DU BIOCHAR, ET DE CHARBON ACTIF, ADSORPTION .....</b>	<b>228</b>
B.1 PREPARATION DU CHARBON ACTIF.....	228
B.2 CARACTERISATION THERMIQUE.....	229
B.3 CHIMIE DE SURFACE DE BIOCHAR ET DE CHARBON ACTIF.....	229
B.3.1 DETERMINATION DES PH DE POINT DE CHARGE NULLE ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ).....	229
B.3.2 TITRATION DE BOEHM.....	229
B.4 PROPRIETES TEXTURALES : ISOTHERME D'ADSORPTION D'AZOTE ( $\text{N}_2$ ).....	230
B.4.1 CALCUL DE LA SURFACE SPECIFIQUE $\text{S}_{\text{BET}}$ .....	231
B.4.2 CALCUL DE VOLUME TOTAL.....	233
B.4.3 CALCUL DE VOLUME MICROPOREUX.....	234
B.4.4 CALCUL DE VOLUME MESOPOREUX.....	234
B.5 NOMBRE D'IODE.....	235
B.6 NOMBRE DE BLEU DE METHYLENE (BM).....	236
B.7 MONTAGE DE L'ADSORPTION DE THIOPHENE.....	238
<b>ANNEXE C : ESSAIS DE DESULFURATION.....</b>	<b>239</b>
C.1 ANALYSE MICRO-GC.....	239
C.2 CONNEXION $\text{CO}_2$ POUR LES ESSAIS DE REGENERATION.....	239
C.3 ANALYSE GC-MS.....	240

## Liste des abréviations

PU	Pneus usagés
HPPU	Huile de pyrolyse de pneus usagés
ATG	Analyse thermogravimétrique
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
FWO	Flynn Wall Ozawa
DAEM	Modèle à énergie d'activation distribuée
Ea	Energie d'activation
A	Facteur de fréquence
CA	Charbon actif
MSR	Méthodologie de la surface de réponse
MC	Marc du café
CA- MC	Charbon actif à base du marc de café
IN	Indice d'iode
BM	Indice de bleu de Méthylène
A	Concentration d'acide
B	Taux d'imprégnation
C	Température d'activation
CV	Coefficient de variation
Th	Thiophène
BT	Benzothiophène
DBT	Dibenzothiophène
MBT	4- méthylbenzothiophène
MDBT	4-méthyl dibenzothiophène
DMDBT	4,6-dimethyl dibenzothiophène
ND	Noyaux de dattes
C <sub>café</sub>	Char issu de la pyrolyse de marc de café
C <sub>dattes</sub>	Char issu de la pyrolyse des noyaux de dattes
C <sub>AC</sub>	Charbon actif commercial
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
W <sub>s</sub>	La quantité thiophène adsorbée à la saturation
W <sub>p</sub>	La quantité de thiophène adsorbée au point de percée
t <sub>p</sub>	Le temps de percée
t <sub>e</sub>	Le temps de saturation
LN	La longueur non utilisée du lit

# Introduction générale

Ce travail fait partie d'un projet PHC-Utique dans le cadre d'une thèse en cotutelle formée par une collaboration entre deux unités de recherches :

- Le laboratoire GEPEA (Génie des Procédés - Environnement - Agroalimentaire) UMR CNRS 6144, Département Systèmes Energétiques et Environnement (DSEE) de Mines Nantes.
- Le laboratoire de recherche en sciences et technologies de l'environnement LR16ES09, Institut supérieur des sciences et technologies de l'environnement, Borj Cédria, Université de Carthage, Tunisie.

Cinq personnels ont contribué à ce travail : Dr. Mylène Marin Gallego, Dr. Jean-François Largeau, Pr. Mohand Tazerout (IMT Atlantique, Nantes), Dr. Sana Kordoghli, et Pr. Fethi Zagrouba (ISSTE, Borj Cédria). Le projet PHC-Utique ainsi que l'université de Gabès ont permis en partie le financement de cette thèse en lui offrant par ailleurs un cadre scientifique et humain original. Différents séjours (17 mois en totale) ont été effectués au laboratoire DSEE de l'IMT Atlantique. Malgré cet éloignement géographique, les apports scientifiques entre les deux laboratoires ont animé la réussite de ce projet transversal.

## I. Contexte énergétique et environnementale

Dans un contexte de pollution sans cesse croissante, la situation environnementale mondiale est devenue de plus en plus préoccupante. En général, les politiques énergétiques magistrales ont été divisées en deux catégories qui sont : le déploiement des ressources énergétiques renouvelables, le recyclage et la réutilisation des déchets énergétiques [1].

Avec l'augmentation significative du transport automobile, la production de pneus usagés n'a cessé d'augmenter au cours des dernières décennies. Chaque année, environ 1,5 milliard de pneus sont produits dans le monde, ce qui correspond à 17 millions de tonnes de pneus usagés environ [2]. L'Europe représente 24% de la production mondiale de pneus usagés avec une estimation de 5,5 millions de tonnes de stocks de pneus illégalement éliminés et 600 millions d'euros de frais de gestion [3], [4]. Ces chiffres montrent la menace croissante de ces déchets sur la santé humaine et l'environnement. De même, la croissance continue du parc automobile en Tunisie a généré 25000 tonnes de pneus usagés en 2005 et dépassera 2,5 millions unités en 2025 (agence nationale de gestion des déchets, Tunisie) [5]. Vu cette production considérable,

un problème de gestion environnementale se pose. D'où la valorisation de ces déchets conduit à la protection de l'environnement et à la minimisation des coûts de stockage et de réutilisation. Les pneus usagés sont considérés comme une source de «pollution noire» en raison de leur faible efficacité de recyclage et des problèmes environnementaux liés à leur mauvaise manipulation [6]. Les propriétés des pneus, comme la résistance aux dommages mécaniques et la longue durée de vie quelles que soient les conditions météorologiques, rendent leur élimination très difficile. Le caoutchouc est résistant à l'abrasion et à l'eau. Il résiste également à la chaleur, à l'électricité, à de nombreux produits chimiques et aux bactéries également. En effet, les micro-organismes ont besoin de plus de 100 ans pour détruire les pneus [7]. De nombreux traitements ont été proposés pour l'élimination et le recyclage des pneus usagés, tel que l'incinération, la mise en décharge, la gazéification et la pyrolyse. L'incinération est une méthode d'élimination très courante des déchets solides. Par contre cette technique produit plusieurs sorte de pollutions secondaires, et en particulier les dioxines dans le cas des pneus usagés [8].

Au cours des dernières décennies, le traitement des pneus usagés par pyrolyse a été largement étudié en raison de ses avantages environnementaux. En effet, la pyrolyse est considérée comme étant l'une des utilisations alternatives les plus prometteuses. Elle consiste en un traitement thermochimique où les déchets pneumatiques sont convertis en produits volatils (condensables et non condensables) et solides (char) dans des conditions non oxydantes (atmosphère inerte) sous une température allant de 450 à 600 °C [9].

L'huile pyrolytique (volatils condensables) est considérée comme étant le principal produit de la pyrolyse de pneus usagés. Son pouvoir calorifique élevé et sa composition pourraient favoriser son utilisation comme remplaçant des carburants conventionnels [8].

## **II. Problématique concrète**

Bien que des recherches approfondies axées sur la pyrolyse des pneus usagés ont été menées au cours des dernières décennies, seules quelques découvertes scientifiques ont été converties en industrie. En effet, l'inefficacité du transfert de chaleur du réacteur pyrolytique a entraîné une consommation d'énergie élevée et un faible bénéfice économique, ce qui a découragé sa promotion.

De plus, la basse qualité des produits pyrolytiques les rendent inutilisables directement [6]. L'huile issue de la pyrolyse des pneus usagés est chimiquement complexe, contenant plus de 100 composés identifiés tels que les paraffines, les oléfines et les composés aromatiques [9].

L'huile pyrolytique peut être utilisée comme carburant pour les chaudières, les générateurs et les moteurs lourds en raison de sa valeur énergétique élevée (43 MJ/Kg) [10]. Cependant, en raison de la présence de soufre, d'azote et d'hydrocarbures lourds, celle-ci nécessite une amélioration catalytique supplémentaire pour être utilisée, en particulier comme carburant pour les véhicules [11].

Dans les pneus, le soufre existe sous forme de sulfures thiophénique et inorganiques. Il est incorporé par un adjuvant de traitement durant le processus de vulcanisation. Le soufre dans les pneus usés est généralement transformé en  $H_2S$ ,  $CH_3SH$ ,  $COS$  et  $SO_2$  pendant la pyrolyse [12]. Les sulfures ( $CS_2$ ,  $H_2S$ ) et le thiophène sont les principales espèces soufrées dans les résidus pyrolytiques solides, tandis que le thiophène et les sulfites ( $SO_2$ ) sont des composés sulfureux prédominants identifiés dans l'huile de pyrolyse [6].

D'autre part puisque, la teneur en goudrons représente l'un des aspects les plus importants à prendre en compte pour l'optimisation des conditions de pyrolyse, l'étude de la littérature a montré que toutes les conditions de pyrolyse contribuent à différentes échelles à la promotion des réactions de la production des goudrons [13].

Dans ce contexte et dans le cadre d'une démarche innovante, le but de cette thèse est d'effectuer l'élimination de thiophène des huiles pyrolytiques avant de les condenser. D'où une désulfuration ex-situ à chaud des volatils issus de la pyrolyse des pneus usagées. De plus l'amélioration simultanée de la qualité des volatils pyrolytiques par craquage des goudrons sera prise en compte.

### **III. Objectifs de la thèse**

Parmi les diverses techniques d'élimination du soufre, l'adsorption par des matériaux à base de carbone s'est avérée économique et rentable pour les unités d'élimination du soufre à moyenne et petite échelle [14].

Ces dernières années, l'idée nouvelle d'utiliser les déchets de la biomasse comme source d'adsorbants de gaz toxiques et de divers liquides a été développée [15]. Le terme biochar a été utilisé pour désigner ces matériaux de plus en plus populaires et rentables. Le biochar est un produit riche en carbone de la décomposition thermique de la biomasse, qui est abondamment disponible, dans une atmosphère inerte. Il est également connu que le rendement en biochar des procédés de pyrolyse/gazéification est considérable. En conséquence, le biochar peut être produit en grande quantité à bas prix [16].

La recherche sur le biochar a de plus en plus retenu l'attention. L'échelle et l'utilisation de biochar dans le monde peut varier considérablement, ce qui dépend des matières premières, des utilisations prévues du biochar, des technologies de production, des économies locales et de l'environnement [17]. La recherche croissante sur le biochar a inauguré des domaines multidisciplinaires de recherche scientifique et d'applications d'ingénierie. Tout comme les autres catalyseurs, le biochar en tant que catalyseur souffre d'une désactivation. Le biochar utilisé peut être utilisé comme engrais ou pour l'amendement du sol. Il peut également être utilisé pour les applications de production combinée de chaleur et d'électricité [18]. Par conséquent, contrairement à d'autres catalyseurs désactivés, qui étaient jusqu'à présent utilisés dans la pyrolyse des déchets de pneus, le biochar utilisé est considéré comme une substance précieuse. L'objectif de cette thèse est d'étudier la possibilité de mettre en œuvre des résidus solides (biochars) issus de pyrolyse de divers déchets agroalimentaires (noyaux de dattes, marc du café.) dans un procédé ex-situ de désulfuration des volatils issus de la pyrolyse des pneus usagées ainsi que d'identifier les relations entre leurs propriétés physico-chimiques et l'efficacité d'amélioration de la qualité des volatils.

D'autre part, et puisque, la teneur en goudrons représente l'un des aspects les plus importants à prendre en compte pour l'optimisation des conditions de pyrolyse, l'étude de la littérature a montré que toutes les conditions de pyrolyse contribuent à différentes échelles à la promotion des réactions de la production des goudrons [13]. En effet, plusieurs études ont confirmé que l'utilisation de biochar peut également réduire la teneur en goudrons dans le gaz [19]. Pour cela nous avons pensé à combiner l'étude de la désulfuration ainsi que la possibilité de craquage des goudrons présents dans les volatils issus de la pyrolyse de pneus sur des charbons. Les résultats obtenus ont été comparés à celles au charbon actif commercial. À notre connaissance, c'est la première fois que l'interaction entre adsorption de composés soufrés à haute température et l'élimination des goudrons sur des biochars et de charbon actif est étudiée. Afin de mieux comprendre le phénomène de désulfuration et du craquage et vu la complexité de la composition du liquide pyrolytique nous avons choisi de travailler avec un liquide pyrolytique synthétique innovant représentatif de l'huile issue de la pyrolyse de pneus usagés.

Pour cela une pilote expérimentale dédiée à l'épuration du mélange synthétique a été développée. Cette installation est consacrée à l'adsorption de thiophène à haute température. ainsi qu'au craquage des goudrons.



## IV. Plan de la thèse

Ce manuscrit entend retracer la logique et la méthodologie suivies pour répondre à l'ensemble de ces enjeux exposés. Ce travail de thèse s'articulera autour de 4 chapitres :

*Le chapitre 1* consiste en une revue bibliographique des principales thématiques abordées dans cette thèse. Ce chapitre a pour objectif de fournir une description détaillée des procédés de désulfuration de l'huile de pyrolyse des pneus usagées et des procédés de craquage des goudrons. Les méthodes de production du biochar et du charbon actif sont aussi développées.

*Le chapitre 2* étudie le comportement de la décomposition thermique de différents résidus agroalimentaires (résidus dattiers, noyaux d'olives et marc du café) en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG). Ainsi, plusieurs méthodes cinétiques typiques ont été utilisées. Une compréhension approfondie du comportement de la pyrolyse de ces biomasses a permis de fournir des lignes directrices pour leurs post-utilisation comme des biochars utiles à l'amélioration de la qualité des volatils issus de la pyrolyse des pneus usagés. Afin d'étudier les autres voies de valorisation de ces résidus, une activation chimique à l'acide phosphorique a été appliquée pour l'un de ces résidus (le marc de café) afin de l'utiliser comme charbon actif dans des essais de désulfuration en mode statique. Le charbon actif préparé à partir du marc de café a été optimisé à l'aide de la Méthodologie des Surface de Réponses (MSR). Le charbon actif optimisé a été utilisé par la suite pour la désulfuration par adsorption du thiophène dans la phase gazeuse à température ambiante en mode statique.

*Le chapitre 3* présente les matériaux et les méthodes utilisées pour la production des biochars, le choix du liquide synthétique représentatif de l'huile pyrolytique de pneus usagés ainsi que l'optimisation du fonctionnement de l'installation d'épuration de l'huile synthétique (adsorption du thiophène et craquage des goudrons).

*Le chapitre 4* regroupe les principaux résultats obtenus de la caractérisation multi-échelle des biochars et de charbon actif commercial. De plus, les différents résultats en mode dynamique de désulfuration par adsorption, de craquage, ainsi que de régénération en utilisant ces matériaux sont exposés. L'impact des conditions opératoires a été également discuté. Une caractérisation des matériaux après utilisation a été également exploitée.

# **Chapitre 1: Etat de l'art : les méthodes classiques de traitement des hydrocarbures en vue de leurs applications aux espèces volatils issues de la pyrolyse des pneus usagés.**

## **Introduction**

De nos jours, l'approvisionnement énergétique et la pollution de l'environnement sont des problèmes internationaux importants.

La grande quantité de pneus usagés (PU) représente un problème particulier. Chaque année, 1,5 milliard de pneus environ sont produits dans le monde, ce qui correspond à 17 millions de tonnes de pneus usagés environ. En 2013, les pneus usagés dans les pays de l'Union européenne sont estimés à 3,6 millions de tonnes [2]. Malheureusement, dans certains pays, comme la Tunisie les pneus usagés sont toujours abandonnés dans la nature. Faute de chiffres actualisés depuis 2010 l'estimation du gisement national en déchets pneumatiques a été établie en considérant les valeurs et les statistiques fournies par différents rapports de la Société Tunisienne de l'Industrie Pneumatique (STIP), de l'Institut National des Statistiques (INS) et de l'Agence National de Protection de l'Environnement (ANPE). La quantité de pneus usagés est alors estimée à 32000 tonnes en 2014 [20].

La gestion des pneus usagés doit ainsi suivre la hiérarchie généralement admise : prévention, minimisation des déchets, réutilisation, recyclage, et valorisation énergétique [2]. Sienkiewicz et al. [4] ont étudié les différentes méthodes de valorisation des déchets de pneus dans l'Union européenne. Ils se sont concentrés sur la législation et ont brièvement décrit et comparé les méthodes disponibles telles que la récupération d'énergie, la pyrolyse et le recyclage des produits. La pyrolyse est considérée comme étant l'une des méthodes les plus prometteuses pour la valorisation énergétique de ces déchets.

### **1.1 Produits issus de la pyrolyse de pneus usagés**

La pyrolyse est un procédé de conversion thermochimique de produits solides en absence d'oxygène. L'azote est le gaz le plus fréquemment utilisé pour inerte le milieu pyrolytique. Son rôle est de favoriser l'évacuation des gaz formés et d'empêcher des réactions secondaires hétérogènes avec le résidu solide formé [21]. Les produits issus de la pyrolyse sont composés d'une fraction volatile et d'un résidu solide. La "fraction volatile" est défini comme étant

l'ensemble des composés condensables (fraction liquide) et non condensables (fraction gaz). Selon la littérature, la composition et les proportions des produits issus de la pyrolyse dépendent fortement de la technologie utilisée et des conditions du processus, en particulier la température, la vitesse de chauffage, la pression et le temps de séjour [22]. Par conséquent, chacune des trois fractions obtenues pour la pyrolyse de PU (gaz, liquide et char) a un large éventail d'applications (voir figure 1.1). Puisque, le procédé de pyrolyse des PU n'étant pas le cœur du sujet de ce manuscrit, les technologies de pyrolyse ne seront pas abordées dans ce chapitre. Il existe néanmoins des revues de la littérature exhaustives sur ce sujet [23], [24].

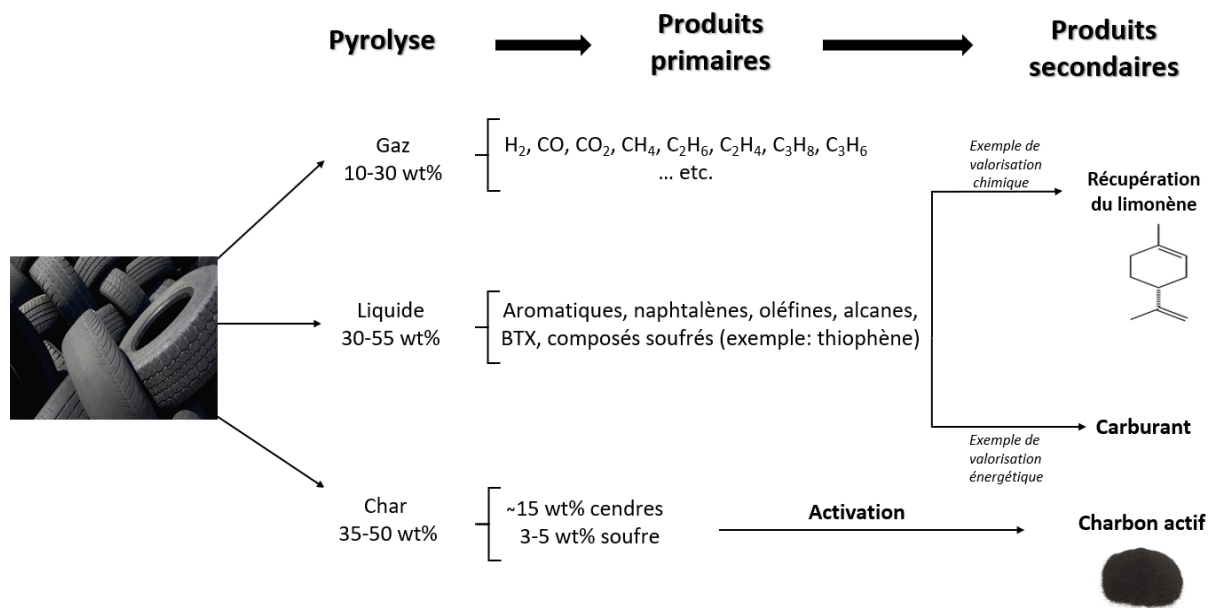


Figure 1.1: Produits primaires et secondaires dérivés de la pyrolyse des PU [22].

### 1.1.1 Huile pyrolytique

L'huile issue de la pyrolyse de pneus usagés (HPPU) est un liquide brunâtre qui rassemble au pétrole brut [22]. Le pouvoir calorifique de l'huile pyrolytique varie entre 40-45 MJ.kg<sup>-1</sup> [25]. Malgré les différentes technologies et conditions opérationnelles affectant fortement le rendement en huile, sa composition ne varie pas aussi significativement que celle de la fraction gazeuse [22]. Selon le type de pneus utilisés pour la pyrolyse et les paramètres du procédé, le rendement varie de 35 à 50 %m environ d'huile [26]. L'HPPU est un mélange complexe d'hydrocarbures composé [22]:

- De paraffines linéaires C<sub>6</sub>-C<sub>37</sub>, et en particulier C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> ;
- D'alcènes en faible concentration, en particulier de butadiène non condensé, de pentènes, de pentadiènes et d'isoprène ;

- D'aromatiques en grande quantité, de naphènes et de terpènes (avec une quantité totale d'environ 65 %m [27]), en particulier le limonène, le BTX, et les aromatiques alkylés.

Dans ce contexte, Dębek et Walendziewski [26] ont réalisé des analyses par la méthode GC-FPD sur des huiles produites par pyrolyse des pneus (mélange de pneus de divers types). Selon eux, cette huile contient 47 %m de composés aromatiques, 13 %m d'alcane, 7 %m de diènes, 6 %m de composés cyclo aliphatiques et aromatiques, 5 %m de cycloalcènes, 2 %m de substances polymères, 1 %m de composés contenant de l'oxygène et des nitrites et autres composés non identifiés.

En général, la littérature indique que la quantité des composés aromatiques dans les HPPU accroît avec la température de pyrolyse. Ceci peut être expliqué par l'augmentation des réactions de recombinaison entre les radicaux libres aliphatiques et aromatiques et également à la cyclisation des chaînes aliphatiques. L'élévation du temps de séjour des substances volatils dans le réacteur de pyrolyse entraîne également une augmentation du rendement des aromatiques et des aromatiques polycondensés [22].

Compte tenu de son pouvoir calorifique (40-45 MJ.kg<sup>-1</sup> [25]), de son point d'ébullition (62 °C -352 °C environ [26]) et de sa stabilité au stockage (point d'éclair : 20-65 °C [9]), les HPPU sont une alternative intéressante au naphta, au diesel, ou à l'essence [22]. En plus de leur utilisation comme carburant, les HPPU se sont révélés être une source potentielle d'aromatiques légers tels que le benzène, le toluène et le xylène (BTX), qui ont une valeur marchande plus élevée que les huiles brutes. De même, il a été démontré que les liquides pyrolytiques contiennent du terpènes tel que le dl-limonène, un hydrocarbure léger de grande valeur [28]. La présence du dl-limonène (dipentène) dans les HPPU provient essentiellement de la dégradation thermique du polyisoprène (un composé de caoutchouc de pneus). Le dipentène est utilisé dans la formulation de solvants, de résines et d'adhésifs industriels, ainsi que comme agent dispersant pour les pigments, pour le nettoyage des cartes de circuits électroniques, ou comme ingrédient actif dans différents produits pesticides [25]. Néanmoins, il est difficile d'obtenir une concentration en dl-limonène plus élevée que 62 %m. Ceci est attribué à la présence des composés qui ont le même point d'ébullition que le dl-limonène. Les composés soufrés, procurent une odeur désagréable à la fraction contenant le dl-limonène [29]. Un rendement notable de ces composés dans la composition chimique du HPPU impacte la rentabilité de leur récupération et peut avoir un impact significatif sur la viabilité économique de la pyrolyse des pneus usagés. Le prix du dipentène varie actuellement entre 1500 et 2400 US \$ par tonne [2].

La littérature [29], [30], [31], [32] a montré que l'obtention d'une fraction hautement concentrée en limonène de qualité suffisante à partir des HPPU n'est pas un exercice trivial. En particulier, l'élimination des composés soufrés et la séparation du dl-limonène des autres composés tel que le 1, 2, 3-triméthylbenzène, le m- et du p-cymène et l'indane sont des défis qui devront être relevés à l'avenir.

### **1.1.2 Gaz pyrolytique**

La partie non condensable des produits volatils issus de la pyrolyse des pneus usagés est appelée gaz pyrolytique. Il a un pouvoir calorifique de 42 MJ. kg<sup>-1</sup> environ [2]. Le gaz pyrolytique est un mélange de hydrocarbures C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (paraffines et oléfines), H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, avec des traces de SH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> [22]. Les produits soufrés sont issus principalement de la volatilisation du soufre utilisé dans la réaction de vulcanisation durant le processus de production de pneus [33]. Sa concentration dans la fraction gazeuse est généralement faible. En ce qui concerne les hydrocarbures, le méthane et les butènes (en particulier le butadiène) sont prédominants [34]. La littérature s'accorde sur le fait que le rendement global en gaz augmente avec l'augmentation de la température du procédé [9]. À des températures plus élevées, le craquage thermique de la vapeur d'huile de pyrolyse se produit, donc plus de gaz sont produits. Le taux de chauffage et le temps de séjour du gaz de pyrolyse peuvent également avoir un impact significatif sur les rendements relatifs de gaz [2].

L'utilisation la plus courante du gaz pyrolytique est la combustion afin de fournir l'énergie requise par le processus de pyrolyse. En effet, l'enthalpie de réaction de pyrolyse s'est avérée être de l'ordre de 270 J. g<sup>-1</sup> et le pouvoir calorifique brut du gaz pyrolytique est de 2900 J. g<sup>-1</sup> [35]. Il y a donc suffisamment d'énergie pour satisfaire les exigences de la réaction, et compenser les pertes de chaleur ou pour une utilisation à d'autres fins.

### **1.1.3 Résidu solide (char)**

Le charbon dérivé de la pyrolyse des PU est un matériau solide riche en carbone, composé du noir de carbone initial, de composés inorganiques (comme le Zn, Si et Ca) et d'autres solides à base de carbone générés par la repolymérisation du butadiène (BR) et du styrène butadiène (SBR) [34], [22]. Les valeurs typiques du rendement en char se situent entre 38 et 40 %m pour des températures supérieures à 500 °C. Cependant, ces valeurs varient considérablement en fonction de la technologie et des conditions opératoires employées [22]. Le rendement et la qualité du char sont d'une grande importance lors de l'évaluation de la faisabilité économique de la pyrolyse des PU. Néanmoins, l'intérêt économique de cette voie de valorisation reste dû à

la demande croissante de noir de carbone, qui est en hausse de 4% par année [22]. Selon la littérature, suite à la pyrolyse des PU, près de la moitié de la teneur totale en soufre des pneus bruts reste dans le char sous forme de sulfures [36]. Pour cela, son utilisation comme adsorbant nécessite forcément un prétraitement.

## **1.2 Procédés de craquage des hydrocarbures**

Pour des raisons économiques, l'huile issue de la pyrolyse des pneus est considérée comme étant le produit le plus important de l'opération de pyrolyse d'où le plus facilement négociable sur le marché [26]. Ainsi, comme mentionné dans le paragraphe 1.1.1, celui-ci peut être utilisé comme carburant. Cependant, sa teneur élevée en hétéroatomes et en aromatiques exige que cette huile soit mélangée au diesel ou prétraitée afin d'obtenir un produit capable de satisfaire aux exigences strictes en matière d'émissions (CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> et fumée) des carburants automobiles [37].

Pour mesurer le progrès technique avec un concept ou une conception de carburant, une échelle TRL "Technology Readiness Level" peut être appliquée aux technologies de craquage des hydrocarbures. Le TRL d'un processus est un terme utilisé pour décrire la maturité de la technologie et qui offre un moyen de comparaison entre les différentes technologies [38]. Des industries du monde entier ont utilisé l'évaluation TRL. Au fur et à mesure qu'un processus industriel évolue d'un TRL inférieur à un TRL supérieur, il passe d'une idée conceptuelle à une application entièrement développée qui peut être utilisée dans une situation opérationnelle [39]. Les technologies qui n'ont été développées qu'au niveau universitaire ou de la recherche ont un TRL faible. Le TRL de moyenne à haute gamme fait référence aux petites et moyennes entreprises dotées d'une technologie prototype ou prête à l'emploi, qui peuvent être mises à l'échelle avec succès [40].

Le tableau 1.1 présente un résumé des TRL depuis l'idéation (TRL 0) jusqu'à la mise en œuvre commerciale complète (TRL 9). Les grandes étapes de la commercialisation de la technologie sont la recherche, le développement, la démonstration et le déploiement [41].

Tableau 1.1: Evaluation générale des niveaux de maturité d'une technologie (TRL) [41].

Niveau TRL	Description	Secteur
0	Début de l'idée	Découverte
1	Observation du principe de base	Secteur public/Organismes de recherche et universités
2	Formulation du concept technologique	
3	Preuve expérimentale du concept	
4	Validation des fonctions clés du concept en laboratoire	Partenariat public-privé/Instituts de recherche technologique et R&D privée
5	Validation de la technologie en environnement représentatif	
6	Démonstration dans un environnement réel simulé	
7	Démonstration dans un environnement opérationnel	Secteur privé/Industries
8	Qualification du système complet dans un environnement opérationnel	
9	Validation du système dans un environnement réel	

Ainsi, l'amélioration de la qualité de carburant par craquage peut être développée et mise à l'échelle selon l'approche (TRL) permettant ainsi d'évaluer la maturité des technologies de craquage. La littérature a montré qu'il existe deux technologies à un TRL élevé de 9 : le craquage thermique et le craquage catalytique (voir figure 1.2) [42]. Dans ce travail, on s'est focalisé sur l'étude du craquage catalytique avec un niveau TRL de 9.

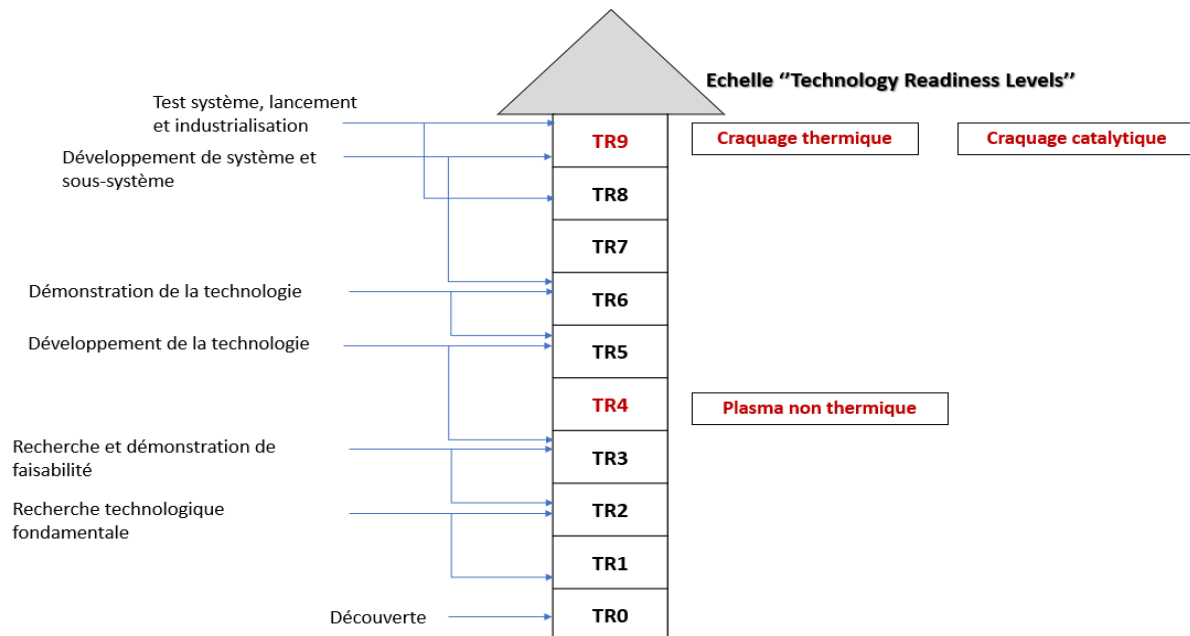


Figure 1.2 : Echelle TRL des technologies de craquage des hydrocarbures [40], [42].

### 1.2.1 Craquage thermique

Le craquage thermique se déroule à de hautes températures (allant jusqu'à 1300 °C) pour décomposer les composés organiques à longues chaînes en petites molécules qui se retrouveront sous forme de gaz [43]. Un temps de séjour prolongé (1-6 min [44], [45]) des vapeurs d'hydrocarbures dans la zone chaude du réacteur peut conduire à une production élevée de gaz sec via des mécanismes de craquage des radicaux libres non sélectifs [46]. Le craquage thermique aboutit à des gaz légers mais aussi à des particules de carbone appelées « suies » ou « coke ». Ces composés peuvent accroître la quantité de particules à éliminer avant l'utilisation du gaz d'où la diminution de sa teneur énergétique [47].

### 1.2.2 Craquage catalytique

Le craquage catalytique est défini comme étant un processus de décomposition qui fonctionne à température modérée en présence d'un catalyseur [48]. Par conséquent, le rendement gazeux augmente considérablement, suivi d'une diminution de la masse volumique de la fraction volatile par rapport à celle issue du craquage thermique simple. Ceci est dû au fait que le craquage catalytique des vapeurs de pyrolyse sur des catalyseurs offre un moyen prometteur pour produire des hydrocarbures aromatiques monocycliques plus légers [49]. Les produits ainsi développés permettent d'obtenir une fraction d'hydrocarbures plus intéressantes. La température de réaction typique pour le craquage catalytique varie de 450 à 560 °C [50]. Pour que des réactions de craquage catalytique aient lieu, les réactifs doivent pouvoir atteindre les sites actifs à la surface des catalyseurs [48].

Selon l'emplacement du catalyseur dans le système, il est possible de différencier deux modes de conversion catalytique [51] :

- la conversion « in-situ » : le catalyseur est placé dans le réacteur de pyrolyse seul ou en mélange avec un autre matériau inerte. Dans ce cas nous parlons de la pyrolyse catalytique.
- la conversion « ex-situ » : le catalyseur est placé dans un réacteur secondaire à la sortie du réacteur de pyrolyse. Dans ce cas, nous parlons de la conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse.

L'utilisation d'un réacteur catalytique en aval de la pyrolyse dans la configuration ex-situ présente divers avantages principalement liés à la possibilité d'effectuer un contrôle indépendant des conditions opératoires, telles que : la température de catalyse, le temps de séjours et l'atmosphère réactive. D'où, le couplage pyrolyseur-réacteur catalytique peut augmenter le temps de séjour des vapeurs dans le système, et ainsi améliorer la qualité du



liquide pyrolytique. Le craquage catalytique ex-situ apparaît comme une des solutions les plus intéressantes pour le craquage des volatils issus de la pyrolyse de pneus usagés. En effet, les composés aromatiques présents dans le HPPU sont très stables. Durant le craquage catalytique, les aromatiques lourds (sans chaîne latérale), qui sont peu sensibles aux réactions de craquage thermique “classique”, conduisent à la production du coke sur la surface du catalyseur tandis que le craquage des aromatiques légers (avec chaîne latérale) conduisent à la formation des oléfines et des aromatiques [52]. Un verrou à cette technique est que la qualité de la matière entrante a une influence considérable sur la sélectivité du craquage catalytique. La présence des hétéroatomes tel que le soufre et l’azote donnent naissance à des réactions parasites. Les molécules soufrés et azotés sont transformées partiellement en H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub> [53].

On distingue ainsi différents procédés de craquage catalytique de technologie spécifique.

### **1.2.2.1 Craquage catalytique à lit fixe**

Le procédé catalytique à lit fixe est le premier utilisé industriellement. Comme son nom l’indique le catalyseur est fixe dans le réacteur et on opère une alimentation continue de la charge. Le lit fixe est le procédé Houdry dans lequel les vapeurs d'huile chaude passent à travers un catalyseur : c’est la méthode dite « statique ». Le processus est cependant continu car les vapeurs d'huile alternent entre plusieurs lits de catalyseur, en répétition cyclique. Le cycle typique pour les unités Houdry est une période de 10 minutes au cours de laquelle l'huile est en contact intime avec le catalyseur, suivi de deux autres périodes au cours desquelles le catalyseur est purgé à la vapeur, et enfin la coke formée à la surface du catalyseur est brûlée par une combustion à l’air [54].

Une récente étude développée par Wang et al. [55] a utilisé le char issu de la pyrolyse des pneus usagés comme catalyseur de craquage des volatils de pyrolyse de PU dans un procédé catalytique à deux étages. Le réacteur de pyrolyse est un tube de quartz avec un diamètre intérieur de 24 mm et une hauteur de 520 mm. Le réacteur a été chauffé extérieurement par un four électrique à deux étages. Les résultats ont montré que le char préparé à 600 °C a abouti à une sélectivité élevée en termes des composés légers, et en particulier le rendement en aromatiques simples (1 seul cycle). Le rendement en aromatiques à un seul cycle variait de 38,45 à 50,66% en absence et en présence de char pyrolytique respectivement. Les résultats optimaux en termes de sélectivité des aromatiques à un seul cycle ont été obtenus à une température de catalyse allant de 500 à 550 °C. Cependant, un rendement plus élevé de gaz et de produits chimiques de grande valeur a été obtenu à 600 °C.

### 1.2.2.2 Hydrotraitement et hydrocraquage

L'hydrotraitement est une réaction entre les composés organiques en présence d'hydrogène à haute pression pour éliminer l'oxygène (désoxygénation) ainsi que d'autres hétéroatomes (azote, soufre et chlore) [56]. L'hydrotraitement est un procédé largement utilisé dans l'industrie pétrolière pour produire des carburants de haute qualité et pour réduire la teneur en soufre, en azote et/ou en métal [57]. Ce procédé est relativement économe en carbone, car l'oxygène est principalement éliminé sous forme d'eau, mais il consomme une grande quantité d'hydrogène. L'élimination de l'oxygène du carburant augmente non seulement son contenu énergétique mais améliore également sa stabilité. L'huile produite est sensiblement désoxygénée mais contient encore de nombreuses molécules trop grosses pour être utilisées comme carburants de transport [56].

L'hydrocraquage est un processus qui décompose les molécules d'hydrocarbures complexes en molécules plus simples, en présence d'un catalyseur et sous une pression partielle élevée d'hydrogène gazeux. Il s'agit d'une méthode établie et fiable pour transformer des fractions de pétrole lourd de faible valeur en produits de plus grande valeur. Plusieurs catalyseurs sont utilisés dans la réaction d'hydrocraquage comprennent des métaux de transition tels que Pt, Ni, Mo, et Fe et des solides acides supportés tels que la silice-alumine, les zéolithes et la zircone sulfatée. Ces catalyseurs intègrent à la fois des activités de craquage et d'hydrogénation du carburant [58].

La mise à niveau des HPPU par deux étapes d'hydrotraitement consécutives a été proposée dans la littérature : une première étape d'hydrotraitement en utilisant des catalyseurs à base de métaux de transition (Ni Mo) [59] et une deuxième étape consécutive d'hydrocraquage avec des catalyseurs à base de métaux précieux (Pt Pd) [60]. En effet, Hita et al. [59] ont étudié la valorisation de l'huile de pyrolyse des pneus par hydrotraitement afin d'améliorer les propriétés de ses différentes fractions (naphta, diesel et gazole) en vue d'être utilisées comme un mélange potentiel dans les raffineries. L'HPPU a été produite dans un réacteur conique (à 500 °C) puis acheminée vers l'unité d'hydrotraitement composée d'un réacteur catalytique à lit fixe. Les conditions expérimentales d'hydrotraitement sont : 275–375 °C, 65 bars, un rapport de H<sub>2</sub>/huile de 1000% vol, une vitesse spatiale de 4,15 h<sup>-1</sup> et un temps d'expérience de 24 h. Les catalyseurs étudiés sont le Ni Mo supportés sur divers matériaux poreux différents : le  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (catalyseur ALM), le SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (catalyseur ASA), le SBA-15 (catalyseur SBA), et le MCM-41 (catalyseur MCM). Les résultats d'hydrotraitement des HPPU, indiquent l'aptitude de catalyseur ASA (NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à obtenir la plus forte proportion de naphta (25% m) et de

diesel (57% m), de catalyseur ALM (NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à augmenter le rendement en paraffines et l'indice de cétane<sup>1</sup> dans le diesel, et de MCM à assurer la plus grande quantité de gazole (26% m) et la plus faible quantité de naphta (22,3% m).

Afin d'obtenir des carburants avec une teneur encore plus faible en naphènes et en aromatiques, les auteurs supposent qu'un lit catalytique supplémentaire avec une acidité et une activité d'hydrogénation plus fortes doit être utilisé. Pour cela les résultats obtenus par ce travail ont été pris pour des études complémentaires afin d'obtenir des carburants naphta et diesel plus propres en réduisant la concentration en aromatiques dans l'huile de pyrolyse de pneus usés préalablement hydrotraitée, par hydrocraquage. Les auteurs [60] ont ainsi utilisé la même unité pour réaliser les essais d'hydrocraquage sur une HPPU hydrotraité précédemment dans les conditions expérimentales suivantes : 440-500 °C; 65 bar; un rapport H<sub>2</sub>/huile de 1000% vol et un catalyseur Pt Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats montrent que les réactions d'hydrocraquage produisent une quantité remarquable de composés paraffiniques qui ont augmenté (de 66,7 à 75,7% m) avec l'élévation de la température de réaction de 440 à 500 °C tandis que les composés aromatiques à 1 cycle et les composés naphéniques ont diminué (de 12,5 à 9,1% m et de 16,6 à 11,6% m, respectivement). Cependant la teneur en aromatiques à 2 cycles demeure presque invariable (environ 4% m). L'hydrocraquage avec un TRL de 7 (phase de démonstration dans un environnement opérationnel) [42] et malgré le fait que des résultats remarquables ont été obtenus après ces deux étapes, la quantité d'hydrogène requise et son coût élevé ont freiné l'intérêt pour cette stratégie [61].

Enfin, le principal avantage du craquage catalytique par rapport aux techniques d'hydrotraitement et d'hydrocraquage est la possibilité d'effectuer une stabilisation et désoxygénation partielle des huiles sans ajout d'hydrogène gazeux. C'est un atout important compte tenu du prix élevé et la disponibilité du d'hydrogène actuellement.

### **1.2.2.3 Craquage catalytique à lit fluidisé (FCC)**

Depuis sa commercialisation en 1936 par Eugène Houdry, le craquage catalytique est devenu l'un des plus importants procédés de raffinage. Le craquage en lit fluidisé circulant a été introduit en 1941. Il demeure jusqu'à nos jours la technologie dominante en raison de sa flexibilité. La première unité commerciale fut construite en 1942. Plus de cinquante ans plus tard, le FCC est encore l'application principale de la fluidisation avec plus de 350 unités en

---

<sup>1</sup> L'indice de cétane est l'aptitude à l'auto-inflammation d'un carburant. Plus l'indice de cétane est élevé, plus le délai d'inflammation est court et meilleure est la qualité de la combustion.

fonctionnement à travers le monde [62]. Les unités FCC convertissent les hydrocarbures lourds et les résidus de pétrole en hydrocarbures plus légers comme l'essence, le diesel et les gaz légers [63].

Un procédé typique de craquage catalytique à lit fluidisé consiste à mélanger une charge d'hydrocarbures préchauffée avec un catalyseur chaud comme l'illustre la figure 1.3. La réaction du craquage se déroule dans le « riser » grâce à l'injection de la charge lourde au sein d'un lit de catalyseur chaud et circulant. Dans cette partie, le coke se dépose sur le catalyseur et le désactive. Les produits de craquage et le catalyseur utilisé sont séparés dans le désengageur. Les gaz craqués sont dirigés vers le fractionnement primaire pour distillation et traitement spécifique. Le catalyseur utilisé est régénéré dans le régénérateur par la réaction de combustion en lit fluidisé. Une fois régénéré, le catalyseur est renvoyé en pied de riser pour un nouveau cycle réactionnel [46].

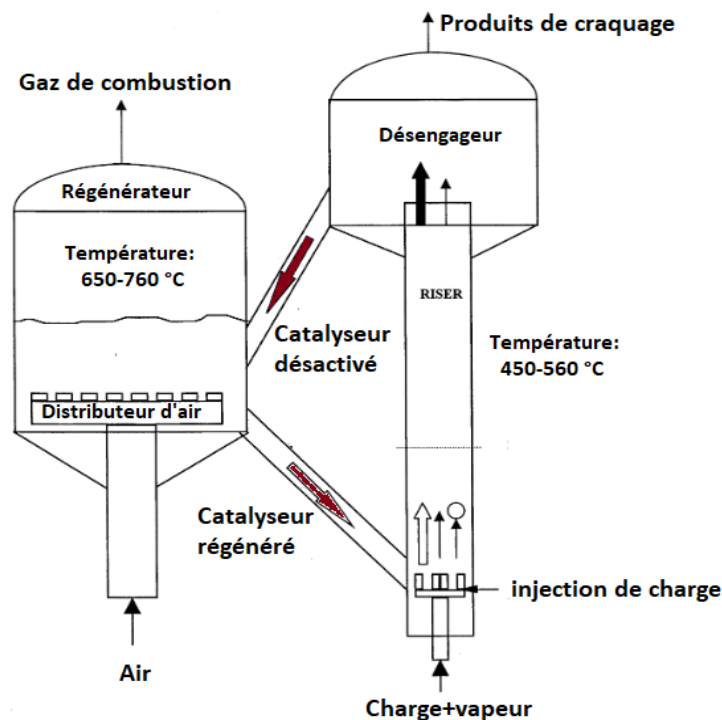


Figure 1.3 : Un schéma de principe de l'unité de craquage catalytique à lit fluidisé (FCC) [64].

Les principaux atouts de l'unité FCC sont [61] :

- sa mise en œuvre étendue dans les raffineries ;
- le moindre coût requis par rapport à celui des unités d'hydrotraitement ;
- sa polyvalence pour traiter des matières premières alternatives (huile pyrolytique de biomasse, huile pyrolytique du plastique, etc.).

La littérature a étudié le craquage catalytique à lit fluidisé des HPPU [37], [61]. Les résultats obtenus par ces travaux exposent la capacité de l'unité FCC pour la valorisation du HPPU. En effet, Rodríguez et al. [61] ont testé différents catalyseurs commerciaux (CAT-1, CAT-2, et CAT-3), utilisés dans le craquage catalytique à lit fluidisé (FCC), afin de valoriser l'huile de pyrolyse de pneus usagés (produite à 500 °C) en tant que carburant de type automobile. Les essais expérimentaux ont été réalisés dans un mini-lit fluidisé "CREC Riser Simulator Reactor", qui est un réacteur qui fonctionne parfaitement dans les mêmes conditions qu'une unité FCC industrielle. Les conditions expérimentales sont : une température de 470 à 560 °C ; un rapport massique catalyseur/huile (C/O) de 5 g<sub>cat</sub>/g<sub>HPPU</sub> ; et un temps de contact de 6 s. Avant le traitement, l'HPPU utilisée contient 55,2% m de charge lourde, 29,3% m de charge légère et 15,5% m du naphta. Suite au craquage, les résultats obtenus révèlent que les fractions de produit quantifiées sont les suivantes : gaz sec (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), gaz de pétrole liquéfié (GPL, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), naphta (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>), charge légère (LCO, C<sub>13</sub>-C<sub>20</sub>) et charge lourde (HCO, C<sub>20+</sub>). En se concentrant sur chaque fraction de ces produits, les rendements maximaux pour les fractions de gaz sec et de GPL (8,8 et 11,5% m, respectivement) sont obtenus avec le CAT-3 à une température de 560 °C. À 470 °C, le rendement en naphta obtenu par le CAT-1 et le CAT-2 est presque le même (37,6 et 37,7% m, respectivement), tandis qu'il est de 39,1% m pour le CAT-3. Dans les conditions les plus sévères (560 °C), le rendement le plus élevé en naphta est obtenu avec le CAT-2 (52,4% m). Vu sa faible acidité, les rendements maximaux pour les fractions LCO et HCO sont obtenus avec le catalyseur CAT-1 à 470 °C (41,7 et 11,3% m, respectivement). D'où l'acidité du catalyseur est une propriété critique pour le craquage des fractions lourdes (LCO, HCO) en fractions plus légères (gaz sec, GPL, et naphta). Les résultats obtenus révèlent la capacité potentielle de l'unité FCC pour le craquage catalytique de l'huile de pyrolyse de pneus usagés (HPPU). En outre, les plages de conditions de fonctionnement utilisées dans l'industrie, c'est-à-dire la température, le rapport massique catalyseur/huile, et le temps de contact, sont appropriées pour obtenir un rendement élevé en naphta qui peut être mélangé avec le pool essence des raffineries.

Afin d'avoir une vision plus générale sur les diverses technologies de craquage, le tableau 1.2 récapitule les avantages et les inconvénients de différents procédés utilisés dans la littérature.

Tableau 1.2 : Avantages et inconvénients des technologies de craquage.

<b>Technologies</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>	<b>TRL</b>	<b>Réf</b>
Craquage thermique	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Technologie simple.</li> <li>✚ Processus flexible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Complexité des réactions.</li> <li>✚ Besoin énergétique élevé.</li> <li>✚ Traitement secondaire des produits avant une utilisation ultérieure.</li> </ul>	9	[65] [40]
Craquage catalytique	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Température de fonctionnement plus basse.</li> <li>✚ Rendement d'huile élevé.</li> <li>✚ Temps de réaction court.</li> <li>✚ Réduction des coûts de production et de consommation d'énergie.</li> <li>✚ Optimisation de la distribution et la sélectivité des produits grâce à la présence du catalyseur.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Coût de catalyseur</li> <li>✚ Désactivation du catalyseur par les composants chlorure et azote ou par les matières organiques présentes dans la matière première.</li> <li>✚ Nécessité d'un prétraitement régulier du catalyseur.</li> </ul>	9	[66] [40]
Hydrocraquage et hydrotraitement	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Produits de haute qualité.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Coût élevé d'hydrogène.</li> <li>✚ Coûts d'investissement et d'exploitation élevés.</li> </ul>	7	[67] [40]
Craquage catalytique à lit fluidisé FCC	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Faible temps de réaction.</li> <li>✚ Technologie répandue dans les raffineries.</li> <li>✚ Importante production d'essence.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Désactivation facile du catalyseur.</li> <li>✚ Problème au niveau de la séparation entre les particules de catalyseur usées et non usées.</li> </ul>	9	[68] [42]

Le craquage thermique est une technologie simple, dans laquelle les paramètres du processus peuvent être modifiés pour optimiser le rendement du produit en fonction des préférences et des besoins. L'ajout d'un catalyseur au processus de pyrolyse peut aider à économiser de l'énergie et à réduire les coûts de production puisque les catalyseurs réduisent la température de processus requise [40]. Ainsi, le craquage catalytique permet la conception de processus et le contrôle de la température pour obtenir le produit final souhaité. L'utilisation d'un catalyseur permet une dégradation modérée de la matière première tout en abaissant les exigences de la température. C'est pourquoi, le développement des catalyseurs peu onéreux, efficaces et résistants à la désactivation est un défi majeur pour la diffusion à grande échelle de cette technologie [69]. Pour répondre à cette problématique, l'élaboration des catalyseurs non coûteux à base des résidus agroalimentaires sera un des objectifs de ce travail.

Malgré sa valeur énergétique élevée (43 MJ/Kg) [10], et en raison de la présence de soufre, d'azote et d'hydrocarbures lourds, l'huile issue de la pyrolyse des pneus usagées nécessite une

amélioration catalytique supplémentaire pour être utilisée, en particulier comme carburant pour les véhicules [11].

Dans les pneus, le soufre existe sous forme de sulfures thiophénique et inorganiques. Il est incorporé par un adjuvant de traitement durant le processus de vulcanisation. Le soufre dans les PU est généralement transformé en  $H_2S$ ,  $CH_3SH$ ,  $COS$  et  $SO_2$  pendant la pyrolyse [12]. Les sulfures ( $CS_2$ ,  $H_2S$ ) et le thiophène sont les principales espèces soufrées dans les résidus pyrolytique solides, tandis que le thiophène et les sulfites ( $SO_2$ ) sont des composés sulfureux prédominants identifiés dans l'HPPU [6]. D'où le choix du thiophène comme un composé soufré principal des HPPU qui peut servir aussi comme un modèle pour d'autres espèces soufrées telles que  $CS_2$ ,  $COS$  ou les mercaptans.

## **1.3 Procédés de désulfuration des mélanges hydrocarbonés**

### **1.3.1 Thiophène : sources et problématiques**

Les HPPU possèdent de larges propriétés de carburant similaires à celles du carburant léger de qualité commerciale (voir tableau 1.3). Sa composition consiste en une large gamme de produits chimiques avec une large gamme de poids moléculaires (mélange de paraffines, d'alcènes et de composés aromatiques). Son pouvoir calorifique élevé d'environ 41-44 MJ/kg encourage son utilisation en remplacement des carburants liquides conventionnels.

Tableau 1.3 : Comparaison des caractéristiques des liquides pyrolytiques issus des PU avec un carburant conventionnel [70].

Propriétés	HPPU	Diesel
C	86,52 (% m)	84-87 (% m)
H	9,35 (% m)	12,8-15,7 (% m)
O	2,10 (% m)	0
N	0,53 (% m)	<3000 ppm
S	1,25 (% m)	1100-7000 ppm
H/C	1,30	1,76-2,24 (% m)
O/C	0,025	-
Cendres	0,200 (%)	0
Masse volumique	943 kg.m <sup>-3</sup>	820-860 kg.m <sup>-3</sup>
Viscosité	4,62 cSt	2-4,5 cSt
Point d'éclair	≤30 °C	>55 °C
Point d'écoulement <sup>2</sup>	- 4 °C	(- 40)-(- 30) °C
Humidité	-	80 ppm
pH	4,30	-
GCV (MJ/kg)	41,60	44-66

- Le rapport H/C des liquides pyrolytiques indique qu'ils sont un mélange de composés aliphatiques et aromatiques.
- La masse volumique de l'huile pyrolytique est supérieure à celle du carburant diesel commercial.
- La viscosité de l'huile pyrolytique est légèrement supérieure à celle du diesel. La faible viscosité des HPPU de 4,62 cSt à 30 °C est une caractéristique favorable pour la manipulation et le transport du liquide.

Ainsi, l'huile pyrolytique de PU nécessite des traitements préalables tels que la décantation, la filtration, la désulfuration et le craquage avant d'être utilisée comme combustible directement (pour le four industriel, centrale électrique, chaudière) ou comme mélange avec un diesel.

En générale, les pneus sont conçus pour résister à des conditions difficiles. Ils se composent principalement de trois types de matériaux, à savoir : les mélanges de caoutchouc, l'acier et les tissus. Chacun de ces matériaux a un rôle dans le bon fonctionnement de pneu, que ce soit pour lui apporter la résistance, la flexibilité ou la durabilité. L'analyse finale des pneumatiques enregistrée par différents auteurs dans la littérature montre que la teneur en soufre des pneumatiques est en moyenne de 1,6% [71]. Comme le montre la figure 1.4, le soufre provient de l'étape de vulcanisation du caoutchouc dans le processus de fabrication des pneumatiques,

<sup>2</sup> Le point d'écoulement se réfère à la température la plus basse à laquelle une substance continue de s'écouler. En dessous de ce point, l'huile tend à s'épaissir et à cesser de s'écouler librement. Il définit la faisabilité d'un pompage.



par le ‘‘cross-linking’’ de monomères de caoutchouc avec le soufre comme agent de réticulation [33].

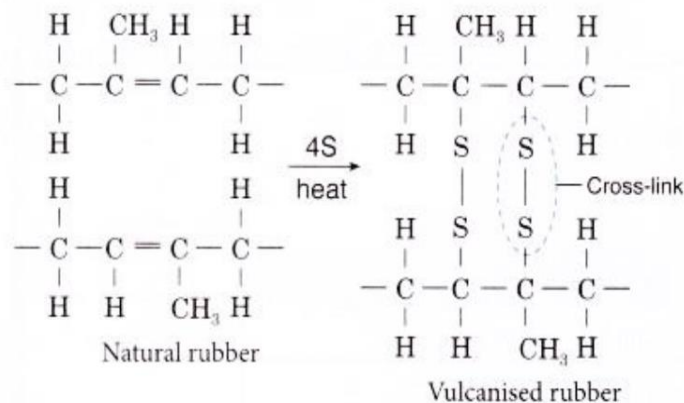


Figure 1.4 : Schéma du processus de vulcanisation [71].

Certains auteurs ont rapporté que la teneur de soufre dans l’huile de pyrolyse de pneus usagées (HPPU) est de 0,3 m% [72], mais la majorité des valeurs rapportées correspondent à 1,4 m% environ [22].

Le soufre dans l’HPPU se présente sous forme de benzothiazole, thiols, sulfures, thiophènes (Th), benzothiophènes (BT), dibenzothiophène (DBT) et ses formes alkylées [73], [22].

Hita et al. [60] ont signalé que la teneur élevée en soufre (relativement supérieure à 1 m% [2]) rend les HPPU difficile à utiliser directement comme combustible en raison des émissions de SO<sub>x</sub> produites lors de la combustion [74]. D’où la nécessité de mettre en œuvre des méthodes désulfuration des HPPU afin d’optimiser leurs performances. Pour cela, divers procédés de désulfuration sont présentés dans la section suivante.

### 1.3.2 Cartographie des procédés de désulfuration

Le soufre se trouve dans les carburants sous différentes formes et en quantités variables. Sa présence est indésirable pour plusieurs raisons, telles que les problèmes de corrosion, la désactivation des catalyseurs dans les divers procédés de production et la contribution à la pollution environnementale [74]. Par conséquent, les autorités mondiales de réglementation environnementale ont imposé des réglementations strictes pour limiter la quantité de soufre dans les carburants liquides. Les concentrations de soufre dans les carburants de transport tels que l'essence et le diesel conformément aux réglementations environnementales doivent ainsi être inférieures à 10 ppm [75]. De ce fait, plusieurs recherches ont été focalisées sur l’étude des méthodes d’élimination de ces composés soufrés. Plusieurs techniques de désulfuration ont été discutées à partir de l'examen de la littérature tel que :

- l’hydrodésulfuration (HDS) ;

- la désulfuration par extraction ;
- la désulfuration par oxydation et extraction (ODS) ;
- l'oxydation par photocatalyse ;
- l'adsorption.

L'huile de pyrolyse de pneus (HPPU) a des propriétés similaires à celles du diesel et, par conséquent, les méthodes conventionnelles d'élimination du soufre utilisées pour les carburants pétroliers, comme celles discutées dans ce travail, peuvent également être utilisées pour les HPPU [71]. Le tableau 1.4 présente les avantages et les inconvénients ainsi que le degré de maturité de différentes technologies de désulfuration recensées. Un exemple d'application de chacune de ces méthodes sur les HPPU a été aussi exposé.

Tableau 1.4 : Les techniques de désulfuration et leurs applicabilités sur les HPPU

Procédés	Caractéristiques des procédés de désulfuration					Exemple d'application : les HPPU			
	Avantages	Inconvénients	Conditions opératoires	TRL	Réf	Composé soufré	Conditions opératoires	Rendement	Réf
Hydrodésulfuration (HDS)	Efficace Simple Non-corrosive	Température élevée Pression élevée Long temps de séjour Efficacité limitée pour le thiophène Coûteuse	$2 < P_{H_2} < 10$ MPa $T > 350$ °C Catalyseurs : NiCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	[74] [76]	1,15% m de : Thiophène + Benzothiophène + Dibenzothiophène	T= 250 °C Catalyseur : 2% m NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>H<sub>2</sub></sub> = 20 bars t <sub>réaction</sub> = 30 min Mode Batch	87,8%	[77]
Désulfuration par extraction	Basse température Basse pression	Quantité élevée de solvant Coûteuse	Solvant polaire (acétone, éthanol, méthanol) $50$ °C < T < $100$ °C	4-5	[78] [71]	Benzothiazole (0,39% m)	Solvant : 30 ml Ethanol T= 60 °C t= 60 min Mode Batch	0,34% m (12% environ)	[79]
Désulfuration par extraction et oxydation (ODS)	Efficace Réaction rapide	Efficacité limitée envers le thiophène Nocive	Oxydant (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) Solvant polaire (acétone, éthanol, méthanol) $50$ °C < T < $100$ °C	4-5	[80] [81] [82]	Benzothiazole (0,39% m)	Oxydant : 5g d'un mélange de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et d'acide formique Solvant : 30 ml Ethanol T= 60 °C t= 120 min Mode Batch	0,17% m (56% environ)	[79]
Oxydation par photocatalyse	Peu coûteuse	Efficacité limitée envers le thiophène	Photocatalyseur : exemple TiO <sub>2</sub>	4-5	[83] [84]	Teneur en soufre : 0,84% m	Photocatalyseur : TiO <sub>2</sub> Débit air : 150 ml/min T=70 °C t= 420 min Mode Batch	27,9%	[85]
Adsorption	Efficacité élevée Basse température Faible coût d'investissement	Problème de régénération de catalyseur Mauvaise sélectivité	Conditions ambiantes	5	[86]	Teneur en soufre : 8300 mg/kg	Catalyseur : FeCl <sub>3</sub> /gel de silice H <sub>lit</sub> : 12 cm T=90 °C t=8 min Mode dynamique	87,5%	[87]

À l'heure actuelle, le procédé industriel (TRL9) couramment utilisé pour l'élimination du soufre de fractions pétrolières est l'hydrodésulfuration (HDS). Il implique un traitement dans un réacteur spécial à haute température (300-500 °C) en présence d'un catalyseur et d'hydrogène gazeux sous haute pression partielle (2-10 MPa) (voir figure 1.5) [88].

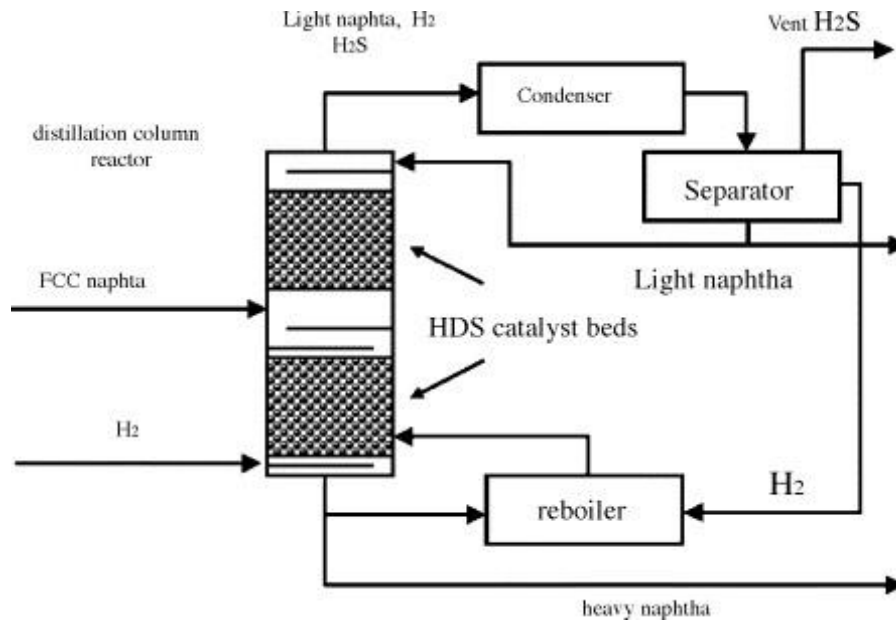


Figure 1.5 : Schéma de procédé d'hydrodésulfuration (HDS) [89].

Les exigences de ce procédé en font une opération trop coûteuse. De plus, le HDS est moins efficace dans l'élimination de certains composés soufrés du pétrole vu leurs encombrements stérique tel que le thiophène [75]. Ainsi, la désulfuration est devenue une tâche difficile pour les raffineurs vu les réglementations environnementales actuelles. En gardant à l'esprit ce scénario, des chercheurs du monde entier s'efforcent de développer de nouvelles techniques de désulfuration qui sont rentables et plus efficaces que le HDS. À cet égard, plusieurs nouvelles techniques de désulfuration ont été introduites dans cette section (voir tableau 1.4). Toutes les techniques hors HDS sont encore en phase de développement technologique (TRL4 et TRL5) [88]. Dans ce contexte, le procédé d'adsorption est devenu une approche prometteuse dans la désulfuration ultra-profonde, car il s'agit d'une méthode facilement disponible, respectueuse de l'environnement, économique et capable de réduire la teneur en soufre à <1 ppm [90].

Le domaine actuel d'étude de la désulfuration par adsorption se concentre sur le développement d'un adsorbant nouveau et adéquat qui a une capacité d'adsorption élevée, une sélectivité élevée et peut être facilement régénéré [91]. Puisque cette thèse cherche à réussir une combinaison de craquage ex-situ des HPPU avec un traitement de désulfuration, le procédé de désulfuration par adsorption fera l'objectif de ce travail.

## 1.4 Procédé de désulfuration par adsorption

La méthode de désulfuration par adsorption dépend de la façon dont les composés organosoufrés peuvent être sélectivement adsorbés par un adsorbant solide soit par adsorption physique ou par réaction chimique (adsorption chimique) [71]. L'adsorption physique est non réactive. Elle consiste en une fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire [92]. L'adsorption réactive (chimique) est un processus provenant d'une réaction chimique grâce à des liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que celle dans le cas de l'adsorption physique [93]. Classiquement, les adsorbants fixant les polluants par physisorption sont facilement régénérables tandis que les polluants liés par chimisorption au solide sont plus difficilement éliminés. C'est pourquoi, la physisorption est dite « réversible » alors que la chimisorption est dite « irréversible ». Dans les deux cas, le paramètre critique de l'adsorption est la capacité de régénération de l'adsorbant [33].

### 1.4.1 Désulfuration par adsorption physique

Plusieurs études ont abordé le problème d'élimination des composés soufrés dans la littérature. Les premières études se sont portées sur des zéolithes [94]–[98] et des charbons actifs [90], [99]–[102]. Weitkamp et al. [98] ont étudié l'adsorption en phase gazeuse du thiophène à partir d'un mélange thiophène/benzène en mode dynamique. Ils ont montré qu'il est possible d'adsorber plus de thiophène que de benzène en utilisant une zéolithe ZSM-5. D'autres types de zéolithes comme les NaX et NaY ont été aussi testées. Une étude par Laborde-Boutet et al. [97] a procédé par une adsorption dynamique du thiophène dans un mélange liquide thiophène/toluène, en utilisant l'heptane comme solvant, sur deux zéolithes de type NaX et NaY en conditions ambiantes. Les expériences menées montrent que de légères modifications de la nature de l'adsorbant peuvent conduire à des différences significatives dans les interactions adsorbant-adsorbat. Le passage de la zéolithe NaY à la zéolithe NaX implique l'augmentation de charges cationiques qui amènent un autre type de sites d'adsorption. Un tel changement entraîne également une augmentation de la basicité de la zéolithe NaX et par la suite l'amélioration de la sélectivité du thiophène. Étant donné que l'adsorbant NaX présente la meilleure sélectivité pour thiophène par rapport à la molécule aromatique (benzène), il semble

que les zéolithes relativement basiques sont plus appropriées pour l'élimination des dérivés soufrés de l'essence.

Les études concernant les charbons actifs portent majoritairement sur l'adsorption du thiophène, benzothiophène et du dibenzothiophène. Li et al. [102] ont étudié l'adsorption du thiophène (T), dibenzothiophène (DBT) et du 4,6-diméthyl dibenzothiophène (4,6-DMDBT) d'un carburant synthétique. Les résultats affirment que la capacité d'adsorption du T, DBT et du 4,6-DMDBT a une bonne relation linéaire avec le volume des pores qui est entre 0,536–1,090, 0,536–1,179 et 0,679–1,268 nm, pour les trois molécules respectivement. De plus, les auteurs ont montré qu'il est possible d'augmenter les performances de désulfuration en modifiant les hétérogénéités en surface (groupes contenant de l'oxygène).

Les interactions faibles de ces deux types d'adsorbants avec les molécules soufrées, dont la structure est proche de celles des composés aromatiques, entraînent une faible sélectivité d'adsorption de ce type de solide. C'est pour cette raison que les chercheurs ont travaillé aussi sur la complexation  $\pi$  [103]–[105] qui implique des interactions plus fortes. Hernández-Maldonado et al. [105] ont produit des adsorbants des zéolithes de type faujasite avec des cations  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  par échange d'ions en phase liquide. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption en mode dynamique diminue selon l'ion échangé :  $\text{Cu(I)Y} > \text{Ni(II)-Y} > \text{Ni(II)-X} > \text{Zn(II)-X} > \text{Zn(II)-Y}$ . Le meilleur matériau (Cu(I)-Y), possède des capacités d'adsorption de 0,395 et 0,298 mmol S/g d'échantillon pour un kérosène et un diesel commercial. Les performances observées sont dues à la force d'interaction de complexation  $\pi$  entre les hétérocycles soufrés et les différents cations de métaux de transition.

#### **1.4.2 Désulfuration par adsorption chimique**

L'adsorption réactive consiste à réaliser la décomposition d'une molécule soufrée et à stocker le soufre par sulfuration d'un métal ou d'un oxyde métallique. Zhang et al. [106] ont étudié le rôle des propriétés texturales du ZnO dans des échantillons de Ni/ZnO dans le cas de l'adsorption réactive du thiophène. Les expériences d'évaluation de l'activité catalytique de l'adsorbant ont été réalisées dans un système à lit fixe, en utilisant un mélange de n-heptane et de thiophène (0,1% m) comme un modèle des composés soufrés. Les conditions de réaction ont été fixées comme suit : température de réaction  $T = 280$  °C, pression de réaction  $P = 0,5$  MPa, vitesse spatiale =  $2 \text{ h}^{-1}$ . Ils ont trouvé que l'échantillon Ni/ZnO possède une surface spécifique importante avec des cristaux de petite taille présentant ainsi une meilleure stabilité et une haute activité en désulfuration (80% environ). D'où le ZnO joue un rôle crucial dans le captage du

soufre ainsi que sa conversion en ZnS dans le processus d'adsorption réactive. En plus, Park et al. [107] ont étudié les performances de désulfuration de Ni supportés sur deux types de silica gel et ont déduit que la capacité d'adsorption du soufre peut être maximisée suivant la concentration de nickel et la taille des pores du substrat.

Meng et al. [108] ont exploité la désulfuration par adsorption réactive à 400 °C sous 1,0 MPa avec un flux de H<sub>2</sub> pur (40 ml/min). Environ 1,0 g de l'adsorbant (NiZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-diatomite) a été introduite dans une colonne en acier inoxydable ayant une dimension de lit de 6 mm et 250 mm de longueur. La colonne garnie a été placée dans un four à convection multicanaux pour les expériences d'adsorption. Dans cette étude, une essence modèle composée de 2000 µg·g<sup>-1</sup> de thiophène, 10% m et de 1-octène (oléfine) dans un solvant (le n-octane) a été utilisée. Les résultats indiquent que les liaisons S-M du thiophène avec les sites Ni métalliques ont d'abord été décomposées pour former le Ni<sub>3</sub>S puis le soufre est transféré au ZnO pour former du ZnS en présence d'hydrogène, et par la suite les sites Ni nouvellement formés pourraient participer à l'adsorption de thiophène une fois de plus.

### **1.4.3 Processus de transport dans les adsorbants**

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère sur trois étapes [109] :

- Etape 1 : Transfert externe : les molécules doivent traverser la couche de diffusion autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. On parle parfois de résistance de surface au transfert vers la particule. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du milieu.
- Etape 2 : Transferts interne macroporeux et transfert interne microporeux. Le transfert de matière interne macroporeux correspond à la diffusion de l'adsorbat dans les macropores et les mésopores du grain d'adsorbant, généralement de sa surface jusqu'à l'entrée des micropores. Le transfert de matière interne microporeux correspond à la diffusion de l'adsorbat dans les micropores.
- Etape 3 : Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique.

### **1.4.4 Isothermes d'adsorption**

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour évaluer les performances de la majorité des procédés

d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet, quand une substance est mise en contact prolongé avec un adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase fluide. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [110]. Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ( $q_e$ ) en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre ( $C_e$ ). L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a répertorié six types d'isothermes dans le cas de l'adsorption des molécules en phase gaz [111] : les isothermes de type I, II, III, IV, V, et VI (voir figure 1.6).

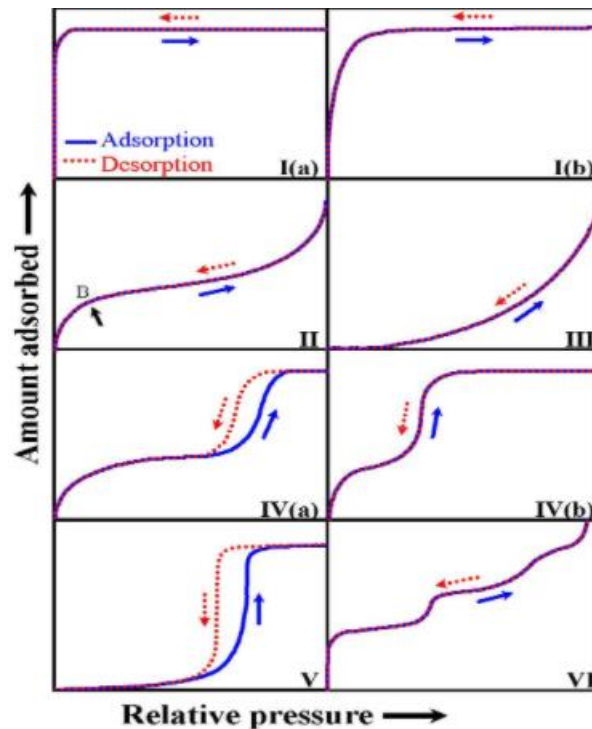


Figure 1.6 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [112].

## 1.5 Matériaux solides à la fois adsorbants et catalyseurs

### 1.5.1 Adsorbants de désulfuration

Les adsorbants sont jugés par rapport à leur capacité d'épuration, leur sélectivité, mais aussi la facilité de leur régénération. L'adsorption étant un phénomène de surface, d'où les adsorbants utilisés en général sont des solides poreux possédant une surface spécifique importante. Historiquement, les premiers matériaux utilisés sont ceux existants à l'état naturel tels que



certaines zéolithes ou charbons [93]. A l'heure actuelle, d'autres familles de matériaux ont été développées et sont utilisées industriellement. Il existe trois catégories de tailles de pores. Les adsorbants peuvent être microporeux (tailles de pore inférieures à 2 nm), mésoporeux (tailles de pores comprises entre 2 et 50 nm) ou macroporeux (tailles de pores supérieures à 50 nm) [113]. La sélectivité de l'adsorbant est basée sur la taille de ses pores en fonction de la taille de la molécule à adsorber. Les adsorbants les plus utilisés dans l'industrie sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées, et les matériaux organométalliques poreux (MOF) (voir tableau 1.5) [114].

Bien qu'efficaces, ces matériaux présentent des coûts de fabrication relativement élevés. C'est pourquoi, le développement d'adsorbants peu onéreux est une thématique importante.

Tableau 1.5 : Tableau récapitulatif sur les adsorbants utilisés dans la désulfuration.

Adsorbants	Caractérisation générale				Exemple d'application dans des carburants modèles					
	Surface spécifique m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Avantages	Inconvénients	Réf	Composé soufré	Conditions opératoires	Solvant	Rendement (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Réf
<b>Charbon actif</b>	<2000	Bonne tenue mécanique Faible perte charge	Manque de stabilité thermique et mécanique	[115] [116]	Thiophène Benzothiophène Dibenzothiophène 4,6-MDBT	Conditions ambiantes Réacteur Batch t = 3 h. 0,09g adsorbant/g huile	n-octane	21,90 66,60 89,40 97,00	1009	[117]
<b>Zéolites</b>	900	Moyennement stable thermiquement Sélectif	Capacité d'adsorption limitée	[118] [119]	Thiophène Benzothiophène (1000 ppm)	Conditions ambiantes 0,24 g de zéolites 8 ml de carburant modèle t = 1h Réacteur Batch	n-octane	0,054 mg/g 0,170 mg/g	-	[120]
<b>Gels de silice</b>	300 -800	Thermiquement stable	Capacité d'adsorption limitée	[121] [122]	Dibenzothiophène (500 ppm)	20 ml de carburant modèle T=40 °C 100 mg d'adsorbant	n-hexane	0,014 mg/g	262,3	[123]
<b>Alumines activées</b>	300	-	Faible surface spécifique	[124] [125]	Dibenzothiophène	T=30 °C Réacteur batch t = 24 h	n-hexane	75,30	143,6	[124]
<b>MOF</b>	4500	Grande surface Grand volume de pores Rigide	Couteux Thermiquement instable	[126] [127]	Dibenzothiophène	Conditions ambiantes Réacteur batch 0,05 g adsorbant/10g d'huile Réacteur Batch	80% n-octane + 20% benzène	0,059 mg/g	1876	[128]

## 1.5.2 Catalyseurs de désulfuration

La teneur élevée en soufre des HPPU (plus de 1% m) est un obstacle crucial qui limite l'utilisation de cette huile en raison des émissions de  $\text{SO}_x$  produites lors de la combustion. Une huile pyrolytique à faible teneur en soufre est donc nécessaire pour réduire les émissions de  $\text{SO}_x$  ou pour produire un mélange diesel qui pourrait contenir une proportion élevée d'huile de pyrolyse de pneus usagées. Par conséquent, la plupart des efforts de recherche se sont concentrés sur la désulfuration in situ et ex situ des HPPU.

La désulfuration in-situ se déroule lors de l'opération de pyrolyse, alors que la méthode de désulfuration ex situ implique la désulfuration des huiles obtenues après pyrolyse [129]. À ce jour, divers catalyseurs tels que le Cu [130], Fe [131], CaO, Ca (OH)<sub>2</sub> [72], NaOH, MgCl<sub>2</sub> [132] et le CaC<sub>2</sub> [133] ont été appliqués directement dans la désulfuration in situ (voir tableau 1.6). Une étude [133] a montré que le CaC<sub>2</sub> est le catalyseur de désulfuration le plus efficace, capable de produire une huile pyrolytique avec une teneur en soufre de 0,55% m.

La désulfuration ex-situ, quant à elle, implique généralement des méthodes d'extraction, d'oxydation/extraction, d'hydrodésulfuration, et d'adsorption. En général, la désulfuration ex-situ permet d'éliminer le soufre plus efficacement (de 50 à 90%) que la désulfuration in-situ [129]. Néanmoins, la désulfuration ex-situ est associée à un inconvénient crucial, à savoir les coûts supplémentaires associés aux installations de désulfuration, à leur fonctionnement et à d'autres matériaux.

Tableau 1.6 : Les catalyseurs de désulfuration des HPPU.

Réf	Catalyseur(s)	Support(s)	Rendement de désulfuration	Remarques
[131]	Fer	Zeolites KL HMOR HBeta HZSM-5	19,30% 20,17% 13,15% 36,00%	✚ Le fer améliore le processus d'élimination des composés soufrés.
[72] [134]	CaO Ca (OH) <sub>2</sub> NaOH Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	33,30% 34,00% 20,29%	✚ L'ajout du Ca (OH) <sub>2</sub> améliore l'opération de désulfuration. ✚ Le NaOH est le catalyseur le moins efficace dans la désulfuration.
[135]	CaO Zéolite Naturelle Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	43,00% 13,00% 18,20%	✚ L'utilisation de la zéolite à l'état naturelle est inopérante.
[73]	Ni Mo Co Mo Mo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,80% 78,00% 48,00%	✚ L'addition de Ni ou Co minimise la formation du coke à la surface catalytique.
[136]	MnO	Charbon actif	4,50 mg T /g d'adsorbant 5,70 mg BT /g d'adsorbant 11,40 mg DBT/g d'adsorbant	✚ Les réactions de complexation II et l'interaction directe soufre-métal pourrait justifier la plus grande capacité d'adsorption pour le dibenzothiophène.
[133]	CaC <sub>2</sub>	-	0,55% m	✚ Le CaC <sub>2</sub> est un bon catalyseur pour l'élimination de soufre.

Il y a un effort constant pour inventer de nouveaux adsorbants afin d'éliminer les thiophènes des carburants via la complexation  $\Pi$ , van der Waals, les interactions électrostatiques l'adsorption réactive, ou la chimisorption [137]. La désulfuration par adsorption fait cependant face à deux défis majeurs :

- développer des adsorbants à haute capacité ;
- identifier des adsorbants qui adsorbent sélectivement les composés soufrés (principalement aromatiques) par rapport aux autres composés aromatiques et oléfiniques présents dans le carburant.

Les études concernant l'utilisation des biochars bruts comme adsorbants de désulfuration de la fraction volatile issue de la pyrolyse des pneus usagés par adsorption sont à notre connaissance inexistantes. D'où et dans le cadre d'une démarche innovante, la thèse propose d'étudier l'efficacité épuratoire de biochars bruts issus de la pyrolyse des résidus agroalimentaires, pour l'élimination ex-situ de thiophène contenu dans la fraction volatile issue de la pyrolyse des PU afin de remplacer les catalyseurs et adsorbants onéreux utilisés dans la désulfuration. L'effet de la matrice gazeuse sur les mécanismes réactionnels ainsi que l'influence des propriétés physico-chimiques des biochars seront donc étudiés. Ce raisonnement vise à faciliter la maîtrise de la désulfuration ainsi que la régénération du catalyseur.

La partie suivante s'intéresse à la seconde application visée dans cette thèse : le craquage des volatils issus de la pyrolyse des PU.

### **1.5.3 Catalyseurs de craquage**

La pyrolyse des PU se compose de deux étapes : la pyrolyse primaire et le craquage secondaire. La fraction volatile produite à partir des pneus usagés est constituée d'une grande variété d'hydrocarbures, qui peuvent eux-mêmes subir ensuite des réactions secondaires [24]. Cependant, l'obstacle majeur qui a limité l'application de l'huile issue de pyrolyse des pneus usagés comme carburant est sa forte concentration en aromatiques (39,3-63% m pour les HPPU; 26% m pour le diesel [138]), et en particulier en composés aromatiques polycycliques [139]. Poussé par la nécessité d'améliorer la qualité des produits de pyrolyse de PU, la pyrolyse catalytique attire de plus en plus l'attention. Dans ce cadre, une grande variété de catalyseurs a été rapportés dans la littérature pour ce procédé (voir le tableau 1.7). Selon l'emplacement du catalyseur dans le système, il est possible de différencier deux modes (in-situ et ex-situ) de conversion catalytique [51]. Il est à noter que l'incorporation d'un catalyseur dans la pyrolyse des PU affecte significativement la qualité et le rendement de liquide, gaz et du char. Le

rendement en gaz peut considérablement augmenter après la pyrolyse catalytique, en particulier en opérant avec des catalyseurs acides tel que les zéolithes [8]. Une étude menée par Arabiourrutia et al. [140] a testé l'effet des catalyseurs acides in-situ (zéolithes HZSM-5 et HY) sur la pyrolyse des PU. Un réacteur conique de hauteur totale de 34 cm, et d'un diamètre de 12,3 cm a été utilisé. La pyrolyse thermique et catalytique ont été réalisées à 425 °C et 500 °C. Les résultats ont été obtenus en introduisant un débit de 2 g de PU/min dans un lit catalytique de 15 g (la masse de sable+catalyseur dans le lit est de 30 g). Les auteurs constatent que le type de catalyseur et la température de fonctionnement sont clairement les variables clés de la pyrolyse catalytique de PU. Ils indiquent que les deux catalyseurs affectent d'une manière significative les rendements et la composition obtenus pour les fractions correspondant aux C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (gaz), C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> (non aromatiques), et C<sub>10</sub>- (aromatiques). Selon ces résultats, la pyrolyse catalytique a conduit à une diminution de rendement de la fraction non aromatique (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) et a favorisé le craquage de d-limonène afin de former des composés C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>. La production maximale des aromatiques (22,67%) est obtenue avec le catalyseur HY. D'où, l'augmentation de la température de 425 °C à 500 °C améliore les capacités de la zéolite HZSM-5 pour le craquage et la zéolite HY pour la condensation (production de 25,15% en goudrons). Ainsi, la zéolithe HZSM-5 facilite la fission des composés aromatiques en produits gazeux (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) avec une capacité limitée de condensation vers des structures poly aromatiques, et d'où la génération d'une petite quantité des goudrons. Par contre, la zéolite HY a une grande capacité d'alkylation de BTX et de condensation (en particulier des alcènes et des aromatiques) envers des goudrons. Dung et coll. [139] ont utilisé le Ru/SBA-1 comme catalyseur dans la pyrolyse catalytique à 500 °C des PU dans un réacteur fixe à deux étages. Ils ont considéré que le ruthénium augmente le rendement en produits gazeux (20% m), environ 2 fois par rapport à la pyrolyse non catalytique, au détriment du rendement en liquide. Les sites actifs du catalyseur ont joué un rôle primordial dans la réduction des poly aromatiques et des hydrocarbures aromatiques polaires, conduisant ainsi à la production des huiles plus légères (70% m).

Tableau 1.7 : Les catalyseurs de craquage des volatils issus de la pyrolyse des PU.

Réf	Catalyseurs	Type de la pyrolyse catalytique	Résultats
[141] [142] [143] [144]	ZSM-5 USY Y zéolite HZSM-5	Ex-situ	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Les catalyseurs acides permet d'augmenter le rendement des aromatiques un à cycle unique (exemple : toluène).</li> <li>✚ Malgré l'augmentation du rendement des aromatiques simples, la production des alcènes (exemple : propylène) reste faible.</li> <li>✚ Le rendement en hydrocarbures aromatiques dans l'HPPU est lié aux différentes propriétés des catalyseurs telles que la taille et le nombre de sites actifs à la surface du catalyseur.</li> </ul>
[145]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>	In-situ	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Le mélange acido-basique (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub>) a abouti à une HPPU avec une concentration égale d'hydrocarbures aliphatiques (35 %) et polaires (35 %).</li> </ul>
[146] [143]	Ru/MCM-48 Ru/MCM-41	In-situ	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Le Ru/MCM-48 a produit des alcènes légers deux fois plus que la pyrolyse non catalytique.</li> <li>✚ Le Ru/MCM-41 a réussi à produire des alcènes légers quatre fois plus que la pyrolyse non catalytique</li> <li>✚ Malgré leur efficacité vis-à-vis la production des alcènes légers, le rendement de ces derniers reste faible (&lt; 8 %).</li> </ul>
[147]	NaOH Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	In-situ	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ L'ajout du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ne favorise pas la réaction de pyrolyse des pneus ainsi le craquage des volatils.</li> <li>✚ Le NaOH favorise la production de l'huile pyrolytique à des basses températures.</li> </ul>
[148]	Ca (OH) <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Zéolite naturelle	In-situ	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ L'utilisation de ces catalyseurs a réduit la concentration de composés aromatiques dans l'huile liquide jusqu'à 84,6 % avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</li> <li>✚ Ces catalyseurs ont favorisé la formation des composés d'hydrocarbures aromatiques à cycles multiples.</li> </ul>
[149]	Nano-HZSM-5/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In-situ	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Ce catalyseur a affirmé une bonne sélectivité des alcènes.</li> </ul>
[8]	Char	Ex-situ	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Le char issu de la pyrolyse de pneus usagés a une activité de craquage remarquable et une sélectivité élevée conduisant à la production d'une huile légère et du gaz de synthèse.</li> </ul>

Cette section a analysé les résultats les plus pertinents obtenus par la pyrolyse catalytique des PU. L'objectif de cette analyse est d'évaluer l'influence des catalyseurs en mode in-situ et ex-situ sur la qualité des HPPU. Les études concernant l'utilisation de biochars comme catalyseurs pour l'amélioration de la fraction volatile issue de la pyrolyse des pneus usagés par craquage et désulfuration sont à notre connaissance rares ou inexistantes. Ces travaux de recherche visent donc à répondre à ce manque de données en explorant l'efficacité épuratoire de biochars bruts issus de la pyrolyse de différents résidus agroalimentaires pour le craquage des goudrons contenus dans les volatils issus de la pyrolyse des PU. Le rôle des propriétés physicochimiques des biochars dans les mécanismes réactionnels sera étudié à partir des résultats de craquage des goudrons.

## **1.6 Procédés de production des biochars et des charbons actifs**

### **(CA)**

Durant les dernières années, plusieurs adsorbants ont été utilisés dans la désulfuration des carburants. Notre étude s'intéresse à la valorisation de biochars bruts issus de la pyrolyse de déchets agroalimentaires pour l'amélioration des HPPU par désulfuration et craquage. Le terme « biochars » désigne les résidus solides produits à différentes étapes des procédés thermochimiques de valorisation de la biomasse et des déchets (dans notre cas la pyrolyse).

Sous une atmosphère inerte, la décomposition des aromatiques sur la surface de biochar se déroule suite au dépôt d'une couche du carbone. Une telle réaction est catalysée par des sites actifs. En absence d'un agent de reformage pouvant gazéifier les dépôts nouvellement formés, l'accumulation de carbone désactive progressivement la surface carbonée [19]. En conditions réelles, d'autres espèces présentes en phase gazeuse interagiraient avec la surface du charbon. En particulier, le CO<sub>2</sub> et la vapeur participeraient aux réactions de reformage du carbone et retarderaient la désactivation. Dans cette section les procédés de production du biochar ainsi que le charbon actif seront développés. Une introduction sur la désactivation des adsorbants carbonés ainsi les techniques de régénération seront présentées.

Le charbon actif (CA) est défini comme étant un matériau à fort pourcentage du carbone ayant une grande surface interne et une structure poreuse très développée résultant du traitement des précurseurs à haute température. Ces précurseurs peuvent être toute matière organique végétale riche en carbone tel que : le bois, l'écorce, la pâte de bois, les coques de noix de coco, les coques de cacahuètes, les noyaux d'olives, ou non végétale tel que : la houille, la tourbe, lignite,



résidus pétroliers [150]. Le CA est donc un matériau peu coûteux. La fabrication implique deux étapes distinctes : la carbonisation et l'activation.

## 1.6.1 Biochar

### 1.6.1.1 Processus de conversion thermochimique pour la production de biochar

Le biochar peut être produit à partir d'une gamme de procédés thermochimiques, impliquant la pyrolyse (lente ou rapide) et la gazéification. Chaque processus se distingue par différentes températures de réaction, vitesses de chauffage, temps de séjour des volatils et atmosphère (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et air). Les propriétés physicochimiques des biochars produits à partir de chacun de ces processus peuvent varier et sont principalement influencées par les conditions du processus (temps de séjour et température de la réaction), les matières premières et les techniques de production (voir figure 1.7).

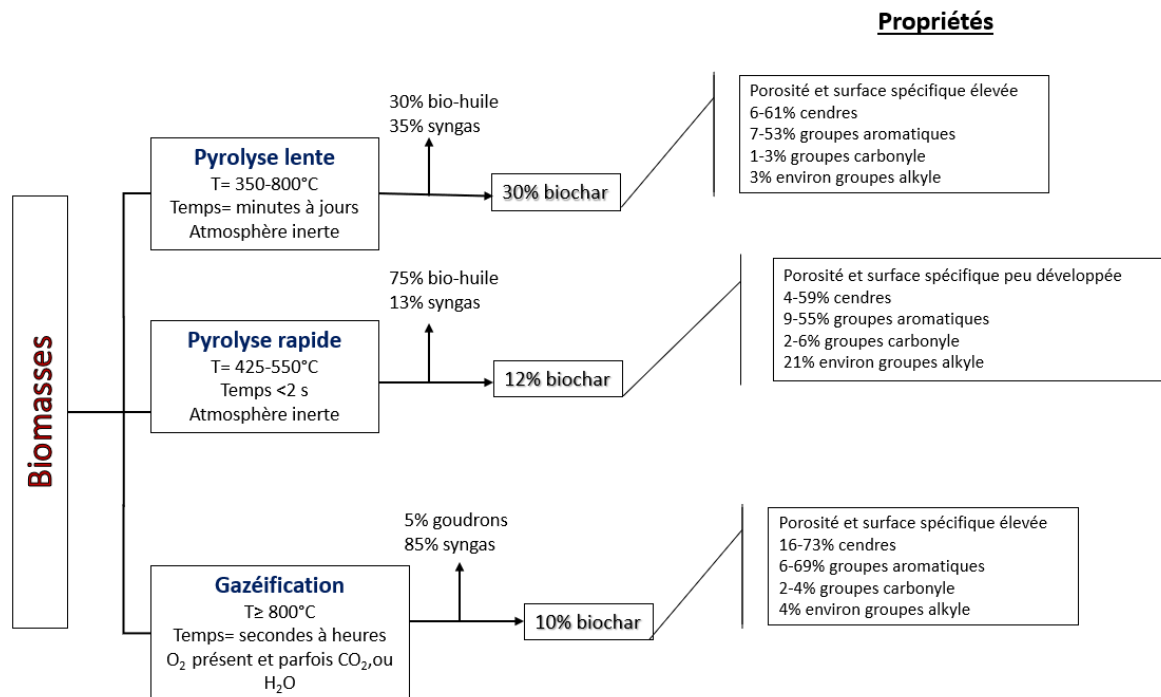


Figure 1.7 : Produits, rendements et caractéristiques des biochars issus des procédés de conversion thermochimique de la biomasse [151].

L'un des processus typiques étudiés est la pyrolyse rapide. Ce procédé se déroule dans des conditions inertes, et un temps de réaction très court (1 à 2 s) [152]. En général, des températures de pyrolyse plus basses et des temps de séjour plus longs entraînent une augmentation du rendement en biochar. En conséquence, il est important de choisir les paramètres de procédé appropriés en fonction de l'objectif du produit cible. La distribution des produits de pyrolyse varie considérablement selon les conditions du procédé [153]. Les biochars résultants peuvent

également avoir de faibles surfaces spécifiques et de volumes de pores peu développés. Vu le temps de séjour court, les biochars issus de la pyrolyse rapide peuvent conserver plus de groupes oxygénés, tel que les groupes phénoliques, éther, et carbonyle que les biochars de gazéification ou de pyrolyse lente [151]. Les biochars issus du balle de riz produits par pyrolyse rapide à 450 °C se sont avérés posséder une surface spécifique ( $S_{BET}$ ) de 34 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, une teneur en cendres de 42% et une abondance de groupes oxygénés tel que les groupes phénoliques, hydroxyle et éther qui les rendent plus aptes à la sorption de composés organiques polaires [154].

En plus de la pyrolyse rapide, la pyrolyse lente est un autre processus de conversion thermochimique qui produit du biochar de haute qualité avec des caractéristiques appropriées pour diverses applications [155]. Lors de la pyrolyse lente, la biomasse est chauffée sous une atmosphère inerte avec des vitesses de chauffe relativement faibles, (entre 1 et 30 °C.min<sup>-1</sup>) [156]. Semblable à la pyrolyse rapide, la pyrolyse lente est généralement effectuée sous pression atmosphérique dans la plage de températures de pyrolyse (350-800 °C). Dans ces conditions, les rendements en biochar sont relativement plus élevés que ceux de la pyrolyse rapide, généralement de 20 à 40% m. Le rendement et les propriétés physico-chimiques du biochar issu de la pyrolyse lente dépendent également des paramètres du procédé, tels que le type de la matière première, la vitesse de chauffe, la température et le temps de séjour [152]. Par exemple, l'élévation des températures pyrolytiques de 450 à 650 °C à un temps de séjour de 3 h, a augmenté la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) du biochar issu de chêne de 2 à 225 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [157]. En dessous de 600 °C, le biochar de la pyrolyse lente peut conserver la chimie de sa matière première, mais à mesure que les températures de pyrolyse augmentent au-dessus de 600 °C, les groupes aliphatiques tels que les phénols et les acides carboxyliques peuvent être convertis en groupes aromatiques basiques ou neutres [151].

La gazéification est effectuée à des températures élevées, allant de 700 à 900 °C. Elle est utilisée pour produire des gaz de synthèse constitué principalement de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> en présence d'autres milieux gazeux, y compris l'azote, l'air, l'oxygène, la vapeur ou le dioxyde de carbone [158]. La gazéification produit des rendements énergétiques plus élevés avec du biochar plus stable que celui de la pyrolyse. De plus, le rapport O/C de la charge d'alimentation est un facteur très important pour atteindre une efficacité de gazéification élevée. Généralement, la charge d'alimentation à faible rapport O/C conduit à une gazéification à haut rendement [156]. Des températures plus élevées augmenteront également la teneur en cendres et en carbone fixe et réduiront la quantité de matières volatils. Ainsi, des températures élevées se traduisent par un biochar de meilleure qualité, mais aussi une diminution du rendement [159]. Dans la plupart

des cas, les biochars issus de la gazéification ont une  $S_{BET}$  plus élevée que les biochars de pyrolyse lente ou rapide, et selon la matière première, ils peuvent présenter une teneur en minéraux (Mg, Ca, Si, K, P et N) significativement élevée (jusqu'à 73% de cendres, voir figure 1.7) [151]. Par contre, cette teneur élevée en cendres des biochars gazéifiés pourrait limiter la sorption des composés organiques. La gazéification et la pyrolyse sont deux technologies très proches. Ces deux processus se chevauchent à un certain stade et il n'y a pas encore une démarcation claire entre la gazéification et la pyrolyse [160]. La littérature est riche en des travaux traitant les conditions opératoires de production des biochars [161]. Le tableau 1.8 représente quelques conditions opératoires de la production des biochars à partir de diverses biomasses.

Tableau 1.8 : Conditions opératoires de biochars produit à partir de différentes matières premières.

Biomasse	Température (°C)	Vitesse de chauffe (°C/min)	Temps de résidence (h)	Rendement (%)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Réf
Bagasse	500	10	1	43,7	202,0	[162]
Tourbe de coco				62,9	13,7	
Noyau de palmier				53,5	191,0	
Paille de blé	700	-	1,5	22,8	107,0	[163]
Paille de maïs				24,9	3,0	
Coque d'arachide				25,8	49,0	
Chêne	650	26	3	-	225,0	[157]
Paille de fétuque	700	-	1	28,8	139,0	[164]
Bois de pin	700	10	-	-	29,0	[165]
Plante de colza	900	5	3	27,9	140,4	[166]
	800			28,2	19,0	

### 1.6.1.2 Mécanismes d'adsorption des polluants organiques par le biochar

L'interaction de biochar avec les molécules organiques dépend de la nature des contaminants et des propriétés chimiques de la surface de l'adsorbant. La sorption de composés organiques par le biochar, comme illustré par la figure 1.8, peut se produire par divers mécanismes tel que [167] :

- (1) le remplissage des pores « pore filling » ;
- (2) la partition dans la fraction organique non carbonisée de la matrice carbonée « partitioning on OM fraction » ;
- (3) l'adsorption hydrophobe « hydrophobic adsorption » ;

- (4) l'interactions aromatiques « $\pi$ - $\pi$  EDA<sup>3</sup> interactions » et  $\pi$ -cation « cation- $\pi$  bonding » ;
- (5) l'interactions électrostatiques « electrostatic interaction » ;
- (6) la liaison hydrogène « H-bonding ».

De même l'adsorption peut s'effectuer par l'occurrence simultanée d'une combinaison de ces mécanismes.

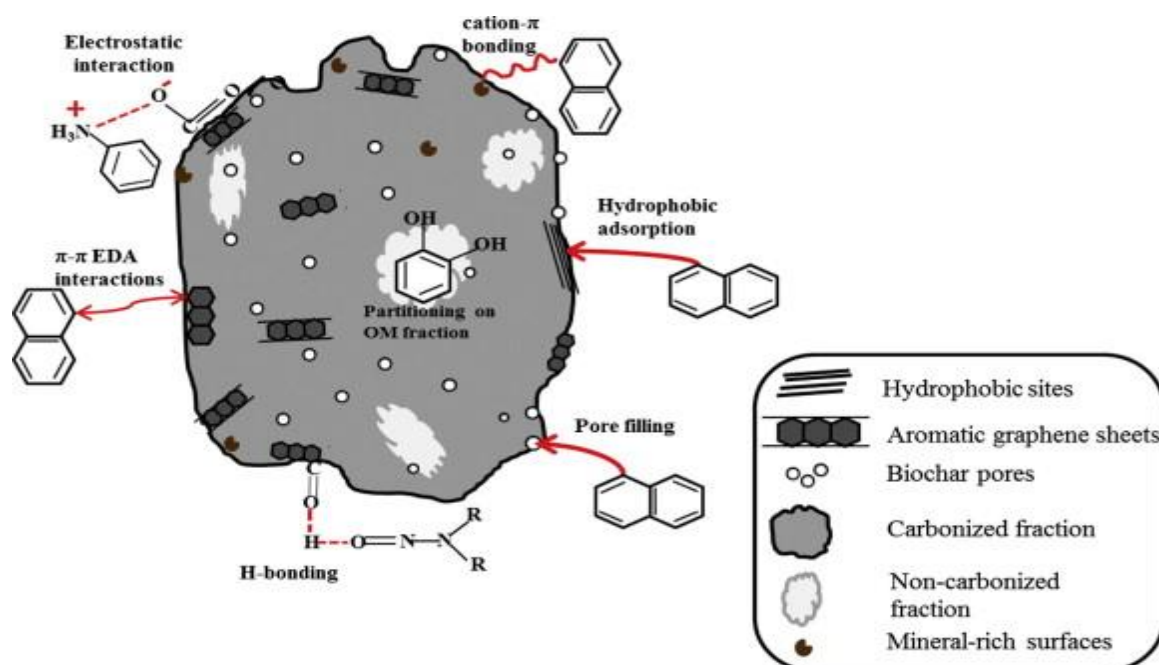


Figure 1.8 : Mécanismes de sorption des contaminants organiques sur le biochar [151].

Comme la plupart des carbones poreux, le réseau de pores du biochar est généralement composé de micropores <2 nm, de mésopores de 2 à 50 nm et de macropores > 50 nm. L'adsorption des adsorbats organiques sur le biochar par des mécanismes de remplissage des pores dépend de ses volumes totaux de micropores et de mésopores [168]. À des concentrations de soluté relativement faibles, l'adsorption des composés organiques sur le biochar est généralement dominée par les mécanismes de remplissage des pores [169]. Selon le type de biochar, les composés organiques polaires ou non polaires peuvent être adsorbés par remplissage des pores sur les fractions carbonisées du biochar. En outre, la diffusion de composés organiques dans le biochar peut se produire aussi par diffusion des adsorbats dans la matière organique (MO) des fractions non carbonisées du biochar (voir figure 1.8) [164]. Ce dernier processus s'appelle un mécanisme de partition. Ce mécanisme se produit à des concentrations élevées de soluté où les composés organiques se solubilisent dans la matrice de MO pour améliorer leur sorption<sup>4</sup>. La

<sup>3</sup> EDA : electron donor-acceptor

<sup>4</sup> Sorption : Un processus qui résulte de l'action de molécules de gaz ou de liquide mis en contact avec un matériau solide, et qui adhèrent à sa surface (adsorption) ou s'incorporent dans la totalité de son volume (absorption).

partition se produit dans la phase amorphe du biochar (produit à  $T \leq 400$  °C) [167]. En raison de la nature poreuse des particules de biochar, la plupart des molécules organiques sorbées sur le biochar peuvent être soumises à des contraintes de diffusion, mais les produits organiques contenant des molécules hydrophobes sont plus susceptibles d'être sorbées par partition. D'autre part, les biochars frais à faible oxydation de surface sont hydrophobes. Ils favorisent la sorption des composés organiques hydrophobes (HOC) ou des entités organiques neutres par des mécanismes de partitionnement et d'adsorption hydrophobe [151]. De fortes interactions non covalentes donneur d'électrons  $\pi$ -accepteur (EDA) ont été invoquées pour la sorption de composés aromatiques à la surface de biochar. Les systèmes aromatiques  $\pi$  dans les biochars produits à basse température ( $< 500$  °C) contenant des entités attractrices d'électrons peuvent servir comme accepteurs d'électrons. Alors que les cycles aromatiques polycondensés présents dans les biochars produits à haute température pourraient servir comme donneurs  $\pi$  qui lient les molécules [167]. La quantité adsorbée des polluants organiques par le biochar accroît avec l'augmentation des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène à cause de l'interaction  $\pi$ - $\pi$  électron-donneur. Les groupes acides carboxyliques à la surface du biochar agissent comme accepteurs d'électrons, formant une interaction accepteur-donneur d'électrons  $\pi$ - $\pi$  avec des molécules aromatiques, améliorant ainsi leurs adsorption. Différents types de groupes hydroxyle et amine dans le biochar peuvent également être utilisés comme sites donneurs d'électrons  $\pi$  [170]. Enfin, les biochars riches en minéraux tels que le Fe, Mg, Si, K ou le Ca peuvent participer à des interactions cation- $\pi$  spécifiques avec les hydrocarbures aromatiques polycycliques du biochar, tandis que les mécanismes hydrophobes ou les forces dispersives peuvent être nécessaires pour soutenir ces liaisons [171].

Les interactions électrostatiques sont les principaux mécanismes de sorption des composés organiques ioniques [172]. Les biochars à basse température avec des groupes fonctionnels (par exemple, les groupements phénol et carboxyle), qui déprotonent en solution peuvent également se lier à des espèces organiques cationiques. La charge de surface sur le biochar est contrôlée par le pH. Si le pH de la solution est inférieur au  $pH_{PZC}$  de biochar, la charge de surface externe totale est positive, tandis qu'à un pH de solution plus élevé, la surface est négative [157]. La surface du biochar est généralement chargée négativement, ce qui provoque une attraction électrostatique entre le biochar et les composés organiques chargés positivement [173]. D'où, lorsque la surface du biochar est chargée négativement, il est facile d'attirer électrostatiquement le composé organique cationique chargé positivement.

Finalement, la liaison hydrogène « H-bonding » est un mécanisme plausible de la sorption des composés organiques polaires sur les biochars. Les groupes polaires abondants sur les biochars facilitent la sorption de l'eau et favorisent la liaison H entre les biochars et les molécules organiques contenant des éléments électro-négatifs (voir figure 1.8) [151].

## **1.6.2 Charbon actif**

Les pores formés lors de la pyrolyse/gazéification sont encore remplis de résidus de pyrolyse goudronneux et nécessitent une activation pour développer les caractéristiques spécifiques du carbone [150]. Le résidu obtenu est légèrement poreux et présente une faible capacité d'adsorption. L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et en créant des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le charbon actif et les molécules adsorbées [174] ; d'où une augmentation du volume et de diamètre des pores. Une activation appropriée produit une structure poreuse bien développée. Les charbons actifs peuvent être préparés par deux méthodes d'activation différentes : l'activation physique ou chimique.

### **1.6.2.1 Activation physique**

L'activation physique est effectuée à des températures supérieures à 700 °C, en utilisant des gaz oxydants tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'air. Comparés aux autres gaz activant, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont les plus couramment utilisés pour l'activation physique de biochar [175]. La réaction entre les composés organiques volatils de la pyrolyse et la vapeur d'eau ou le CO<sub>2</sub> réduit la quantité des goudrons formée au cours de la pyrolyse. D'où une augmentation de la production de gaz de synthèse à haute température. La réaction entre la surface du char et l'agent de gazéification affecte ainsi les groupements fonctionnels chimiques [176]. Le tableau 1.6 regroupe différents exemples de biomasses activées physiquement soit avec la vapeur d'eau ou le CO<sub>2</sub>.

L'activation à la vapeur est généralement appliquée après la carbonisation thermique de la biomasse. Le processus de pyrolyse peut créer une porosité initiale dans le biochar, et l'activation de la vapeur produira alors un biochar activé avec une porosité élevée. Trois effets existent lors du processus d'activation par le H<sub>2</sub>O [177] :

- (1) l'élimination des matières volatils et la décomposition des goudrons ;
- (2) le développement de nouveaux micropores ;
- (3) l'élargissement supplémentaire des pores existants.

Une augmentation considérable de la surface spécifique, de la surface des micropores et du volume des micropores sont observées suite à l'activation à la vapeur d'eau de divers biochars. Par exemple, les biochars issus de la pyrolyse rapide de différentes matières premières et activés à la vapeur d'eau à la pression atmosphérique et à  $T = 800\text{ °C}$  pendant 45 min, suggèrent que la surface BET des biochars activés a passé de 136 à  $793\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , accompagnée d'un développement des pores [178]. Les différents paramètres d'activation à la vapeur d'eau, y compris la température d'activation, le temps d'activation et le débit de vapeur d'eau, ont des effets significatifs sur la surface et la porosité du biochar activé. La surface et le volume des pores augmentent avec l'augmentation de la température d'activation [177]. Au stade initial de l'activation, l'augmentation du temps de réaction facilite le développement de nouveaux pores, entraînant une augmentation de la surface. Cependant, lorsque le temps d'activation augmente, les pores existants sont principalement élargis avec peu de formation de nouveaux pores, ce qui entraîne des réductions de la surface et du volume des pores [179].

L'activation à la vapeur améliore non seulement la porosité du biochar, mais affecte également ses propriétés chimiques de surface. En ce qui concerne les groupes oxygénés de surface (tels que le carboxylate,  $-\text{COOH}$  ; et hydroxyle,  $-\text{OH}$ ), Zhang et al. [177] ont affirmé que l'activation de la vapeur n'a aucun effet sur les groupes oxygénés, mais elle peut changer les quantités de ces espèces sur le biochar activé. De plus, l'activation à la vapeur d'eau peut également diminuer l'hydrophobicité et augmenter la polarité de surface du biochar [180]. L'activation à la vapeur d'eau développe à la fois des micropores et des mésopores et produit une gamme plus étendue de distribution de la taille des pores [181].

De même, l'activation du biochar avec un gaz oxydant peut également améliorer sa surface et le volume de ses pores par la réaction entre la surface du biochar et le gaz, d'où la création d'une structure à la fois microporeuse et mésoporeuse [179]. Différents gaz tels que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , air,  $\text{O}_2$  ou leurs mélanges sont utilisés dans le processus d'activation [175]. Le  $\text{CO}_2$  est le gaz d'activation le plus couramment utilisé. Il peut réagir directement avec le char selon la réaction de Boudouard ( $\text{C(s)} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ ) [182]. Cette réaction est thermodynamiquement favorable à des températures supérieures à  $710\text{ °C}$ . Par exemple, la  $S_{\text{BET}}$  et les volumes microporeux des biochars de coque de maïs, issus d'une pyrolyse rapide à  $500\text{ °C}$ , ont passé de 48 à  $1010\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  et de  $0,058$  à  $0,43\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  respectivement, à une température d'activation de  $800\text{ °C}$ , en présence de  $\text{CO}_2$ , et pendant une durée d'activation d'1 h [183]. De plus, le mélange de  $\text{CO}_2$  avec d'autres gaz peut à la fois améliorer la structure des pores et les caractéristiques de surface du biochar. Jung et Kim [184] ont produit du biochar de chêne et l'ont activé par trois méthodes différentes

(N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sans refroidissement, N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> avec refroidissement et CO<sub>2</sub> direct). Les surfaces maximales de biochar de chêne activé sont de l'ordre de 1126 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> en utilisant le N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sans refroidissement, et 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> par la méthode directe au CO<sub>2</sub>. Le biochar de tiges de maïs physiquement activé avec du CO<sub>2</sub> à 850 °C présente une surface spécifique allant jusqu'à 880 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et une bonne structure microporeuse [185]. D'où l'activation avec le CO<sub>2</sub> développe en plus grande partie la microporosité de CA. Le tableau 1.9 illustre l'activation physique de quelques biomasses. Le choix de la méthode d'activation dépend des finalités d'utilisation du charbon actif.



Tableau 1.9 : Activation physique de quelques résidus agricoles.

Biomasses	Vitesse de chauffe (°C/min)	Activation physique à la vapeur d'eau			Activation physique au CO <sub>2</sub>			Caractéristiques du charbon actif obtenu			Réf
		Température (°C)	Temps (min)	Débit d'eau (ml/min)	Température (°C)	Temps (min)	Débit de CO <sub>2</sub> (ml/min)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Micropores</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Mésopores</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	
Paille d'orge	20	800	30	0,33				464	0,178	-	[186]
Noyaux d'olive	15	750	360	0,42				807	0,300	-	[187]
Coquille d'amande	-	850	30	0,19				601	0,341	0,034	[188]
Coquille de noix								792	0,442	0,082	
Noyaux d'olives								813	0,455	0,100	
Marc du café	-				700	-	10	593	0,240	-	[189]
Coquilles de noix	10				900	180	1000	1228	-	-	[190]
Pépins de raisin	10				850	120	100	714	0,075	0,340	[191]

### 1.6.2.2 Activation chimique

L'activation chimique est obtenue par immersion de la matière première dans une solution oxydante pour dégrader la structure cellulosique du matériau. Les agents d'activation les plus utilisés sont l'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'hydroxyde de potassium [192]. Les matériaux imprégnés de produits chimiques sont ensuite pyrolysés à des températures comprises entre 400 °C et 600 °C en absence d'air. Le produit est ensuite refroidi et lavé pour éliminer tout agent d'activation en excès [193]. L'utilisation de  $H_3PO_4$  est davantage plébiscitée, vu l'impact négatif de  $ZnCl_2$  sur l'environnement [194].

Essa et al. [195] a examiné les conditions optimales pour la production de charbon actif à partir de fosses de palmiers dattiers en utilisant la méthodologie de surface de réponse (MSR) (voir figure 1.9). La technique statistique de Box Behnken a été utilisée pour concevoir le processus de production afin de déterminer l'influence de la température d'activation (300 °C à 700 °C), la concentration de  $H_3PO_4$  (30% à 70 %m) et le temps d'activation (1 à 3 heures) sur la surface BET. L'analyse de la variance (ANOVA) a révélé que l'influence des variables indépendantes sur la surface BET est de l'ordre : température d'activation > concentration de  $H_3PO_4$  > temps d'activation. La surface BET maximale issue Du processus d'optimisation a été estimée à 1337,54  $m^2/g$  réalisable dans les conditions optimales avec une concentration d'acide de 54 %m, une température de carbonisation de 547 °C et un temps d'activation de 2,067 heures.

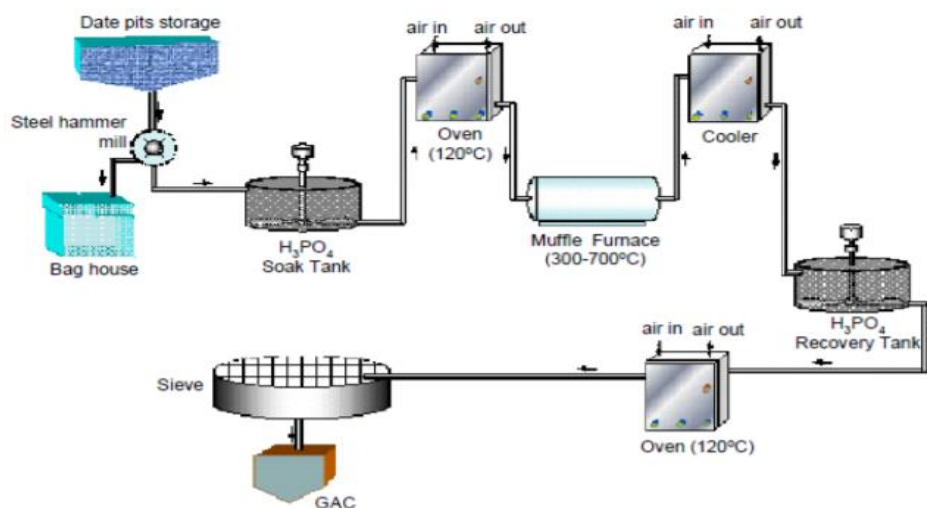


Figure 1.9 : Procédé de production de charbon actif granulaire à base de fosses de palmiers dattiers à l'acide phosphorique [195].

L'acide phosphorique agit de deux manières : en tant que catalyseur acide qui favorise les réactions de clivage des liaisons et la formation de réticulation ; et en étant qu'agent capable de se combiner avec les espèces organiques pour former des liaisons phosphate, telles que des

esters de phosphate et de poly phosphate, qui peuvent servir à relier les fragments de bio polymère [196]. Le taux d'imprégnation (masse d'acide /masse de biomasse), la température d'activation, le temps d'activation, et la concentration d'acide sont les principaux facteurs influençant la structure poreuse d'un charbon actif [197]. Le Tableau 1.10 récapitule les caractéristiques de quelques résidus activés chimiquement à l'acide phosphorique.

Tableau 1.10 : Activation chimique de quelques résidus à l'acide phosphorique.

<b>Biomasse</b>	<b>Concentration d'acide (% m)</b>	<b>Taux d'imprégnation (g acide/ g biomasse)</b>	<b>Température de d'activation (°C)</b>	<b>Vitesse de chauffe (°C/min)</b>	<b>Temps (min)</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Réf</b>
Marc du café	40	-	600	-	60	695,59	[196]
Bois de Paulownia	85	4:1	400	10	60	2806	[198]
Bâtons de Langsat	85	1:1	500	10	120	1065,65	[199]
Ecorces d'orange	85	2,5:1	450	-	60	1252	[200]
Déchets de thé	40	1,5:1	450	-	60	824	[201]
Noyaux de dattes	85	1,2:1	500	-	120	556	[202]
Noyaux d'olives	80	7:1	500	3	120	1218	[203]
Épi de maïs	60	2:1	450	10	60	1809	[204]

### 1.6.2.3 Propriétés texturales

Les charbons actifs ont une structure poreuse bien développée vu la disposition aléatoire des microcristallites ainsi que la forte réticulation entre eux. Cette structure poreuse se forme au cours du processus de carbonisation et se développe au cours de l'activation par l'élimination des goudrons et de tout autre matériau carboné présent dans l'espace entre les cristallites. Le processus d'activation augmente le volume et le diamètre des pores. La structure des pores et leur distribution granulométrique sont largement déterminées par la nature des matières premières et le mode d'activation. Comme le montre la figure 1.10, les pores du charbon actif sont divisés en trois groupes : les micropores ( $\phi < 2$  nm), les mésopores ( $2 \text{ nm} < \phi < 50$  nm) et les macropores ( $\phi > 50$  nm). Chacun de ces groupes de pores joue un rôle spécifique dans le processus d'adsorption [205]. Les micropores peuvent être les principaux sites de stockage pour

adsorber les molécules, les mésopores peuvent fournir des canaux pour faciliter la diffusion rapide des molécules, tandis que les macropores peuvent raccourcir les chemins de transport des adsorbats [206].

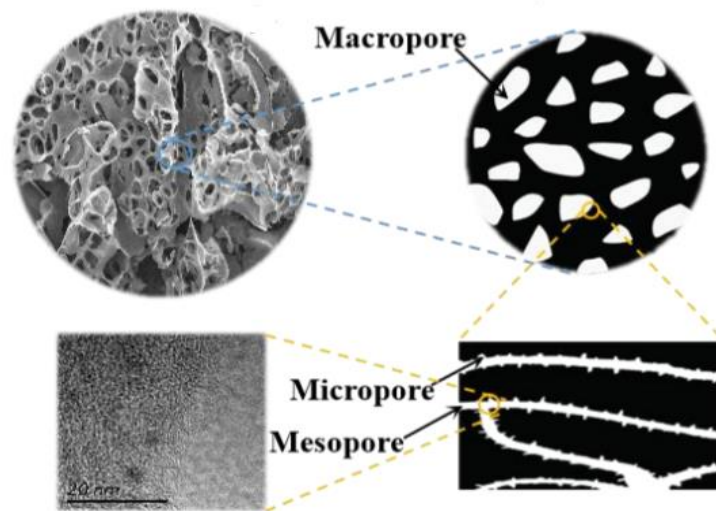


Figure 1.10 : Représentation graphique de la structure interne du charbon actif [206].

#### 1.6.2.4 Propriétés chimiques de la surface du charbon actif

Les caractéristiques chimiques du charbon actif sont largement déterminées par un certain degré d'hétérogénéité chimique de surface, qui est lié à la présence d'hétéroatomes, c'est-à-dire des atomes présents dans la structure du carbone, tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le soufre et phosphore. Le type et la quantité de ces éléments sont dérivés soit de la nature de la matière première, soit introduits lors du processus d'activation [205]. Les groupes fonctionnels de surface (qui sont formés à partir de ces hétéroatomes) et les électrons délocalisés de la structure carbonée sont responsables de la détermination du caractère acide ou basique de la surface du charbon actif (voir figure 1.11) [207].

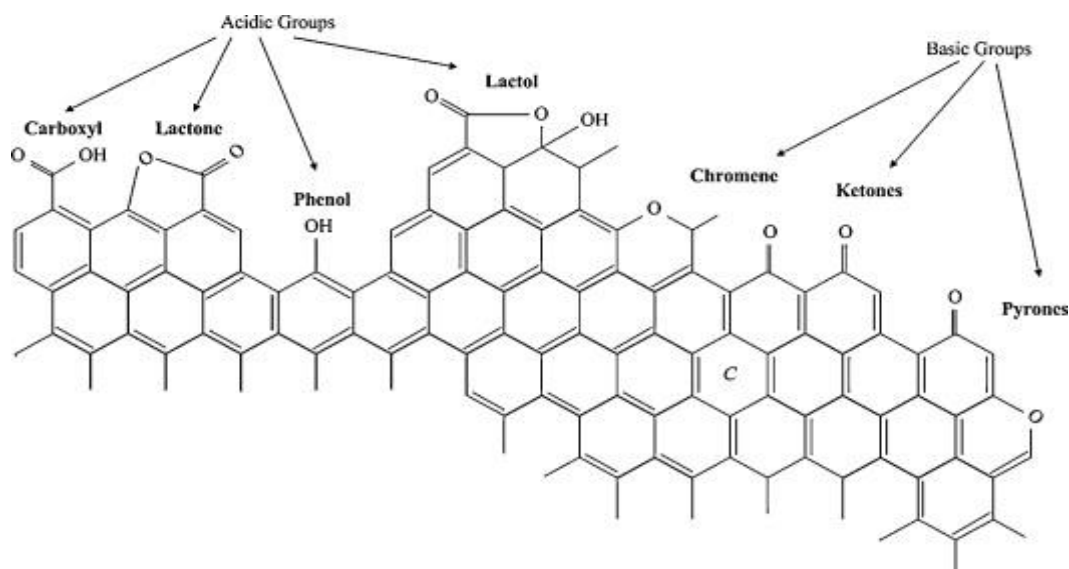


Figure 1.11 : Fonctionnalités de surface acides et basiques sur un plan basal de carbone [207].

#### 1.6.2.4.1 Fonctions acides

Le caractère acide de la surface de charbon actif est étroitement lié aux groupes oxygénés de surface. Ces groupes sont principalement présents sur la surface externe ou le bord du plan basal contribuent à la nature chimique du CA. Ces sites externes constituent la majorité de la surface d'adsorption. La concentration des groupes oxygénés de surface a un impact important sur les capacités d'adsorption du CA [207]. Les fonctionnalités de surface du CA comprennent les groupes suivants : groupes carboxyliques, lactone, phénol, carbonyle, pyrone, chromène, quinone et éther (voir figure 1.11). Les groupes fonctionnels de surface peuvent être classés en trois catégories selon leurs propriétés chimiques : acide, basique, et neutre. Les groupes fonctionnels tels que l'acide carboxylique, la lactone et l'hydroxyle phénolique sont considérés comme une source d'acidité de surface de CA [208].

De plus, des fonctionnalités oxygénées sont créés lorsque la surface du CA est oxydée. En effet, les méthodes d'activation les plus couramment utilisées pour introduire des groupes acides contenant de l'oxygène sont l'oxydation par des gaz (l'oxygène, l'air, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau) et des oxydants aqueux [209]. Dans la phase gazeuse, l'oxydation à basse température conduit à la formation de groupes acides forts (par exemple, carboxyliques) tandis que l'oxydation à haute température crée une quantité considérable de groupes acides faibles (par exemple, phénoliques) [210]. L'oxydation en phase liquide peut introduire une plus grande quantité d'oxygène à la surface du CA à des températures bien inférieures que celles en phase gazeuse. L'acide nitrique ou le mélange d'acide nitrique et sulfurique se sont avérés être des agents oxydants très efficaces en raison de l'introduction d'un nombre important des groupes

oxygénés acides à la surface du CA, tel que les groupes carboxyliques, lactones, hydroxyles et phénoliques [207], [211], [212].

En conclusion, l'oxydation du charbon actif en phase gazeuse augmente principalement la concentration des groupes de surface hydroxyle et carbonyle tandis que l'oxydation en phase liquide peut incorporer une plus grande quantité d'oxygène sous forme de groupes hydroxyle, carboxyliques et phénoliques à des températures inférieures à celles de l'oxydation en phase gazeuse.

Z. Li et al. [102] ont étudié la désulfuration d'un carburant modèle composé de thiophène (T), dibenzothiophène (DBT) et de 4,6-diméthyl dibenzothiophène (4,6-DMDBT) dissous dans le n-octane par un charbon actif commercial. Le CA a été préalablement traité thermiquement à 600 °C pendant 3 h sous un flux d'azote pour modifier la composition des groupes oxygénés fonctionnels de surface. Dans chaque essai, 10 g de carburant modèle ont été mélangés avec 0,1 g de CA en mode batch avec agitation à 30 °C pendant 48 h. Les performances du CA brut et de CA traité thermiquement sont évaluées. Les résultats indiquent que le traitement thermique a non seulement diminué la teneur en groupes oxygénés de surface, mais a également provoqué une modification de la texture des pores. Bien que le nombre des groupes C=O (carbonyle ou quinone) a augmenté après le traitement thermique du CA, leur teneur totale a légèrement diminué. La réduction de la teneur totale des groupes C-O (phénol, alcool, éther) est plus grande que celle du groupe C=O, indiquant que les groupes C=O sont plus stables que les groupes C-O.

D'où, la stabilité thermique des fonctions oxygénés suit l'ordre suivant : C=O (carbonyle ou quinone) > C-O (phénol, alcool, éther) > COO (carboxyle ou ester). La surface spécifique et le volume mésoporeux ont également augmenté de 1655 à 1666 m<sup>2</sup>/g et de 0,381 à 0,550 cm<sup>3</sup>/g respectivement en passant du CA brut au CA traité thermiquement. Les résultats affirment que le remplissage microporeux est le mécanisme dominant l'adsorption des composés thiophénique par les charbons actifs avec ou sans traitement thermique. La capacité d'adsorption de T, DBT et 4,6-DMDBT par le CA traité thermiquement a une bonne relation linéaire avec le volume des pores. Le traitement thermique diminue non seulement la teneur des groupes oxygénés de surface, mais provoque également un léger changement de la texture des pores, ce qui conduit à une diminution de la capacité d'adsorption du soufre. Il en ressort que la contribution du remplissage microporeux par rapport à la capacité d'adsorption du soufre est de 6–8 mg S/g, 17–21 mg S/g et 23–26 mg S/g pour le T, le DBT et le 4,6-DMDBT, respectivement. La contribution de la chimie de surface dans la capacité d'adsorption est de 1–1,8 mg S/g, 1–2,3

mg S/g et 2,3–4,1 mg S/g pour le T, le DBT et le 4,6-DMDBT, respectivement. D'où, la réduction des capacités d'adsorption de T, DBT et de 4,6-DMDBT par le CA traité thermiquement a une bonne corrélation linéaire avec la réduction de la teneur en groupes oxygénés. Cela implique que la contribution de différents groupes oxygénés à l'adsorption du soufre est similaire. Du fait, tous les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène (C–O, C=O et le COO) contribuent à une augmentation de la capacité d'adsorption de soufre et seuls les groupes phénoliques (COH) et carboxyliques (COOH) sont responsables de l'interaction acide-base dans l'adsorption des composés thiophénique. Avec l'augmentation de la taille moléculaire des adsorbats, la contribution des fonctions oxygénés dans la capacité d'adsorption du soufre augmente, ce qui implique qu'il y a une action coopérative entre l'interaction dispersive  $\pi$ - $\pi$  et acide-base dans l'adsorption des composés thiophénique.

C. Yu et al. [117] ont évalué les performances de désulfuration de CA à base de noix de coco brut et modifié en utilisant une huile modèle contenant le n-octane et des composés thiophénique dans un système d'adsorption de type discontinu (batch). Les CA modifiés ont été obtenus en utilisant de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , 65% m) à différentes températures (30-120 °C). Les conditions d'adsorption en phase liquide sont : température ambiante; temps d'adsorption = 3 h; et un rapport d'adsorbant/huile de 0,09 g/g. L'effet de la température d'oxydation sur la morphologie, la structure des pores et la chimie de surface de CA a été exploité. Les auteurs ont constaté que l'oxydation du CA avec le  $\text{HNO}_3$  concentré dans les conditions ambiantes (30 °C) diminue la teneur en composants inorganiques (de 1,47 à 0,58%). Les résultats confirment que l'oxydation avec le  $\text{HNO}_3$  augmente la quantité des groupes oxygénés à la surface du CA (de 0,331 (avant modification) à 2,904 mmol/g à 120 °C). D'où une oxydation à haute température (120 °C) accentue la formation de groupes carboxyliques.

Avant l'oxydation, l'efficacité d'élimination des composés thiophénique par le CA brut ( $S_{\text{BET}}=1009 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $V_{\text{mic}}=0,363 \text{ cm}^3/\text{g}$ ; et  $V_{\text{total}}=0,478 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) suit l'ordre suivant : 4,6-DMDBT > DBT > BT > T. Cela indique que le CA tel que reçu a une plus grande affinité pour adsorber les composés soufrés de plus grande taille. Ce comportement peut être lié aux fortes forces d'interaction entre la surface et les composés soufrés de plus grande taille en raison de l'effet donneur d'électrons des groupes benzyle ou méthyle sur le cycle pentagonal de composé soufré. Les échantillons de CA modifiés, y compris celui modifié à 120 °C (CA-120) dont la structure poreuse est sérieusement détruite ( $S_{\text{BET}}=207 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $V_{\text{mic}}=0,074 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $V_{\text{total}}=0,098 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), ont une capacité d'adsorption (0,0436 mmol thiophène/g) et une efficacité d'élimination plus élevée pour le thiophène (30,8%). Ceci peut être attribué à l'abondance de groupes carboxyliques à la

surface de ce CA. Cela implique que les groupes carboxyliques peuvent favoriser l'élimination de thiophène. C'est pourquoi et malgré la similarité de distribution des micropores dont la taille prédominante est de 0,54 nm entre le CA modifié à 90 °C (CA-90) et celui modifié à 60 °C (CA-60), le CA-90 a l'efficacité d'élimination de thiophène la plus élevée (49,1%). Le CA modifié peut adsorber plus de molécules de thiophène et de benzothiophène, que de dibenzothiophène et de 4,6-diméthylthiophène. Ainsi, la structure poreuse de l'adsorbant est le paramètre dominant dans le processus d'élimination des composés soufrés de plus grande taille tels que le DBT et le 4,6-DMDBT.

#### **1.6.2.4.2 Fonctions basiques**

La basicité du charbon actif peut être associée aux électrons  $\pi$  de cycles aromatiques de carbone qui attirent les protons, ou des fonctionnalités de surface de base (par exemple, des groupes contenant de l'azote) qui sont capables de se lier aux protons [207]. Les fonctions oxygénées de surface telles que la chromène, la cétone et la pyrone peuvent également contribuer à la basicité du carbone (voir figure 1.11). Cependant, le caractère fondamental des charbons actifs provient principalement des électrons  $\pi$  délocalisés sur les couches de graphène [213]. D'où les électrons  $\pi$  de ces couches peuvent jouer le rôle de bases de Lewis<sup>5</sup>. L'introduction des groupes fonctionnels azotés à la surface du carbone peut augmenter la capacité du charbon actif à adsorber le CO<sub>2</sub> [214], et le H<sub>2</sub>S [215].

Les fonctions azotées peuvent être introduites soit par réaction avec des réactifs azotés (tels que l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), l'acide nitrique ou les amines) soit par l'utilisation des précurseurs azotés [216]. Les fonctions azotées fournissent généralement des propriétés basiques, qui peuvent améliorer l'interaction entre la surface du CA et les molécules acides.

Kante et al. [216] ont utilisé un charbon actif à base de marc de café par activation chimique au ZnCl<sub>2</sub> pour la désulfuration d'un flux de H<sub>2</sub>S dilué dans l'air humide (1000 ppm de H<sub>2</sub>S, 80% d'humidité). Les conditions de désulfuration en mode dynamique sont : débit d'entrée total de 250 ml/min ; D<sub>lit</sub> = 10 mm, H<sub>lit</sub> = 30 mm ; et la taille de particules d'adsorbant est comprise entre 1 et 2 mm. La méthode d'activation chimique choisie a abouti à la formation d'un grand volume de pores avec des tailles comprises entre 10 et 30 Å, favorable pour l'adsorption de l'eau et de sulfure d'hydrogène. Les espèces basiques à la surface de CA ont amélioré l'oxydation des ions de sulfure en soufre élémentaire ou en oxydes de soufre. L'azote est

---

<sup>5</sup> Base de Lewis : constituant possédant un doublet ou plus d'électrons libres sur sa couche de valence (exemple : O, S, P, N...etc.)



incorporé à la matrice carbonée en raison de la présence de caféine dans le précurseur organique (2-3%). La présence de l'azote dans la matière première est un atout important de déchets organiques. IL peut jouer un rôle catalytique dans l'oxydation du sulfure d'hydrogène.

Malgré le faible pourcentage de "oxygen-containing surface groups" par rapport à la surface spécifique, toute modification de la surface chimique implique un important changement sur la capacité d'adsorption du charbon actif. Ainsi deux principaux effets peuvent être mis en œuvre :

- le premier effet est la modification du caractère hydrophobe ou hydrophile du CA. Les CA sont en général de nature hydrophobe. Cependant, l'augmentation de groupes oxygénés de surface "oxygen-containing surface groups" provoque une augmentation de l'hydrophilie.
- le deuxième effet est l'influence de "oxygen-containing surface groups" sur le caractère acide ou basique du charbon actif. En effet, le charbon actif est par nature amphotère. Il a à la fois des sites acides et basiques qui coexistent à sa surface. Ainsi, les groupes carboxyle, hydroxyle et lactone se comportent comme des groupes acides tandis que les groupes de type pyrone et chromène sont les principaux sites de basique.

## **1.7 Désactivation et régénération d'un catalyseur**

### **1.7.1 Désactivation d'un catalyseur**

Étant donné son coût dans les procédés industriels, la désactivation des catalyseurs hétérogènes est un sujet amplement abordé dans la littérature. Dans cette section nous nous focalisons sur les mécanismes à l'origine de la désactivation des catalyseurs utilisés dans la conversion des vapeurs de pyrolyse. Ces mécanismes sont [217]:

- l'empoisonnement « Catalyst poisoning » ;
- la dégradation thermique, chimique ou mécanique « Catalyst destruction » ;
- le blocage de l'accès aux sites actifs par formation d'un dépôt carboné ou coke « Catalyst Fouling ».

L'empoisonnement rend les sites actifs du catalyseur indisponibles à cause des phénomènes secondaires de chimisorption ou encore la formation de complexes de surface lors de l'interaction entre le catalyseur et les molécules réactionnelles [217].

La formation d'un dépôt de coke à l'intérieur des pores, au sein des espaces inter granulaires ou bien à l'extérieur du catalyseur, est la cause principale de désactivation de catalyseurs. La quantité et la rapidité de formation du coke dépendent fortement de la charge traitée, de la nature du catalyseur et des conditions opératoires. Remarquons que dans un sens strict, le terme coke

désigne exclusivement les molécules polymériques, généralement des poly aromatiques, formées dans les pores du catalyseur à haute température [218] .

## **1.7.2 Régénération des catalyseurs**

Le dépôt du coke est inévitable dans les processus catalytiques et conduit à la désactivation graduelle du catalyseur. Par conséquent, des processus de régénération sont nécessaires pour restaurer l'activité du catalyseur et pour assurer un fonctionnement continu dans les processus industriels [219]. Cette opération, généralement effectuée par oxydation sous un flux d'air, permet d'éliminer le coke formé sur la surface externe et interne du catalyseur et récupérer, à priori, les propriétés catalytiques du matériau original.

Plusieurs méthodes ont été développées pour régénérer le catalyseur. Habituellement, une technique appropriée est choisie en fonction de la nature du contaminant, des conditions du procédé et du coût de récupération. Les techniques de régénération peuvent être classées comme suit :

- régénération thermique ;
- régénération par oxydation humide ;
- régénération par extraction par fluide supercritique ;
- régénération électrochimique.

Les méthodes de régénération chimique, telles que l'oxydation humide et la régénération par fluide supercritique, impliquent généralement une pression et une température élevées, ce qui les rend économiquement défavorables [220]. Il est rapporté récemment dans la littérature que la régénération assistée par micro-ondes est une méthode prometteuse en raison de la réduction significative de la durée de régénération et de la haute qualité du produit régénéré [221], [222]. Cependant, à l'heure actuelle, la régénération thermique est toujours la méthode de régénération la plus répandue. Elle utilise une variété d'agents d'activation comprenant la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou des gaz inertes .

### **1.7.2.1 Régénération thermique**

Cette méthode se base sur la circulation d'une purge de gaz inerte chauffée progressivement jusqu'à atteindre des températures élevées (700–900 °C) [223]. Au fur et à mesure de l'avancement des cycles d'adsorption-régénération, un dépôt progressif de résidus carbonisés provoque une détérioration de la porosité. La destruction et le blocage continus de la porosité entraînent une diminution des paramètres dont la surface spécifique et le volume des micropores [224]. Par conséquent, les capacités d'adsorption et de régénération diminuent continuellement.

Danmaliki et Saleh. [225] ont étudié l'adsorption de thiophène, benzothiophène, dibenzothiophène par le Ce/Fe/CA. L'adsorption a été réalisée en phase liquide dans les conditions ambiantes par un modèle de carburant diesel formé de thiophène, BT et DBT dissous dans un solvant constitué de 85% d'hexane et 15% de toluène. La concentration totale de soufre dans le carburant modèle est de 150 ppm. Pour les essais de régénération thermique, les adsorbants ont été traités à 350 °C pendant trois heures pour éliminer efficacement les composés soufrés. Les résultats de régénération montrent que le pourcentage d'adsorption des composés soufrés a un niveau constant pendant les trois cycles d'adsorption par le Ce/Fe/CA. En outre, Seredych et al. [226] ont étudié la régénération des CA à base de bois utilisés pour l'adsorption du DBT et du DMDBT par chauffage à 500 °C sous azote pendant 1 h. Les résultats suggèrent que la régénération a créé des sites favorables pour l'adsorption de DMDBT. La régénération thermique du CA a augmenté la quantité de groupes oxygénés.

### **1.7.2.2 Régénération à la vapeur d'eau**

La régénération à la vapeur d'eau s'est avérée efficace et économique. Cette méthode est utilisée depuis des années pour la régénération des adsorbants dans l'industrie [227]. La régénération à la vapeur, permet une désorption plus rapide de l'adsorbat. Les étapes de cette technique de régénération sont comme suit [227] :

- l'oxydation du CA avec la vapeur ;
- la vaporisation de l'adsorbat ;
- la décomposition thermique du CA ;
- la carbonisation des contaminants ;
- la décomposition oxydative de coke avec la vapeur.

Xin-hui et al. [220] ont étudié le processus de régénération à la vapeur d'eau d'un charbon actif commercial usé. Les conditions optimales pour la régénération du charbon actif ont été identifiées comme étant une température de régénération de 983 °C, un temps de régénération de 135 min et un débit de vapeur de 2 g/min, ce qui résulte un charbon actif avec un indice d'iode de 1053 mg/g. Le charbon actif régénéré présente une plus forte affinité, en raison de l'adsorption plus rapide du bleu de méthylène (BM). La quantité adsorbée de BM sur le charbon actif régénéré à l'équilibre a augmenté de 199 mg/g (charbon actif frais) à 376 mg/g. Le CA régénéré présente d'excellentes caractéristiques texturales mises en évidence par sa grande surface spécifique (1233 m<sup>2</sup>/g) et une proportion égale de micro et mésopores.

### 1.7.2.3 Régénération au CO<sub>2</sub>

Afin d'améliorer les résultats de régénération, un traitement thermique inerte est souvent suivi d'une gazéification du carbone par un gaz oxydant tel que le CO<sub>2</sub>. Ce traitement débloque généralement une partie de la porosité non accessible et conduit également à une modification de la chimie de surface de l'adsorbant, ce qui peut affecter ses propriétés d'adsorption. Sabio et al. [228] ont étudié la régénération du « charbon actif Darco », préalablement saturé par le p-nitrophénol, en utilisant le CO<sub>2</sub>. La régénération par gazéification a été réalisée dans un four tubulaire vertical, en utilisant le CO<sub>2</sub> comme agent de gazéification (débit CO<sub>2</sub> = 200 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>). La température de gazéification est fixée à 725 °C pendant 5h. Les résultats montrent que la gazéification au CO<sub>2</sub> conduit à une régénération complète des caractéristiques d'adsorption du CA (pourcentage de récupération de 99%). Le volume des micropores a clairement augmenté. Là encore, il est intéressant de souligner que le traitement au dioxyde de carbone n'a pas augmenté la fraction de mésoporosité, même pas pour les échantillons traités pendant des périodes plus longues. Des travaux de la littérature sur l'utilisation du CO<sub>2</sub> dans les processus d'activation avec des précurseurs lignocellulosiques [229] rapportent souvent que cet agent a tendance à produire des adsorbants microporeux et que l'augmentation des temps d'activation entraîne un élargissement lent et progressif de la porosité.

Il y a un compromis entre les effets provoqués lors de la gazéification du carbone. Si les conditions d'activation ne sont pas assez bonnes pour oxyder sélectivement les espèces adsorbées, la capacité d'adsorption du CA ne sera pas totalement rétablie. En revanche, si les conditions de régénération sont trop dures, la structure et la porosité d'origine de l'adsorbant risquent d'être endommagées.

Dans ce travail les performances de régénération thermique avec un gaz inerte (azote) et un agent oxydant (CO<sub>2</sub>) du meilleur adsorbant de désulfuration seront évaluées.

## Conclusion

Afin de valoriser énergétiquement les déchets pneumatiques sous forme de carburant, la revue bibliographique positionne la pyrolyse comme le procédé thermochimique le plus approprié. Ce chapitre bibliographique présente les produits de pyrolyse de pneus usagés, leurs compositions ainsi que leurs potentiels d'utilisation. Par la suite, une étude des procédés de désulfuration des huiles pyrolytiques et de craquage des goudrons a été développée. Dans ce respect, les travaux de recherche de craquage et de désulfuration ont été classés dans une échelle TRL adaptée. Sur la base des résultats de l'analyse, il est possible d'identifier les défis à relever pour assurer une croissance économique et industrielle. Les procédés de production de biochar et du charbon actif à partir des biomasses ont été aussi introduits. Les études concernant l'utilisation de biochars comme catalyseurs pour l'amélioration de la fraction volatile issue de la pyrolyse des pneus usagés par craquage et désulfuration sont à notre connaissance rares ou inexistantes. Ces travaux de recherche visent donc à répondre à ce manque de données en explorant l'efficacité épuratoire de biochars bruts issus de la pyrolyse de différents résidus agroalimentaires pour le craquage des goudrons contenus dans les volatils issus de la PU et l'élimination des composés soufrés tel que le thiophène. Ainsi la suite du travail s'inscrit dans un cadre général de développement des filières énergétiques originales. La désulfuration et le craquage catalytique ex-situ seront explorées et mis en œuvre pour l'amélioration de la qualité des volatils issues de la pyrolyse des pneus usagés.

## **Chapitre 2 : Etude exploratoire des potentiels catalytiques des biomasses et résidus agricoles**

### **Introduction**

La biomasse, abondamment disponible, est une source d'énergie prometteuse dont le développement et l'utilisation peuvent résoudre certains problèmes de pollution environnementale et de pénurie d'énergie fossile. Elle comprend les plantes, les arbres et les résidus agro-industriels etc. [230].

La Tunisie, comme les autres pays en développement, doit classer et utiliser toutes ses ressources de biomasse disponibles dans le contexte de la stratégie nationale de développement durable en tenant compte des priorités environnementales. Parmi les opportunités de substitution les plus pertinentes en Tunisie, la biomasse générée annuellement par l'oléiculture et la phoeniciculture tunisienne ainsi que le marc du café sont des sources énergétiques renouvelables pouvant représenter des avantages aussi bien environnementaux qu'économiques [231]. Dans un autre contexte, le mode de production actuel implique une grande quantité de résidus qui se retrouve aux décharges. En l'absence des moyens de valorisation, cette quantité importante de déchets s'avère être une menace pour l'environnement. Elle peut endommager le sol ainsi que les zones environnantes dans lesquelles elle est déversée.

La biomasse peut être valorisée en énergie ou en produits de valeur grâce à différents processus de conversion tels que la combustion, la liquéfaction, la pyrolyse et la gazéification [232]. Parmi ces procédés, la pyrolyse est considérée comme étant une alternative prometteuse pour valoriser énergétiquement les résidus agroalimentaires.

Dans le cadre de ce travail, l'accent est mis sur la valorisation des rejets agricoles du palmier (noyaux et branches), les noyaux d'olives ainsi que le marc de café sous forme de biochars exploitables dans le processus de l'amélioration des volatils issus de la pyrolyse des pneus usagés par désulfuration et craquage.

Une compréhension approfondie du comportement de la pyrolyse de ces résidus pourrait fournir des lignes directrices pour l'utilisation comme une future source de l'énergie. La détermination cinétique de la pyrolyse des matériaux lignocellulosiques implique la connaissance des mécanismes de réaction. Mais, le nombre de réactions qui se produisent simultanément dans le processus de pyrolyse est si énorme qu'il est pratiquement impossible de développer un modèle

cinétique qui puisse prendre en compte toutes les réactions en cours. Pour ce faire, une étude cinétique des résidus agricoles a été élaborée afin d'étudier la stabilité thermique des biomasses testées.

## **2.1 Gisement des biomasses traitées et leurs déchets**

Actuellement, la Tunisie assure la production d'environ 250 000 tonnes de dattes en 2016 [233]. Cette production considérable génère des quantités importantes de déchets solides comme les noyaux et les branches de dattes qui sont rejetés ou mélangés avec l'alimentation animale. Par ailleurs, la Tunisie est l'un des pays méditerranéens renommés en production d'huile d'olive avec une production moyenne de 190 000 tonnes d'huile durant les cinq dernières années [234]. Par conséquent, les noyaux d'olive produits par l'industrie oléique sont présents en grande quantité. D'autre part, le café est le deuxième produit le plus consommé dans le monde entier. Par conséquent, une énorme quantité de ce résidu est produite. La génération annuelle mondiale de marc de café à travers les industries de production de café soluble est de 6 millions de tonnes environ ce qui peut poser plusieurs problèmes en termes d'élimination adéquate [235].

Le présent travail se donne l'objectif de contribuer dans la recherche des voies de valorisation possibles de ces déchets. Ces voies nécessitent de connaître le comportement thermique du gisement de biomasses utilisées. Dans ce cadre, la prochaine séquence présente une étude cinétique des divers résidus agricoles. Les paramètres cinétiques sont calculés moyennant différentes méthodes pour comparer leurs performances et leurs limites.

## **2.2 Etude du potentiel thermique des biomasses tunisiennes**

L'étude cinétique de la pyrolyse est une étape cruciale pour l'établissement des conditions de fonctionnement, la conception, l'optimisation du procédé et donc la mise à l'échelle industrielle. Les principaux paramètres résultants d'une étude cinétique sont : l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est l'outil principal de calcul des paramètres cinétiques (énergie d'activation, ordre de la réaction, facteur de fréquence) et de détermination des mécanismes réactionnels liés aux transformations thermiques. Comme mentionné par J. Cai et al. [236], presque 2000 articles sont publiés dans des revues scientifiques traitant de l'étude cinétique de la pyrolyse du biomasse en utilisant l'ATG. Afin de déterminer les paramètres cinétiques, deux méthodes peuvent être utilisées pour des expériences non isothermes [237] :

- les méthodes différentielles «fitting-model » ;
- les méthodes isoconversionnelles « free-model ».

Concernant le « fitting-model », il est basé sur le choix préalable d'un modèle cinétique approprié parmi ceux énumérés dans la littérature. Ce modèle cherche à identifier les paramètres les plus adéquats d'un modèle cinétique proposé pour représenter les données expérimentales. Bien que les méthodes d'ajustement de modèle « fitting-model » soient connues pour leur simplicité à fournir le triplet cinétique (c'est-à-dire le facteur de fréquence  $A$ , l'énergie d'activation  $E_a$  et le modèle de réaction  $f(\alpha)$ ), elles souffrent de plusieurs problèmes tels que leur incapacité à établir un modèle de réaction unique [238]. Le risque qu'aucun modèle présenté dans la littérature ne puisse décrire le processus doit être pris en considération [239]. En l'absence d'une procédure de sélection des paramètres cinétiques permettant une vérification préliminaire, l'utilisation des méthodes isoconversionnelles « free-model » est proposée afin de permettre l'identification des différents paramètres cinétiques en fonction des données expérimentales obtenues à différentes vitesses de chauffe. D'où l'incertitude de l'estimation des paramètres cinétiques due à l'utilisation de « fitting-model » peut être évitée en utilisant des méthodes isoconversionnelles. Vyazovkin et coll. [240] considèrent que les paramètres cinétiques obtenus à partir de « free-model » sont plus cohérents et fiables en raison de l'absence de multiples hypothèses. D'où les méthodes isoconversionnelles ont été recommandées par le comité cinétique de la Confédération internationale pour l'analyse thermique et la calorimétrie (ICTAC) pour le calcul des paramètres cinétiques à partir des données obtenues par analyse thermogravimétrique pour la décomposition thermique des matériaux carbonés [241].

Les méthodes isoconversionnelles nécessitent la connaissance des températures  $T(\alpha)$  auxquelles se produit une étape de réaction équivalente pour différentes vitesses de chauffage. Elles évaluent les valeurs énergétiques à degrés progressifs de conversion  $E_\alpha$  sans hypothèses modélistes [238]. Le « free-model » permet de déterminer l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sans connaître le modèle de réaction. La première hypothèse pour ce modèle est que la réaction peut toujours être décrite par une seule équation cinétique pour un degré de réaction (ou conversion)  $\alpha$ , avec toutes les informations cinétiques et mécanistiques codées en paramètres cinétiques isoconversionnelles :  $E_\alpha$  et  $A_\alpha$  [242]. La deuxième hypothèse de cette théorie cinétique est que la vitesse de réaction, à un taux constant de conversion  $\alpha$ , n'est qu'une fonction de la température [243].

En l'absence d'une procédure de sélection des paramètres cinétiques permettant une vérification préliminaire, l'utilisation des méthodes isoconversionnelles est choisie dans cette étude afin de



permettre l'identification des paramètres cinétiques en fonction des données expérimentales obtenues à différentes vitesses de chauffe. Le but de ce travail étant d'évaluer la cinétique de la dégradation de quatre biomasses agricoles à savoir :

- les branches de dattes ;
- les noyaux de dattes ;
- les noyaux d'olives ;
- le marc de café.

tout en utilisant des données de l'analyse thermogravimétrique non isotherme (voir figure 2.1).



Figure 2.1 : Les résidus agroalimentaires étudiés.

### **2.2.1 Caractérisation physico-chimique des biomasses étudiées**

Afin d'évaluer les caractéristiques générales des résidus dattiers, noyaux d'olives et du marc de café, une analyse ultime et immédiate a été réalisée (voir Annexe A). Chacune de ces caractéristiques physico-chimiques est susceptible d'intervenir dans le comportement épuratoire des biochars issus de ces biomasses, qu'ils soient utilisés comme adsorbants ou comme catalyseurs. Dans le but d'approfondir la compréhension des phénomènes mis en jeu lors du traitement des volatils issus de la pyrolyse des PU en utilisant des biochars issus des résidus agroalimentaires, une caractérisation multi-échelle de ces résidus a été réalisée.

Les propriétés chimiques et physiques des résidus agroalimentaires utilisés dans cette étude sont indiquées dans les tableaux 2.1 et 2.2. La matière lignocellulosique est essentiellement constituée de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O), d'azote (N) et en moindres

proportions de soufre (S) et de faibles teneurs de matières minérales (Ca, Mg, K, P, Na, Si...). Elle est formée en proportions différentes de trois composés : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Les microfibrilles de cellulose, incorporées dans une matrice complexe d'hémicellulose, de pectine et de protéines forment le squelette externe de la cellule végétale [244]. La lignine est considérée comme le ciment de la paroi végétale. Elle est liée aux hémicelluloses par des liaisons covalentes. La composition lignocellulosique a été déterminée par l'ATG selon un chauffage dans une atmosphère inerte et une vitesse de chauffe de 5 °C/min [245]. La teneur en cellulose, hémicellulose et lignine des biomasses étudiées est légèrement différente de celles rapportées par d'autres études. Ce comportement peut être lié à la structure, à la composition générique des lignocelluloses et à la diversité des sols.

Les résultats de la caractérisation physico-chimiques des résidus utilisés (voir tableau 2.1) montrent que les noyaux des dattes, les noyaux d'olives et le marc de café contiennent plus de carbone et moins d'oxygène (d'où un O/C ~ 0,8-0,9) que les copeaux de bois, et les noyaux des dattes étudiés par Nasser et al. [246] (O/C~1-1,1). Ce faible rapport signifie que les résidus utilisés contiennent plus de lignine [247]. Ces biomasses peuvent être également exploitées comme un support de catalyseur. En effet, Prati et al. [28] ont utilisé des charbons actifs produits à partir de trois types de bois différents pour la préparation de catalyseurs au platine supportés, tandis que Liew et al. [248] ont étudié l'imprégnation du nickel sur le charbon actif à base de la coque des graines des palmiers. Par ailleurs, l'analyse ultime montre que le marc de café étudié dans ce travail et celui évoqué par Feroso et Mašek [249] contiennent plus d'azote (~ 2,3% m) que les autres biomasses lignocellulosiques (0,1-0,9% m) [246], [250], [251]. L'explication possible de ce phénomène est que la teneur en protéines est plus importante dans ce résidu. En plus, on constate que le pourcentage en matière volatile est important pour, les quatre résidus agricoles étudiés (~ 76,9 à 77,9% m) ce qui confirme qu'elles sont favorables au processus thermochimique par pyrolyse. En effet, plus la matière volatile est élevée, meilleure est la conversion et plus appropriée sera la production de biohuile [252]. Une faible teneur en cendres est obtenue pour les résidus étudiés en la comparant par rapport à celles de bagasse de canne à sucre et du charbon de lignite (9,1 et 19,8% m respectivement) ce qui peut diminuer les coûts de traitement, et augmenter la conversion d'énergie. On outre, on remarque une bonne concordance entre les résultats obtenus et la littérature concernant le pouvoir calorifique qui varie entre 18,9 MJ/kg à 21,5 MJ/kg pour les divers résidus testés.

Pour synthétiser les observations ci-dessus, on peut conclure que, les résidus de dattes, les noyaux d'olives et le marc du café peuvent être d'excellents candidats pour en tirer des sources d'énergie alternatives [253].

Tableau 2.1 : Caractérisation physico-chimiques des biomasses.

Biomasse	Analyse des fibres (%)			Analyse élémentaire (% m)					Analyse immédiate (% m)			Pouvoir calorifique (MJ/kg)	Réf
	Celluloses	Hémicelluloses	Lignine	C	H	N	S	O*	<sup>bs</sup> taux des Volatils	Carbone Fixe	Cendres		
Bâtons des dattes	40,1	30,5	20,3	46,5	5,8	0,7	<0,06	43,6	77,7	18,9	3,4	18,9	Ce travail
Bâtons des dattes	43,1	27,9	29,5	44,5	6,0	0,3	-	47,4	85,3	12,9	1,8	-	[246]
Noyaux de dattes	22,5	48,2	25,7	47,9	6,6	0,9	<0,06	43,4	77,6	21,2	1,2	19,9	Ce travail
Noyaux de dattes	32,8	30,2	37,1	47,1	6,6	0,9	-	44	83,3	14,9	1,4	-	[246]
Noyaux d'olives	42,3	33,2	20,4	51,3	6,2	0,7	<0,06	41,6	76,9	22,9	0,2	21,5	Ce travail
Noyaux d'olives	53,5	22,3	22,5	49,5	6,4	0,2	-	43,3	89,3	10,0	0,6	21,1	[250]
Marc de café	32,0	35,0	25,0	50,4	6,9	2,4	<0,06	38,5	77,9	20,3	1,8	21,4	Ce travail
Marc de café	10,6	36,6	40,6	53,9	7,1	2,3	-	35,8	76,4	22,7	0,9	23,4	[249]
Copeaux de bois	31,8	31,8	19,0	46,4	5,9	0,1	-	47,3	82,3	10,2	0,3	20,3	[251]
La bagasse de canne à sucre	50,5	24,5	23,5	44,3	5,7	0,3	-	40,6	71,9	10,6	9,1	18,2	[254], [255]
Bambou	45,1	25,6	22,5	45,1	4,6	0,3	0,2	37,5	73,1	14,4	2,1	17,6	[256]
Charbon	-	-	-	44,6	4,7	0,6	0,6	49,5	41,2	26,1	19,8	16,2	[239]

\*Obtenu par la différence, <sup>bs</sup> base sèche.

L'analyse minérale nous renseigne que les minéraux de base de la biomasse sont le Si, les Ca, le K et le Mg, avec de plus petites quantités de S, P, Fe et Cu. La présence des minéraux inorganiques, en particulier les métaux alcalins<sup>6</sup> (K, Na, etc.) et alcalino-terreux<sup>7</sup> (Mg, Ca, etc.), jouent un rôle catalytique lors des réactions de pyrolyse de la biomasse. Les métaux alcalins K et Na sont les plus actifs même si les alcalino-terreux (comme le Ca) présentent aussi une activité significative. Par exemple, la présence de potassium K dans la matière minérale de la biomasse favorise catalytiquement la formation de charbons et réduit le rendement en biohuile [257]. Au cours du traitement thermique, les espèces les plus volatils sont éliminées du solide vers la phase gazeuse. Enfin, des formes minérales cristallines peuvent être formées au cours du traitement thermique (comme des carbonates) [258]. La pyrolyse lente permet de limiter la volatilisation des espèces minérales. L'élimination des espèces minérales étant nettement moins prononcée que la volatilisation des hétéroatomes. La hausse de la température de pyrolyse entraîne donc une augmentation de la teneur en carbone et en cendres des biochars [69]. Il est intéressant de noter que dans notre cas, les noyaux des dattes, les noyaux d'olives et le marc du café contiennent des pourcentages élevés de potassium K, ce qui confirme leur adaptation pour la production des charbons. Il faut noter aussi que d'après l'analyse minérale des biomasses étudiées les quantités de métaux alcalins et de Cl (halogène) dans les résidus de dattes, les noyaux d'olives et le marc de café sont faibles (moins de 10% m). Cet aspect les places comme des bons précurseurs du combustible [259].

Tableau 2.2 : Composition minérale moyenne des résidus agroalimentaires Tunisiennes (% m).

	<b>K</b>	<b>Cl</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	<b>Si</b>
Bâtons des dattes	0,054	0,003	0,040	0,013	0,014	0,000	0,002	0,025
Noyaux des dattes	0,140	0,044	0,021	0,058	0,031	0,027	0,005	0,004
Noyaux d'olives	0,120	0,027	0,052	0,069	0,030	0,001	0,004	0,017
Marc du café	0,176	0,040	0,063	0,046	0,060	0,000	0,003	0,000

<sup>6</sup> Un métal alcalin est un élément chimique de la première colonne du tableau périodique, à l'exception de l'hydrogène.

<sup>7</sup> Les métaux alcalino-terreux (ou alcalinoterreux) sont les six éléments chimiques de la 2<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique.

## 2.2.2 Etude de la dégradation thermique des biomasses

Afin d'identifier l'effet de la vitesse de chauffe sur le mécanisme de la pyrolyse des résidus de dattes, des noyaux d'olives et du marc du café, une présentation des courbes (ATG/DTG) sous une atmosphère inerte à 700 °C à quatre vitesses de chauffage de 5, 10, 15 et 20 °C/min est présentée par la figure 2.2. On distingue sur les courbes DTG deux zones de dégradation. Ces zones sont discernées par deux pics qui sont plus clairs pour les résidus de dattes (voir figure 2.2.a et 2.2.b) et les noyaux d'olives (voir figure 2.2.c) ce qui explique que les volatils sont principalement libérés en deux étapes lors de la pyrolyse de différents résidus. En effet, ces deux pics sont attribués à la dégradation thermique de l'hémicellulose, qui se produit généralement entre 250 et 350 °C, suivie par celle de la cellulose qui se situe entre 325 et 400 °C. Quant à la lignine c'est le composant le plus stable puisqu'il se décompose à une température plus élevée comprise entre 300 et 550 °C [260]. Les données déjà publiées confirment les résultats présentés ci-dessus [260], [261]. En effet, la décomposition de l'hémicellulose se caractérise par un petit pic par rapport à celui de la cellulose alors que la décomposition de la lignine se fait sans un pic bien défini [261]. En ce qui concerne la phase d'élimination de l'humidité, elle est observée pour tous les résidus testés dès la première étape de l'analyse (<150 °C).

Selon la courbe DTG de branche de dattes, la dégradation thermique peut être divisée en deux étapes : la décomposition de l'hémicellulose qui se produit entre 220 et 300 °C et celle de la cellulose entre 300 et 380 °C. Au-dessus de 500 °C, la perte de masse de l'échantillon est minime, ce qui indique que le charbon s'est formé à peu près à cette température et que le processus est achevé. Le thermographe TG-DTG des branches de dattes est similaire à celui présenté par Hadoun et al. [262].

La décomposition thermique des noyaux de dattes présentée par la figure 2.2 b commence à environ 200 °C. La première étape de la pyrolyse (240-340 °C) peut être reconnue comme étant la décomposition de l'hémicellulose avec un taux maximal de 21 %/min à 304 °C. La deuxième décomposition s'étend entre 340 et 450 °C. Elle est accordée à la dégradation de cellulose et de la lignine avec un pic caractéristique de 4,97%/min à 395 °C. Ce phénomène est associé à la composante hémicellulose, qui présente un pic de décomposition important et même supérieur à celui de cellulose, peut s'expliquer par la teneur en matières extractibles des noyaux de dattes [261]. Ce résultat est approuvé par Fadhil et al. [263].

Concernant les noyaux d'olives, la première dégradation se situe entre 250 et 320 °C. Elle provient de la décomposition des substances principalement extractives, de l'hémicellulose, et

en partie de la décomposition de la lignine (20,4%) [264]. Le deuxième pic qui est entre 315 et 380 °C peut être attribué à la décomposition de la cellulose et de la lignine. Ces plages de température sont en bon accord avec les résultats trouvés par Martín -Lara et al. [265] pour le même résidu.

La perte de masse observée pour le marc de café (figure 2.2 d) se produit à une température comprise entre 250 et 500 °C. Les données TG montrent un pic important avec un appui correspondant respectivement à la décomposition de l'hémicellulose et de cellulose. On peut conclure que l'hémicellulose de cette biomasse est plus réactive que les deux autres polymères. Selon la Figure 2. 2, la vitesse de chauffage est un paramètre de grande portée car il affecte la conversion ainsi que la distribution des produits. L'augmentation de la température maximale de dégradation est proportionnelle à la vitesse de chauffe. Pour assurer un bon transfert de chaleur à l'intérieur de la charge utilisée, il est préférable d'utiliser une faible vitesse de chauffe. L'analyse thermogravimétrique de ces résidus a fait ressortir l'influence considérable de la vitesse de chauffage sur les mécanismes de pyrolyse et les rendements des produits obtenus. Par ailleurs, il a été démontré que pour une vitesse de chauffe réduite, un meilleur transfert de chaleur conduit à la volatilisation rapide de certains composés de biomasses.

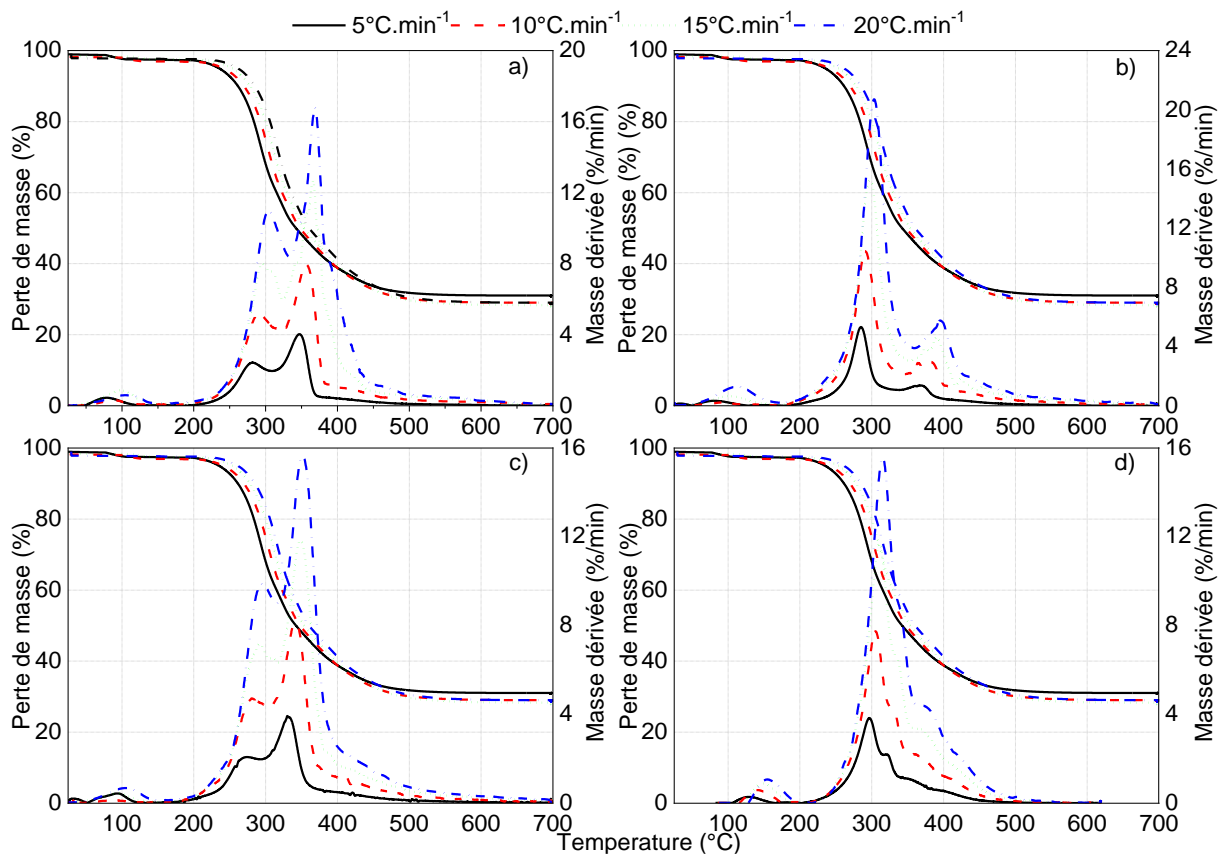


Figure 2.2 : Profil TG (a) bâtons des dattes (b) noyaux des dattes (c) noyaux d’olives et (d) marc de café.

## 2.2.3 Etude cinétique

### 2.2.3.1 Description de différentes méthodes isoconversionnelles (free-model)

La pyrolyse de la biomasse est un phénomène très complexe en raison de la complexité des processus déroulant lors de la dégradation thermique de la biomasse faisant intervenir plusieurs mécanismes chimiques. Certains auteurs envisagent la pyrolyse selon un mécanisme réactionnel à une étape qui suppose que les phénomènes de dévolatilisation se déroulent avec une seule réaction [266] :



Où les volatils signifient la somme des gaz et des liquides issus de la pyrolyse et k est défini comme étant la constante de vitesse de la réaction.

La modélisation de la pyrolyse de la biomasse repose exclusivement sur les données d’ATG et DTG, où les équations du modèle sont utilisées pour le dépouillement des pics dans les thermogrammes.



L'expression fondamentale de la décomposition d'un échantillon solide utilisée dans toutes les études cinétiques est décrite comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Eq 2. 1}$$

Avec  $f(\alpha)$  est une fonction de  $\alpha$  qui dépend du mécanisme réactionnel et  $\alpha$  est le taux de conversion défini par l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \quad \text{Eq 2. 2}$$

Où

- $w_0$  : la masse initiale de l'échantillon ;
- $w_f$  : la masse finale de l'échantillon ;
- $w_t$  : la masse de l'échantillon à un instant  $t$  d'analyse ATG ;

La loi d'Arrhenius est donnée par l'équation suivante :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq 2. 3}$$

Où  $A$  est le facteur de fréquence ( $s^{-1}$ ),  $E_a$  est l'énergie d'activation ( $kJ.mol^{-1}$ ),  $R$  est la constante universelle des gaz ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ) et  $T$  la température absolue (K).

En combinant Eq 2. 1 et Eq 2. 3, on obtient l'expression générale (Eq 2. 4) permettant le calcul des paramètres cinétiques :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq 2. 4}$$

Le taux de la chauffe s'exprime comme suit :

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq 2. 5}$$

L'introduction de taux de chauffe  $\beta$  dans l'équation (Eq 2. 4) conduit à une forme différentielle non isotherme du taux de conversion présenté par l'équation 2. 6 :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{f(\alpha)}{\beta} A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq 2. 6}$$

Le Tableau 2.3 résume les différentes méthodes utilisées pour la détermination des paramètres cinétiques.

Tableau 2.3 : Les méthodes isoconversionnelles utilisées pour la détermination des paramètres cinétiques.

Méthode	Equation	Constatations	Réf
Kissinger	$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m}$	La méthode Kissinger suppose que l'énergie d'activation ne varie pas en fonction du taux de conversion.	[267]
Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE_a}{g(\alpha)R}\right) - 5,33 - 1,052 \frac{E_a}{RT}$	La méthode de FWO nécessite la mesure des températures correspondant à des taux de conversion fixes à différentes vitesses de chauffage. L'énergie d'activation ( $E_a$ ) d'une réaction à l'état solide est ainsi déterminée sans connaissance préalable des mécanismes de réaction.	[268]
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{g(\alpha)E_a}\right) - \frac{E_a}{RT}$	La méthode KAS représente toutes les réactions chimiques et physiques qui se déroulent lors de la décomposition thermique.	[269]
Friedman	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT}$	La méthode de Friedman est caractérisée par des fonctions de conversion $f(\alpha)$ constantes, ce qui indique que la décomposition de la biomasse est indépendante de la variation de température et elle ne dépend que de taux de conversion.	[270]
Distributed activation energy model (DAEM)	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + 0,6075 - \frac{E_a}{RT}$	La méthode DAEM admet que diverses réactions parallèles irréversibles de premier ordre se produisent en même temps.	[271]

### 2.2.3.2 Calcul des paramètres cinétiques

L'énergie d'activation est définie comme étant le besoin d'énergie le plus bas qui doit être surmonté avant que les molécules puissent s'approcher suffisamment pour réagir et former des produits. À cet égard, une réaction avec une énergie d'activation élevée nécessite une température élevée ou un long temps de réaction.

La dégradation thermique des biomasses est un processus compliqué car elle implique différentes réactions chimiques complexes. Par conséquent, un seul modèle cinétique n'est pas assez bon pour une détermination précise des paramètres cinétiques [272]. Ainsi, les données thermiques ont été évaluées par plusieurs modèles cinétiques en se basant sur le principe de « Free-model ». Les méthodes isoconversionnelles, utilisées dans cette étude, ont été appliquées à différentes vitesses de chauffe (5, 10, 15 et 20 °C/min). Les  $E_a$  ont été calculés en utilisant quatre méthodes isoconversionnelles (KAS, FWO, DAEM et Friedman) à différents degrés de conversion  $\alpha$  pour la pyrolyse de résidus dattiers, noyaux d'olives et marc du café comme indiqué par les figures 2.3 au 2.6 et le tableau 2.4. Puisque la perte de masse initiale est attribuée

à la perte d'humidité, le taux de conversion choisi pour déterminer les paramètres cinétiques est de entre 20% et 80% [273], [274]. Au cours du processus de dégradation thermique, le changement de pente de courbe indique qu'une autre macromolécule commence sa décomposition [275].

En analysant les divers courbes enregistrées (figures 2.3 au 2.6) la distinction entre les différentes méthodes parait élucidée. On remarque une bonne concordance entre les 3 méthodes de KAS, FWO et DAEM, pour les différents résidus testés. Une différence des allures des courbes représentatives du modèle de Friedman est également constatée. En effet, les méthodes KAS, FWO et DAEM montrent des lignes droites tout au long de taux de conversion (de 20 à 80%), tandis que la méthode de Friedman a dévoilé une concavité entre les lignes et a prouvé qu'elle est plus sensible au changement que les méthodes intégrales de KAS, FWO et DAEM. D'où la méthode de Friedman se révéla être dépendante du taux de conversion [276]. En outre, le parallélisme trouvé entre les droites de régression ne peut être invétéré que par la détermination de l'énergie d'activation.

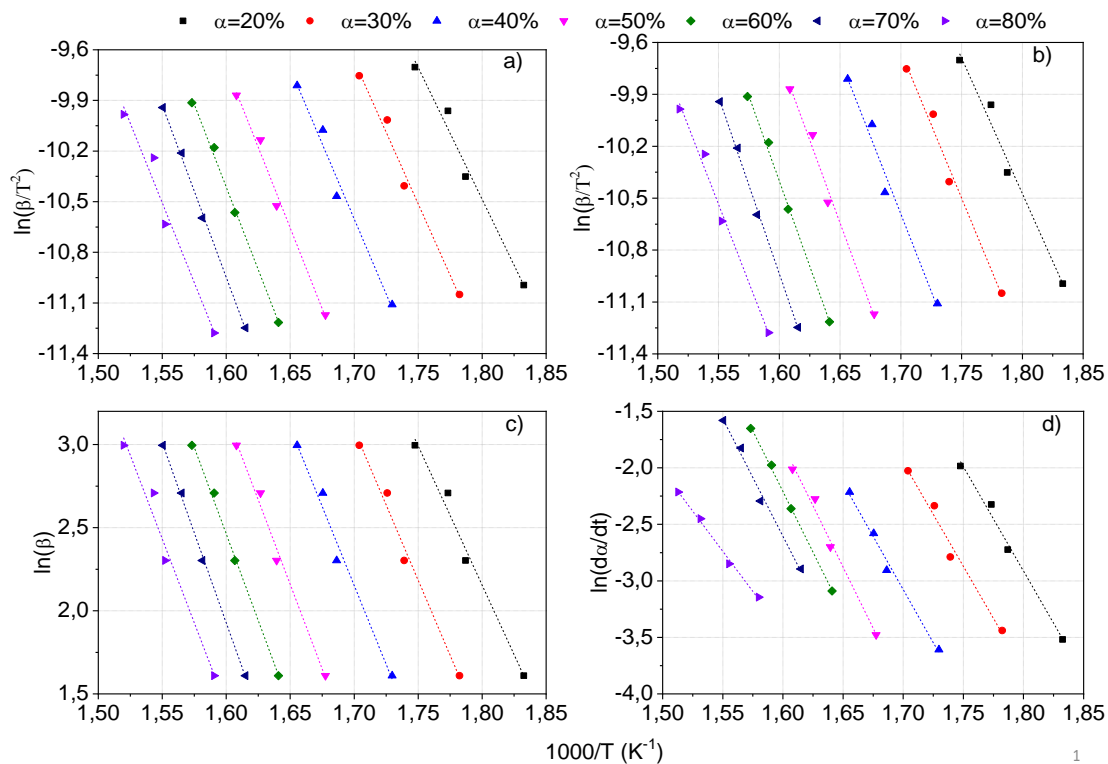


Figure 2.3 : Courbes isoconversionnelles de branches de dattes présentant les méthodes de (a) KAS (b) DAEM (c) FWO et (d) Friedman.

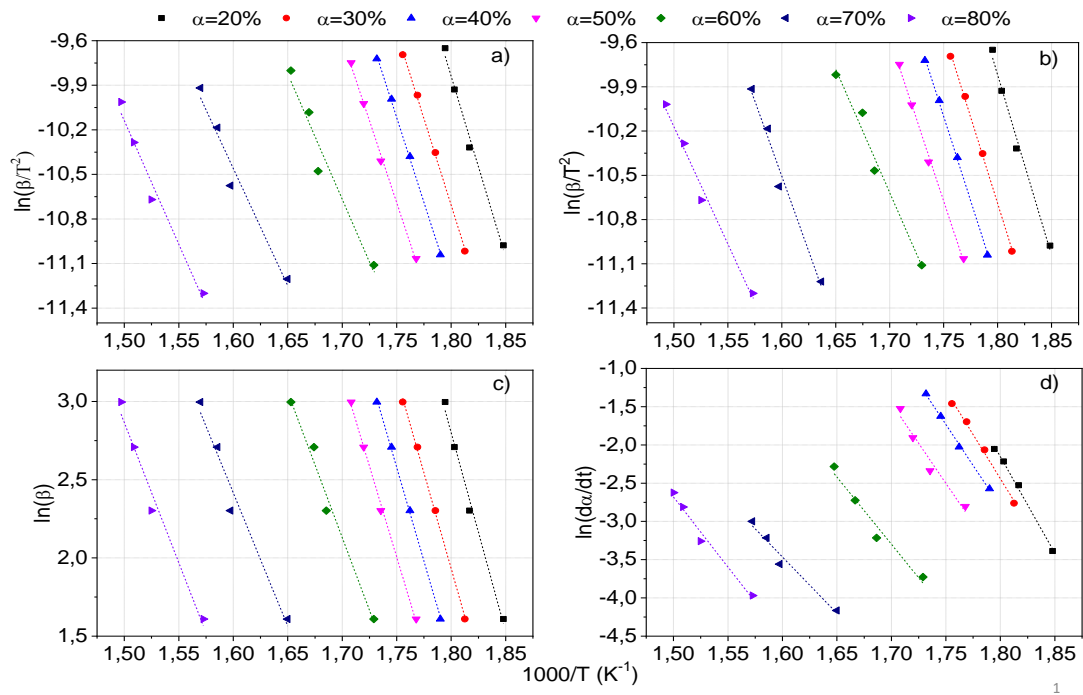


Figure 2.4: Courbes isoconversionnelles de noyaux de dattes présentant les méthodes de (a) KAS (b) DAEM (c) FWO et (d) Friedman.

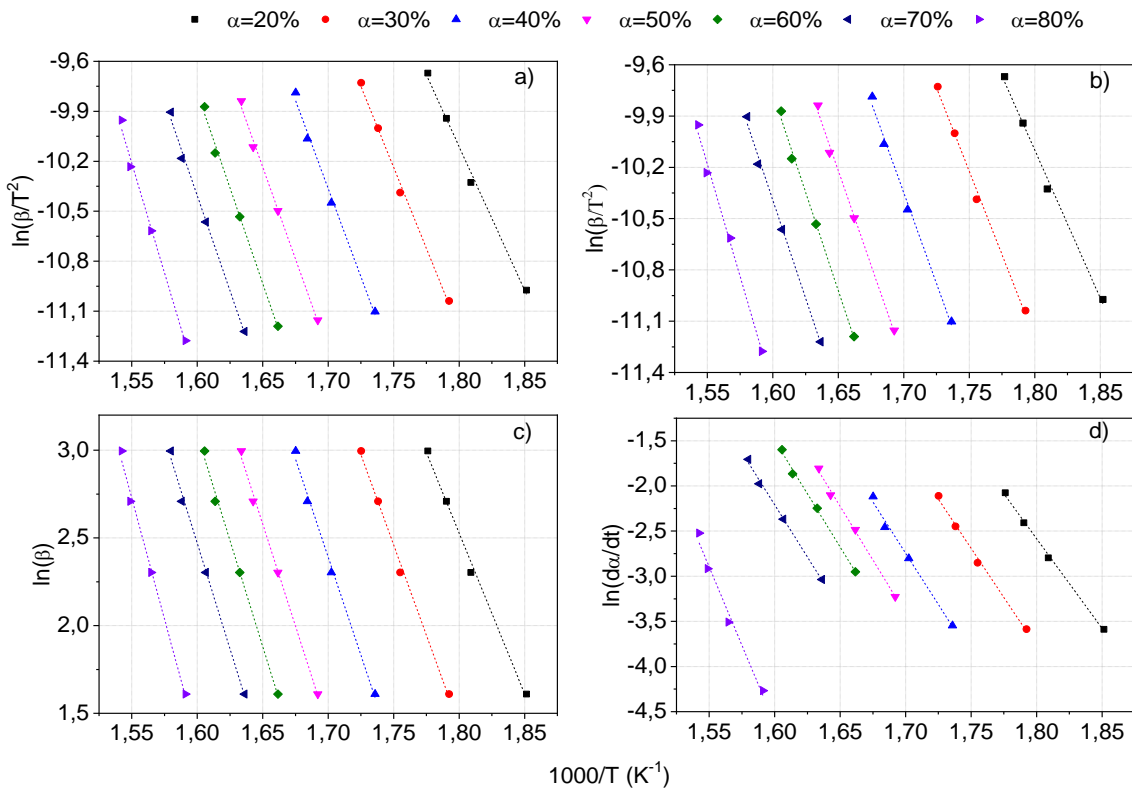


Figure 2.5: Courbes isoconversionnelles de noyaux d'olives présentant les méthodes de (a) KAS (b) DAEM (c) FWO et (d) Friedman.

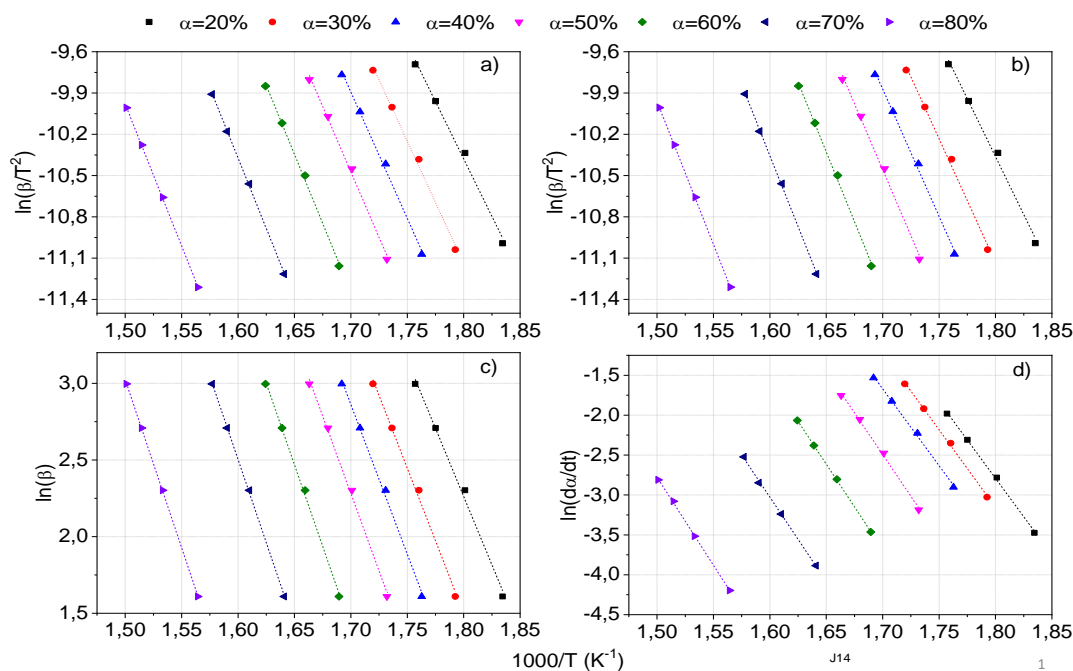


Figure 2.6: Courbes isoconversionnelles du marc du café présentant les méthodes de (a) KAS (b) DAEM (c) FWO et (d) Friedman.

La qualité des ajustements de régression linéaire obtenus à partir des méthodes isoconversionnelles a été déterminée par les coefficients de valeurs de détermination ( $R^2$ ) illustrés dans le tableau 2.4. Les valeurs de coefficient de détermination élevées ( $R^2 > 0,9000$ ) pour tous les  $\alpha$  démontrent le bon ajustement linéaire indiquant la précision des modèles utilisés [272]. La première observation du tableau fait ressortir qu'il y a une bonne similitude entre les différents modèles. Il en résulte que l'application des méthodes de FWO, KAS et DAEM donne des valeurs similaires de l'énergie d'activation en fonction du taux de conversion. En revanche, les valeurs d'énergies d'activation obtenues par la méthode de Friedman sont légèrement plus élevées (<11%) (voir le tableau 2.4). D'autres études [277] utilisant des modèles isoconversionnelles ont également trouvé des valeurs supérieures pour la méthode de Friedman. La différence des valeurs d'énergie d'activation entre les divers modèles peut être expliquée par le principe mathématique utilisé dans chaque méthode [278]. En ce qui concerne la valeur du coefficient de corrélation ( $R^2$ ), on remarque que l'utilisation de la méthode de Friedman conduit à des valeurs proches de 1. D'où, en raison de sa nature sensible, la méthode différentielle de Friedman est plus utile que les méthodes intégrales pour détecter les variations présentes dans le processus de dégradation. Dans ce respect, on peut déduire que les valeurs d' $E_a$  calculées avec la méthode de Friedman sont plus précises et plus proches de l'énergie d'activation réelle pendant le processus de pyrolyse.

D'un point de vue global, la fluctuation de l'énergie d'activation est observée dans tous les modèles. Ce comportement est dû à la complexité de la réaction de pyrolyse ainsi qu'aux pourcentages en composants lignocellulosiques présents dans ces résidus et aux interactions entre eux [247].

Avant de discuter la distribution de l'énergie d'activation en fonction du taux de conversion, il convient de noter que l'énergie d'activation représente le besoin d'énergie minimum pour un déclenchement d'une réaction, en d'autres termes, une valeur plus élevée d'énergie d'activation signifie une vitesse de réaction plus lente et plus de difficulté d'un démarrage de la réaction [279]. L'analyse des résultats des méthodes isoconversionnelles (KAS, FWO, DAEM et Friedman) pour les branches de dattes, noyaux d'olives et le marc de café montre que la valeur moyenne de l'énergie d'activation dans le premier stade de conversion ( $\alpha = 20\%$ ) (correspondant à la plage de température de 286 à 300 °C) est de 137 kJ/mol. Dans cette plage de température, commence la dépolymérisation des sous-composants de la biomasse, principalement l'hémicellulose, dont la dégradation nécessite une faible quantité d'énergie [280]. En effet, vu que l'hémicellulose est un mélange de divers monosaccharides polymérisés (xylose, mannose, glucose, galactose, arabinose, etc.) avec un degré de polymérisation inférieur, son stabilité thermique est inférieure à celle de la cellulose. Contrairement à cette observation, les noyaux de dattes présentent une  $E_a$  plus élevée (203 kJ/mol) à ce stade de conversion. Ce phénomène peut être expliquée par les limitations de diffusion des espèces gazeuses libérées, générées avant et pendant le craquage pyrolytique [281]. Dans la plage de conversion de 30 à 70% (équivalent à une température de 305 à 372 °C), l'énergie d'activation a augmenté de 137 kJ/mol à une valeur maximale de 192 kJ/mol pour les branches de dattes, noyaux d'olives et le marc de café. Cette augmentation (40%) est due au fait que dans cette plage de température commence la dégradation de la cellulose, qui a une structure plus complexe et par conséquent, nécessite plus d'énergie pour sa dégradation. Par contre une diminution de l' $E_a$  de 203 à 131 kJ/mol est observée pour les noyaux de dattes au niveau de cette plage de conversion  $\alpha$ . Ceci peut être expliqué par son pourcentage le moins élevé en cellulose (22,5%) par rapport aux autres biomasses. Les valeurs élevées de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) pour ce résidu à faible taux de conversion indiquent que la lignine est plus stable que les hémicelluloses et la cellulose à basse température [282]. Dans la plage de conversion de 70 à 80% (372 à 400 °C), l'énergie d'activation varient entre 120 et 289 kJ/mol. Ceci est associé à la décomposition de la cellulose et à la première étape de la dissociation de la lignine. La lignine est un substrat amorphe, qui existe dans le minuscule espace entre les microfibrilles de cellulose, et liée de manière covalente

à l'hémicellulose et réticulée au polysaccharide. Elle est principalement composée de trois types de benzène-propane, qui sont fortement réticulés et lui confère la stabilité thermique la plus élevée.

Dans des plage de températures élevées, les fortes réticulations du réseau tridimensionnel du lignine se sont cassées, ce qui a nécessité la plus grande énergie. Ainsi un coke à faible activité de réaction peut se former dans cette zone, ce qui peut conduire également à une augmentation rapide de l'énergie d'activation (cas de noyaux d'olives et de noyaux de dattes) [279]. Pour une conversion supérieure à 80% ( $T > 400$  °C), la dégradation est supposée presque complète ce qui correspond à la décomposition de la lignine résiduelle et à la formation de biochar [280]. La variation de l'énergie d'activation avec le taux de conversion suggère l'existence d'un mécanisme complexe de décomposition thermique [283].

Tableau 2.4 : Résultats des énergies d'activation avec les valeurs de  $R^2$  des modèles KAS, FWO, DAEM et Friedman ( $E_a$ , kJ/mol).

Taux de conversion $\alpha$ (%)	Branches de dattes		Noyaux de dattes		Noyaux d'olives		Marc du café	
	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
<b>KAS</b>								
20	130	0,9813	203	0,9908	143	0,9947	139	0,9934
30	141	0,9850	194	0,9984	162	0,9959	148	0,9953
40	148	0,9784	189	0,9990	176	0,9945	153	0,9967
50	159	0,9883	184	0,9975	183	0,9966	158	0,9962
60	163	0,9965	139	0,9538	191	0,9955	167	0,9979
70	170	0,9983	131	0,9648	190	0,9961	170	0,9995
80	157	0,9696	138	0,9767	219	0,9935	171	0,9999
<b>FWO</b>								
20	129	0,9837	197	0,9916	142	0,9953	138	0,9942
30	140	0,9868	189	0,9986	159	0,9963	147	0,9959
40	147	0,9809	185	0,9991	173	0,9950	151	0,9971
50	157	0,9896	180	0,9977	180	0,9969	156	0,9967
60	161	0,9969	144	0,9820	187	0,9959	164	0,9982
70	168	0,9985	132	0,9695	186	0,9965	168	0,9996
80	156	0,9733	139	0,9798	213	0,9941	170	0,9993
<b>DAEM</b>								
20	130	0,9809	203	0,9904	144	0,9945	140	0,9935
30	141	0,9846	195	0,9985	162	0,9958	149	0,9954
40	149	0,9777	190	0,9990	177	0,9943	154	0,9970
50	159	0,9879	184	0,9972	184	0,9965	159	0,9964
60	163	0,9965	170	0,9761	192	0,9955	169	0,9980
70	170	0,9982	132	0,9785	190	0,9961	171	0,9995
80	151	0,9893	139	0,9866	218	0,9929	173	0,9999
<b>Friedman</b>								
20	153	0,9897	210	0,9955	165	0,9977	160	0,9987
30	154	0,9799	192	0,9940	181	0,9956	161	0,9985
40	156	0,9903	178	0,9981	189	0,9916	160	0,9978
50	180	0,9883	174	0,9596	197	0,9966	174	0,9972
60	179	0,9989	146	0,9660	196	0,9968	178	0,9999
70	173	0,9905	122	0,9704	192	0,9969	176	0,9990
80	120	0,9956	152	0,9807	289	0,9839	183	0,9995

De plus, la méthode Kissinger a été également appliquée dans cette étude pour estimer le facteur de fréquence  $A$  (voir figure 2.7). Cette méthode utilise la température maximale  $T_m$  de pic DTG pour calculer l'énergie d'activation globale de procédé de pyrolyse à différentes vitesses de chauffage. La méthode de Kissinger produit des valeurs moyennes et uniques de  $A$  et  $E_a$  par rapport au processus de dégradation thermique qui en réalité varie avec le taux de conversion  $\alpha$ . Par conséquent, les résultats obtenus avec la méthode Kissinger doivent être examinés attentivement [284].



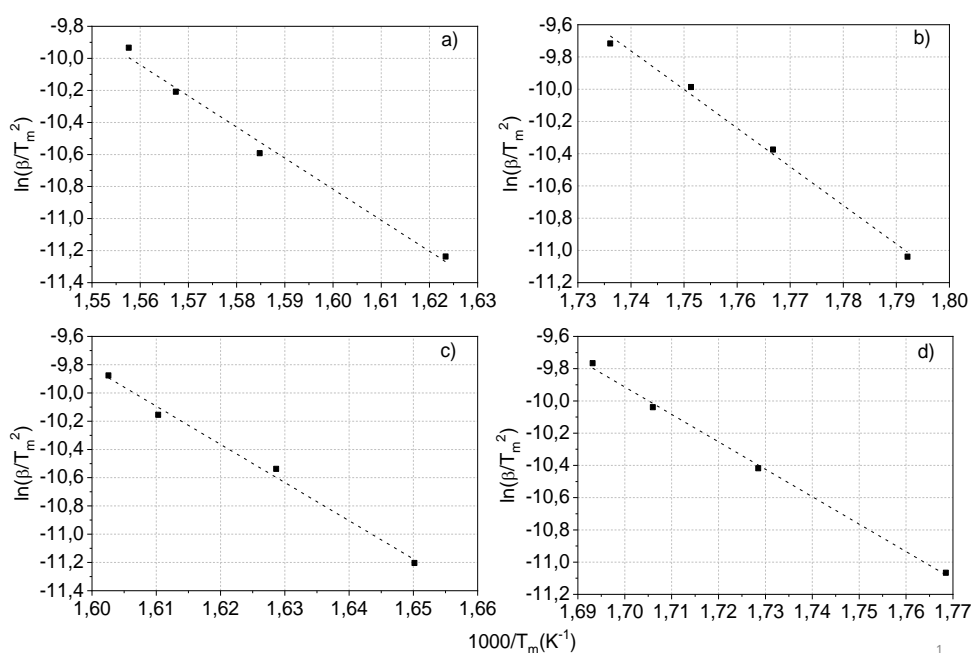


Figure 2.7: Tracés de Kissinger de divers résidus : (a) branches de dattes (b) noyaux de dattes (c) noyaux d'olives et (d) marc de café.

Les valeurs de  $E_a$  et de facteur pré-exponentiel  $A$  estimées à partir de cette méthode sont présentés dans le tableau 2.5. Les résultats de l'analyse cinétique montrent une tendance commune à la hausse pour l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. Pour le cas de marc de café, un facteur de fréquence  $A$  inférieur à  $10^9 \text{ s}^{-1}$  indique, dans la plupart des cas, des réactions de surface, mais si les réactions ne dépendent pas de la surface, le faible  $A$  peut indiquer un complexe jonctionnel fermé [261]. En outre, lorsque  $A$  est compris entre  $10^{10}$  et  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ , cela signifie que la décomposition de la cellulose est dominante (cas de branches de dattes). Enfin un facteur de fréquence  $A$  supérieur à  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  implique qu'une forte collision de molécules est nécessaire pour déclencher le processus de dégradation thermique et donc une énergie d'activation élevée est indispensable pour la pyrolyse de la biomasse (cas des noyaux d'olives et de dattes) [241].

Tableau 2.5 : Résultats des énergies d'activation avec les facteurs pré-exponentiels ( $A$ ) par la méthode de Kissinger.

Biomasse	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$A$ (s <sup>-1</sup> )
Branches de dattes	161	$1,15 \times 10^{10}$
Noyaux de dattes	198	$1,73 \times 10^{15}$
Noyaux d'olives	225	$8,82 \times 10^{15}$
Marc de café	142	$3,10 \times 10^8$

Par définition  $E_a$  décrit les barrières énergétiques des réactions chimiques et joue un rôle important dans l'analyse cinétique. En d'autres termes,  $E_a$  indique l'énergie critique nécessaire pour déclencher une réaction et détermine la réactivité<sup>8</sup> et la sensibilité d'une vitesse de réaction. L'objectif de l'ATG est de déterminer les paramètres cinétiques globaux de processus de pyrolyse de la biomasse (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel), qui, en combinaison avec d'autres techniques de mesure analytique, aident à clarifier le processus de décomposition thermique et à comprendre la formation des produits à partir de la réaction de pyrolyse. Dans cette étude les  $E_a$  obtenues, comme première conjecture, ont été utilisées pour exprimer la cinétique à chaque niveau de conversion. Les méthodes isoconversionnelles permettent d'estimer l'énergie d'activation en fonction de la conversion sur le modèle de réaction et permettent de détecter une cinétique en plusieurs étapes comme une dépendance de l'énergie d'activation du taux de conversion contrairement à la méthode de Kissinger qui produit une valeur unique de l' $E_a$  pour l'ensemble du processus et par la suite la complexité du processus peut ne pas être révélée.

Les résultats ont montré que la décomposition des résidus testés s'est produite en trois étapes principales telles que la libération d'humidité, la dégradation de la cellulose et de l'hémicellulose, la décomposition de la lignine et la formation de biochar [285].

#### **2.2.4 Synthèse des résultats et positionnement par rapport à la littérature**

Des observations multiples sont faites lors de la détermination de l'énergie d'activation des résidus testés moyennant différentes méthodes. En effet, en comparant les résultats de la présente étude et ceux déjà publiés [286], [247], [239], [287], [273], [265] on remarque une bonne similitude en terme de l'évolution de l'énergie d'activation durant la dégradation des biomasses. En revanche, ces études ont soulevé également une différence au niveau des valeurs cinétiques dans les diverses biomasses présentées ce qui peut se référer essentiellement à un écart entre les températures de dégradation de ces résidus ainsi que leurs inégalités en termes de pourcentage de cellulose, hémicelluloses et lignine. Au regard des résultats de l'étude cinétiques on peut conclure qu'il y a une bonne concordance entre les méthodes de KAS, FWO et DAEM avec une légère différence observée avec la méthode de Friedman. Comme déjà expliqué dans le paragraphe 2.2.3.2, ce comportement est associé au principe mathématique

---

<sup>8</sup> En chimie, la réactivité est la capacité de réaction d'une molécule ou d'un corps chimique et sa tendance à subir une transformation chimique sous l'effet de divers facteurs comme la chaleur ou le contact avec une autre substance.

utilisé dans chaque méthode. D'où, en raison de sa nature sensible, la méthode différentielle de Friedman est plus utile que les méthodes intégrales (KAS, FWO, DAEM) pour détecter les variations présentes dans le processus de dégradation thermique.

Tableau 2.6 : Comparaison des énergies d'activation obtenues pour différents types de biomasses.

Biomasse	Vitesse de chauffe (°C/min)	E <sub>a</sub> Moyenne (kJ.mol <sup>-1</sup> )					Réf
		Kissinger	KAS	FWO	DAEM	Friedman	
Branches de dattes	5-10-15-20	161	152	151	152	159	Ce travail
Noyaux de dattes		198	168	166	173	168	
Noyaux d'olives		225	181	177	181	201	
Marc du café		142	158	156	159	170	
La sciure de sapin	5-10-15-20-25	-	172	179	207	168	[286]
La sciure de bois			148	156	172	182	
La noix d'arec			171	179	160	185	
Ricin	5-10-15-20-30-40	-	166	167	-	-	[247]
Grignons d'olive	5-10-20	-	195	195	-	193	[265]
Prosopis juliflora	2-5-10-15-20-25	165	204	203	-	219	[287]
Résidus des herbes	5-10-20-30	-	-	117	-	-	[273]
Charbon de lignite	1-6-9-12-15-18	281	282	275	-	283	[239]

### 2.2.5 Validation de modèle

L'utilisation de la plupart des méthodes isoconversionnelles peut conduire seulement à la détermination des énergies d'activation. Il faut noter donc qu'il est impossible de reproduire les données cinétiques avec uniquement des énergies d'activation. En revanche, en utilisant la méthode isoconversionnelle de Friedman on peut reconstruire le processus cinétique avec les valeurs de E<sub>α</sub> et ln [A<sub>α</sub>f(α)].

En se basant sur l'Eq 2. 6, l'équation de reconstruction de processus cinétique (DTG) peut être obtenue :

$$\frac{dT}{d\alpha} = \beta e^{\frac{E_{\alpha}}{RT} - \ln[A_{\alpha}f(\alpha)]} \quad \text{Eq 2. 7}$$

La résolution de l'équation ci-dessus (Eq 2. 7) peut se faire grâce à l'utilisation de la méthode de Runge-Kutta classique du quatrième ordre pour les différentes valeurs de  $E_a$  et  $\ln [A_a f(\alpha)]$  obtenues par la méthode de Friedman [236].

Le tableau 2.7 montre les valeurs moyennes et maximales de l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux issus de la simulation des biomasses testées à différentes vitesses de chauffe. Il est intéressant de noter que le pourcentage moyen de l'erreur ne dépasse pas 5%. Par conséquent, on peut déduire que les résultats des énergies d'activation calculées sont acceptables. En revanche, en augmentant la vitesse de chauffe, le pourcentage d'erreur augmente également. Ainsi, le calcul des paramètres cinétiques à travers le « free-model » est plus fiable à des faibles vitesses de chauffe.

Tableau 2.7 : Les valeurs maximales et moyennes de l'erreur en fonction de la vitesse de chauffe.

Vitesse de chauffe (°C/min)	Calcul de l'écart (%)							
	Branches de dattes		Noyaux de dattes		Noyaux d'olives		Marc du café	
	Valeur moyenne de l'écart	Ecart maximal	Valeur moyenne de l'écart	Ecart maximal	Valeur moyenne de l'écart	Ecart maximal	Valeur moyenne de l'écart	Ecart maximal
5	0,32	0,50	0,60	1,50	0,71	0,95	0,96	2,55
10	1,10	1,90	1,95	4,20	1,85	2,50	1,20	3,50
15	1,95	3,34	2,02	5,35	2,70	6,80	3,50	4,12
20	2,40	5,63	3,16	6,57	3,81	7,91	4,20	6,62

Si on compare les résultats expérimentaux avec ceux issus de la simulation pour une vitesse de chauffe de 10 °C/min (figure 2.8), on peut affirmer que l'allure générale des profils sont presque similaires pour les quatre résidus.

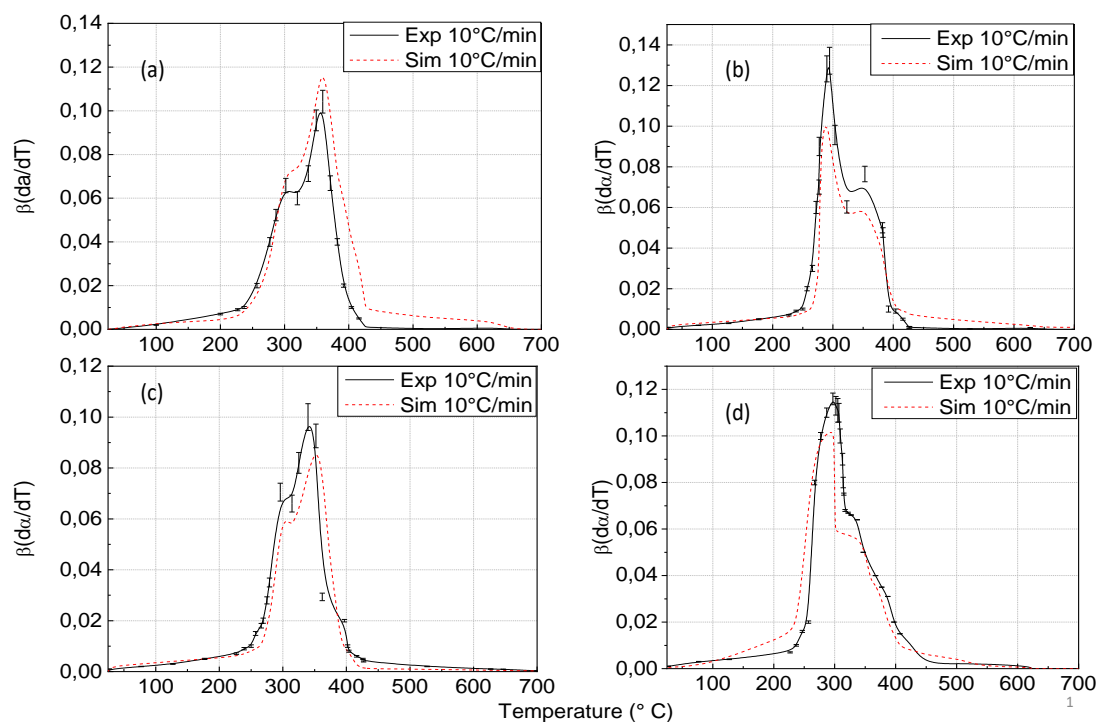


Figure 2.8: Comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques pour différents résidus : (a) branches de dattes (b) noyaux de dattes (c) noyaux d'olives et (d) le marc de café à 10 °C/min.

## 2.3 Première sélection de biomasses candidates au traitement des volatils post-pyrolyse des pneus usagés

Diverses méthodes et hypothèses sous-jacentes utilisées pour le traitement des données ATG ont fait l'objet d'une analyse approfondie. Afin d'élaborer des recommandations et des lignes directrices spécifiques pour le traitement des données ATG de biomasse, quatre type de résidus agroalimentaires ont été testés dans ce travail. Les données ATG de ces biomasses ont été traitées à l'aide des méthodes isoconversionnelles « free-model ». Les résultats obtenus à partir de ces méthodes ont fourni des informations utiles sur la distribution de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) et le facteur pré-exponentiel ( $A$ ).

La figure 2.9 récapitule la démarche adoptée pour la détermination des paramètres cinétiques issus de l'analyse thermogravimétrique de divers résidus testés dans la première section de ce chapitre ainsi que le choix des biomasses candidates pour le traitement des volatils issus de la pyrolyse des PU par craquage et désulfuration. En se basant sur l'évolution de l'énergie d'activation des résidus testés (branches de dattes, noyaux de dattes, noyaux d'olives et marc de café) en fonction de taux de conversion  $\alpha$ , deux biomasses, dont les comportements

cinétiques lors de la dégradation thermique sont différents, ont été choisies pour le reste de ce travail : les noyaux de dattes et le marc du café.

D'ailleurs, l'utilisation des noyaux de dattes comme précurseur pour la production de biochar ou de charbon actif a été étudiée dans la littérature [288], [289]. Par contre très peu de travaux [290], [291], [292] ont testé les capacités du charbon actif issu de ce résidu pour l'élimination des composés soufrés aromatiques. Un aspect d'originalité est donné par l'évaluation des performances de biochar issu des noyaux de dattes pour améliorer la fraction volatil issue de la pyrolyse des pneus usagés par craquage et désulfuration (élimination de thiophène).

Concernant le marc de café, notre choix s'est porté sur la base de diverses raisons à savoir :

- Sa production abondante par l'industrie de café; le taux de production atteint 748 000 tonnes par an [293] ;
- Son comportement cinétique stable selon la méthode de Friedman et sa plus faible énergie d'activation  $E_a$  par rapport aux autres résidus testés dans cette étude ;
- L'efficacité de charbon actif préparé à partir de marc de café (CA-MC) dans l'élimination de  $H_2S$ . En effet, une étude [216] a révélé que les groupes fonctionnels azotés présents sur la surface de charbon actif issu du marc de café ont un important rôle catalytique dans l'oxydation du sulfure d'hydrogène.

Nous soulignons ici l'absence de toute référence traitant le pouvoir éliminatoire de CA-MC envers des composés soufrés hétérocycliques tel que le thiophène, ce qui constitue l'originalité de ce travail et motive notre démarche à examiner les capacités désulfurantes de biochar et de charbon actif issus de marc de café pour l'amélioration de la fraction volatile issue de la pyrolyse des PU. Dans cette optique, la prochaine section de ce chapitre mettra l'accent sur l'étude préliminaire des capacités désulfurantes de CA-MC envers l'élimination de thiophène choisi auparavant comme un composé modèle des composés soufrés hétérocycliques présents dans les volatils issus de la pyrolyse des PU. Pour ce faire, une étude de l'optimisation de la production de charbon actif à base de marc de café par la méthode des plans d'expériences et plus précisément la Méthodologie de Surface de Réponse (MSR) a été développée. Par la suite, les capacités de charbon actif préparé (CA-MC) envers l'élimination de thiophène en phase gaz ont été aussi examinées.

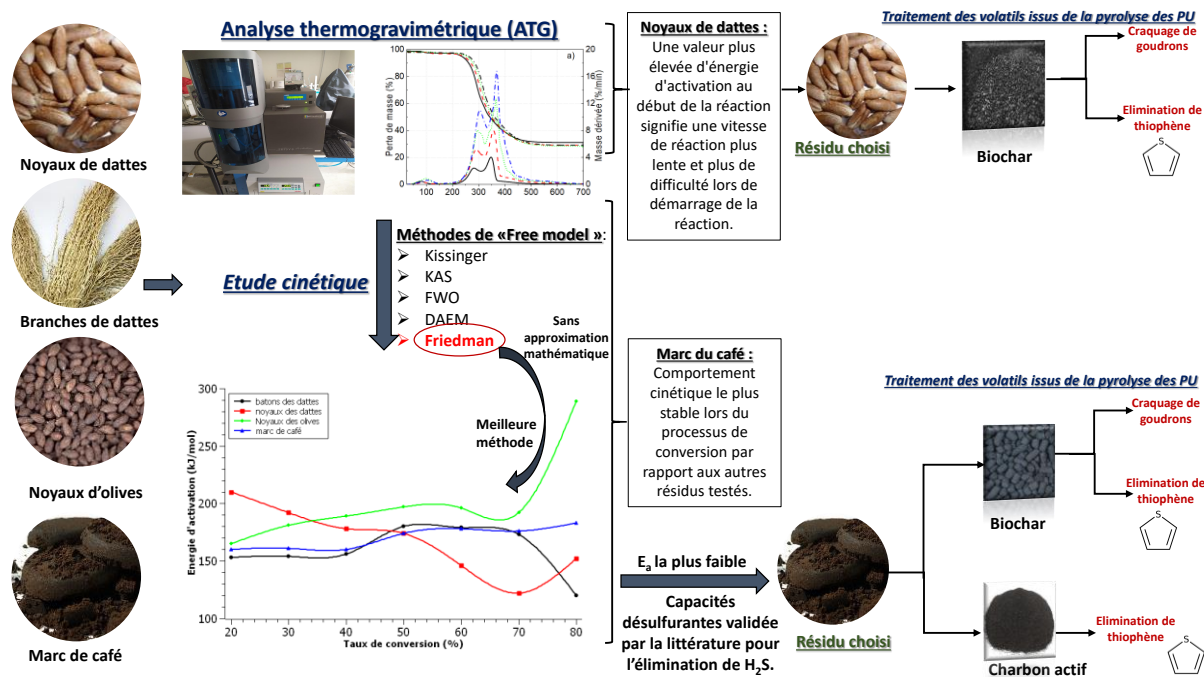


Figure 2.9 : Schéma récapitulatif des critères de choix des biomasses candidates au traitement des volatils post-pyrolyse des PU.

## 2.4 Plans d'expériences

### 2.4.1 Généralités

Les plans d'expériences sont utilisés dans le but d'aider l'expérimentateur à structurer sa recherche de manière différente, valider ses propres hypothèses, mieux comprendre les phénomènes étudiés et à solutionner les problèmes. L'expérimentation doit être optimisée car l'objectif est d'obtenir des informations de plus fiables possibles en un minimum d'essais. L'enjeu est d'exploiter cette technique reconnue dans le milieu industriel pour l'organisation et l'optimisation des essais accompagnant une recherche scientifique où on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt  $y$  et des variables  $x_i$ . D'où une modélisation des conditions optimales d'un problème par la mise au point d'une stratégie méthodologique ou on peut établir un modèle mathématique permettant de répondre à une minimisation du nombre nécessaire d'expériences qui permet un gain en temps et en coût financier. Si l'expérimentation est aussi ancienne que la science, la planification expérimentale, destinée à optimiser le processus d'obtention des données, ne date cependant que du XX<sup>e</sup> siècle, avec les travaux de Fisher pour l'agronomie [294].

Dans le cadre de cette approche, notre étude vise à expérimenter la production d'un charbon actif capable d'éliminer le thiophène par la valorisation de la biomasse de marc de café.

## 2.4.2 Types des plans d'expériences

Les plans d'expériences ont pour but d'apporter le maximum d'informations avec un minimum d'expériences. La méthodologie des plans d'expériences consiste à fabriquer un « modèle empirique ». Il existe différents types de modèles expérimentaux à l'instar du plans factoriels, surfaces de réponse, plan de mélange et plan combinés. Les plans factoriels et les surfaces de réponses sont utiles pour des études avec facteurs indépendants. Les plans de mélange sont très utilisés pour l'étude de formulations. Les plans combinés sont des plans combinant des facteurs de procédé et des fractions de composants de mélange [295].

## 2.4.3 Choix de plan d'expériences

Parmi ces différents plans, les surfaces de réponses (MSR) présentent un intérêt tout particulier, car elles permettent l'étude de l'effet des facteurs sur les réponses, et permettent également la prédiction et l'optimisation de réponses [296]. Cette approche combine des techniques statistiques et mathématiques pour développer, améliorer et optimiser le processus de production [297]. La MSR développe une équation polynomiale basée sur des données expérimentales. L'objectif de cette méthode est de faciliter les prévisions statistiques. Dans ce travail ce plan sera abordé. Plusieurs types de surfaces de réponses sont disponibles tel que :

- Les plans composites centrés ;
- Les plans de Box-Behnken ;
- Les plans D-optimaux.

Pour construire un plan d'expérience approprié, on a utilisé le plan Box-Behnken. En effet, les plans de Box-Behnken permettent l'étude d'une réponse selon un modèle quadratique en fonction de facteurs tous continus. Ils ne nécessitent que 3 niveaux et peuvent être partagés en blocs. Ils ne permettent cependant pas la réalisation d'expériences dans les coins du domaine cubique [297]. Avec tous les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité de modèle mathématique et le calcul des coefficients on a utilisé le logiciel EXPERT DESIGN 11.0.1.0 (Stat-Ease, Minneapolis, USA).

## 2.4.4 Modélisation mathématique

La méthodologie de plan d'expériences permet à la fois une meilleure compréhension de la manière dont les variables testées affectent les résultats et la détermination des relations entre les variables. Le but est d'obtenir une relation mathématique  $y = f(x_i)$  entre la réponse de



système et les facteurs  $x_i$ . L'intérêt de modéliser la réponse est de prédire l'ensemble des réponses du domaine d'étude, sans réaliser toutes les expériences requises.

Dans notre cas, le modèle mathématique est un modèle polynomial du deuxième ordre, qui prend en compte les effets principaux  $\beta_i$  et les interactions  $\beta_{ii}$  et  $\beta_{ij}$ .

L'équation  $y = f(x_i)$  est présentée comme suit [298] :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad \text{Eq 2. 8}$$

Où  $\beta_0$  est la réponse au centre du domaine.  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  et  $\beta_{ij}$  sont respectivement les coefficients linéaire, quadratique et d'interaction. Alors que  $x_i$ ,  $x_j$  sont les variables codées.

L'EXPERT DESIGN 11.0.1.0 est un logiciel qui sert à calculer les effets pour tous les termes du modèle, et recense des paramètres statistiques tels que les F-values, l'inadéquation de l'ajustement, et les valeurs des  $R^2$ , afin de comparer les modèles. Si un modèle est identifié comme statistiquement significatif (valeur de  $p < 0,0001$ ), le logiciel le choisit comme un modèle par défaut.

## 2.4.5 Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA) permet d'obtenir :

- les coefficients imposés dans le modèle raffiné et ceux enlevés ;
- l'équation finale de modèle en termes de paramètres physiques et de variables codées. ;
- le diagnostic de l'impact de chaque expérience par rapport au modèle raffiné.

L'analyse de la variance permet de comparer l'erreur résiduelle et l'erreur pure afin de déterminer l'adéquation du modèle postulé. L'analyse des résultats fournie par le logiciel EXPERT DESIGN indique deux coefficients : le coefficient de corrélation ajusté ( $R^2_{\text{adj}}$ ), et le coefficient de corrélation prédictif ( $R^2_{\text{pred}}$ ). Pour que la modélisation soit valide, et pour s'assurer ainsi du pouvoir descriptif du modèle, il faut avoir un  $R^2_{\text{adj}} > 0,85$ , et  $R^2_{\text{adj}} - R^2_{\text{pred}} \leq 0,20$ .

L'ajustement du modèle polynomial est mesuré par le coefficient de corrélation ( $R^2$ ). La signification et l'adéquation du modèle utilisé sont développées plus en détails à l'aide de la valeur F (rapport de variation de Fisher), de la valeur de probabilité ( $\text{Prob} > F$ ) et de la précision adéquate (PA) [299].

## **2.4.6 Représentation graphique**

Les graphiques permettent de visualiser les effets principaux des facteurs et leurs interactions. On peut utiliser les graphiques des effets principaux pour comparer la puissance relative des effets de différents facteurs.

## **2.4.7 Optimisation des résultats issus de plan d'expériences**

Le module d'optimisation de l'Expert Design recherche une combinaison de niveaux de facteurs qui permet de satisfaire simultanément les exigences requises pour chaque réponse et chaque facteur. L'optimisation d'une réponse ou l'optimisation simultanée de plusieurs réponses (optimisation multi réponses) peuvent être effectuées numériquement ou graphiquement. L'optimisation de la réponse permet de rechercher la position d'un optimum situé à l'intérieur de la région étudiée. L'analyse des résultats d'essais permet d'identifier une combinaison optimale des facteurs qui n'a pas forcément fait l'objet d'un essai dans le plan. Il faudra alors tester la combinaison optimale et le comparer à celle donnée par le modèle.

L'optimisation de plan est l'objectif principal de cette étude, d'où l'optimisation numérique sera développée pour ce plan d'expériences afin de déterminer la zone de robustesse en fonction des spécifications choisies.

Dans la suite, nous allons appliquer cette méthodologie pour produire le charbon actif à base de marc de café et ainsi tester ses capacités désulfurantes envers le thiophène.

## **2.5 Exemple d'application de plan d'expériences : préparation de charbon actif à base de marc de café par activation chimique**

Dans cette section une étude de l'optimisation systématique de la production de charbon actif à partir du marc de café (CA-MC), a été effectuée par activation à l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ). Le choix de ce mode d'activation est basé sur l'hypothèse que l'existence de phosphore dans la matrice carbonée (dû à l'activation chimique par l'acide phosphorique) augmente la capacité de CA et sa sélectivité envers l'élimination des composés thiophénique [300]. En effet, les espèces phosphorées ont une forte acidité qui renforce l'attraction des composés thiophénique dont le caractère est légèrement basique.

Pour optimiser le processus de production de CA, la conception de Box–Behnken de la méthodologie de surface de réponse (MSR) a été étudiée.

A travers une revue des données bibliographiques nous avons constaté que certains paramètres ont un effet plus important que d'autres sur la production de charbon actif tel que la concentration d'acide (A), le taux d'imprégnation (B) et la température d'activation (C). En se basant sur cette revue et suite à des études préliminaires [301], ces trois variables avec leurs intervalles d'utilisation correspondantes ont été sélectionnées.

La caractéristique la plus importante d'un charbon actif (CA) est sa capacité d'adsorption. Les macropores servent d'entrée des polluants au CA, tandis que les méso pores et les micropores sont responsables du processus d'adsorption [302]. Les nombres d'iode et de bleu de méthylène peuvent ainsi être utilisés comme deux paramètres clés pour mesurer correctement la capacité d'adsorption de micropores et la structure méso poreuse de CA [303]. D'où les réponses choisies dans cette étude sont :

- le nombre d'iode (IN) ;
- le nombre de bleu de méthylène (BM).

Le procédé de préparation de charbon actif par activation chimique ainsi que les protocoles de détermination de IN et BM sont développés dans l'Annexe B. La méthodologie adaptée dans ce travail pour la production de CA-MC par la MSR ainsi que son applicabilité sur l'adsorption de thiophène sont présentés dans la figure 2.10.

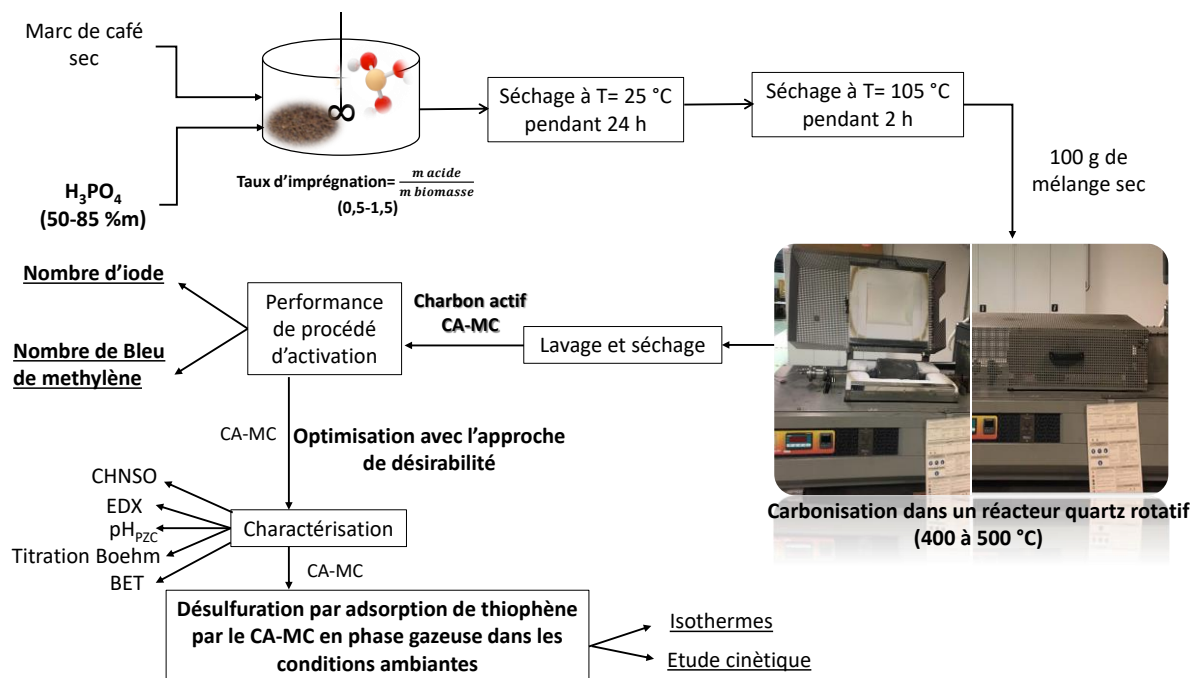


Figure 2.10 : Méthodologie d'activation chimique du marc de café par application de la MSR.

### 2.5.1 Construction de plan d'expériences

La revue bibliographique indique que la MSR est bien applicable pour l'optimisation de la production de CA à partir de nombreux précurseurs [304]–[307]. Le plan d'expérience choisi (Box–Behnken) met en jeu trois facteurs à deux niveaux dont les variables sont codées (niveau bas = -1 et niveau haut = +1). Le codage de domaine de travail pour ces trois facteurs est présenté dans le tableau 2.8.

Dix-sept essais ont été menés afin de tester l'influence des facteurs préalablement définis sur l'optimisation de la microporosité et la mésoporosité du charbon actif.

Tableau 2.8 : Association des facteurs aux variables codées de plan d'expériences

Facteurs	Niveau bas : -1	Niveau haut : +1
Concentration d'acide (A) ( m%)	50	85
Taux d'imprégnation (B) (g/g)	1:2	1,5:1
Température (C) (°C)	400	500

Ces paramètres ont été fixés pour une masse initiale de marc de café de 100 g, un débit d'azote de 530 ml/min, une vitesse de chauffe de 5 °C/min et une durée d'activation de 2 heures. Il a été important de choisir pour chaque paramètre opératoire, un domaine de travail adéquat permettant de définir parfaitement le système étudié et s'orienter sur un nombre d'iode et de bleu de méthylène maximal.

### 2.5.2 Résultats expérimentaux de plan d'expériences

Les résultats expérimentaux obtenus à partir des conditions expérimentales conçues selon la conception de Box Behnken sont présentés dans le tableau 2.9. On note que l'échantillon CA-MC activé à 400 °C avec une concentration d'acide de 67,5% m et un taux d'imprégnation de 1,5 g/g assure la valeur la plus optimale d'adsorption d'iode (1133 mg/g). En revanche, l'adsorption maximale de bleu de méthylène (93 mg/g) est obtenue par le charbon actif préparé à 500 °C à une concentration d'acide de 85% m avec un taux d'imprégnation de 1 g/g. Selon les résultats de tableau 2.9, l'erreur entre les valeurs expérimentales et prédites est inférieure à 5 %.

Tableau 2.9: Variables indépendantes et résultats de la préparation de charbon actif (CA-MC) par le plan BOX-Behnken

N° essai	Concentration d'acide (% m)	Taux d'imprégnation (g/g)	Température (°C)	Nombre d'iode (mg/g)		Ecart (%)	Nombre de Bleu de Méthylène (mg/g)		Ecart (%)
				Actuelles	Prédites		Actuelles	Prédites	
1	67,5	0,5	500	1095,00	1095,75	0,07	83,00	85,87	3,46
2	67,5	1,0	450	1119,00	1119,00	0,00	48,00	48,00	0,00
3	85,0	0,5	450	1080,00	1081,63	0,15	63,00	60,94	3,27
4	85,0	1,0	400	1101,00	1099,38	0,15	46,00	47,06	2,30
5	50,0	1,5	450	1098,00	1096,38	0,15	37,00	38,06	2,86
6	50,0	1,0	400	1069,00	1071,38	0,22	61,00	61,81	1,33
7	67,5	1,0	450	1119,00	1119,00	0,00	48,00	48,00	0,00
8	67,5	1,0	450	1119,00	1119,00	0,00	48,00	48,00	0,00
9	50,0	0,5	450	1028,00	1025,63	0,23	53,00	52,19	1,53
10	50,0	1,0	500	1076,00	1077,63	0,15	58,00	55,94	3,55
11	67,5	1,0	450	1119,00	1119,00	0,00	48,00	48,00	0,00
12	85,0	1,0	500	1099,00	1096,63	0,22	93,00	92,19	0,87
13	67,5	1,0	450	1119,00	1119,00	0,00	48,00	48,00	0,00
14	67,5	0,5	400	1109,00	1109,00	0,00	76,00	76,00	0,00
15	85,0	1,5	450	1085,00	1087,38	0,22	51,00	51,81	1,59
16	67,5	1,0	450	1119,00	1119,00	0,00	48,00	48,00	0,00
17	67,5	1,5	400	1133,00	1132,25	0,07	57,00	55,12	3,30

### **2.5.3 Analyse statistique : ANOVA**

L'analyse de la variance (ANOVA) sert à établir le modèle mathématique des expériences ainsi que la relation entre les variables et les réponses [307]. Le tableau 2.10 présente l'ANOVA des modèles quadratiques des réponses de nombre d'iode (IN) et de nombre de bleu de méthylène (BM). La signification de chaque paramètre et leurs interactions sont évaluées en tenant en compte la valeur de p et la valeur de F. Généralement, une grande valeur de F et une petite valeur de p démontrent l'implication statistique de modèle et de ses termes. Une valeur de F et de p sont utilisées pour vérifier les niveaux de signification pour chaque paramètre utilisé dans cette recherche [303]. En générale, si une valeur de p est inférieure à 0,05, les termes des modèles sont considérés comme significatifs. Dans notre cas, les valeurs de F sont 242,28 et 73,77 pour les réponses de IN et de BM, respectivement; et la valeur de p est inférieure à 0,0001. Ceci assure que les modèles utilisés dans cette recherche sont significatifs.

Tableau 2.10 : Résultats d'ANOVA

Source	ANOVA de nombre d'iode						ANOVA de nombre de bleu de méthylène					
	Sommes des carrées des écarts	Degré de liberté	Carré moyen	F-valeur	p-valeur	Significance	Sommes des carrées des écarts	Degré de liberté	Carré moyen	F-valeur	p-valeur	Significance
<b>Modèle</b>	10668,81	9	1185,42	242,28	< 0,0001	<b>Globalement significatif</b>	3432,28	9	381,36	73,77	< 0,0001	<b>Globalement significatif</b>
<b>Concentration d'acide (A)</b>	1104,50	1	1104,50	225,74	< 0,0001	<b>significatif</b>	231,13	1	231,13	44,71	0,0003	<b>significatif</b>
<b>Taux d'imprégnation (B)</b>	1950,75	1	1950,75	398,69	< 0,0001	<b>significatif</b>	165,02	1	165,02	31,92	0,0008	<b>significatif</b>
<b>Température d'activation (C)</b>	4,08	1	4,08	0,83	0,3913	Non significatif	513,52	1	513,52	99,33	< 0,0001	<b>significatif</b>
<b>AB</b>	1056,25	1	1056,25	215,88	< 0,0001	<b>significatif</b>	4,00	1	4,00	0,77	0,4082	Non significatif
<b>AC</b>	20,25	1	20,25	4,14	0,0814	Non significatif	650,25	1	650,25	125,78	< 0,0001	<b>significatif</b>
<b>BC</b>	112,50	1	112,50	22,99	0,0020	<b>significatif</b>	47,53	1	47,53	9,19	0,0191	<b>significatif</b>
<b>A<sup>2</sup></b>	5693,36	1	5693,36	1163,61	< 0,0001	<b>significatif</b>	56,58	1	56,58	10,95	0,0130	<b>significatif</b>
<b>B<sup>2</sup></b>	103,71	1	103,71	21,20	0,0025	<b>significatif</b>	171,01	1	171,01	33,08	0,0007	<b>significatif</b>
<b>C<sup>2</sup></b>	219,43	1	219,43	44,85	0,0003	<b>significatif</b>	1414,62	1	1414,62	273,64	< 0,0001	<b>significatif</b>
<b>Variation résiduelle</b>	34,25	7	4,89				36,19	7	5,17			
<b>Inadéquation de l'ajustement</b>	34,25	2	17,13				36,19	2	18,09			
<b>Erreur pure</b>	0,000	5	0,000				0,000	5	0,000			
<b>Totale</b>	10703,06	16					3468,47	16				

### **2.5.3.1 ANOVA de nombre d'iode (IN)**

Selon l'analyse ANOVA pour le nombre d'iode, les termes de modèle substantiels pour l'adsorption d'iode sont la concentration d'acide (A), le taux d'imprégnation (B), l'interaction entre la concentration d'acide et le taux d'imprégnation (AB), l'interaction entre le taux d'imprégnation et la température (BC) et les termes quadratiques des principaux facteurs d'intérêt  $A^2$ ,  $B^2$  et  $C^2$ . La concentration d'acide, le taux d'imprégnation et l'interaction entre la température d'activation et le taux d'imprégnation ont un effet positif sur la réponse d'adsorption d'iode. Cependant, la température d'activation est le seul terme quadratique qui présente une incidence positive sur l'indice d'iode. Selon le tableau 2.10, on remarque que le taux d'imprégnation a l'effet le plus important sur l'adsorption d'iode vu qu'il possède la valeur de F la plus élevée ( $F=398,69$ ). Ainsi, on peut constater que le nombre des micropores s'est développé à un taux d'imprégnation de 1,5 g/g. En effet, à un niveau élevé des termes significatifs du modèle, la réaction d'activation peut avoir lieu rapidement produisant un développement de porosité des charbons actifs obtenus et une augmentation de la microporosité [299].

### **2.5.3.2 ANOVA de nombre de bleu de méthylène (BM)**

En se basant sur l'analyse de l'ANOVA de BM, on remarque que les effets les plus importants pour l'adsorption du bleu de méthylène sont les trois principaux facteurs, l'interaction entre la concentration d'acide et la température d'activation (AB), l'interaction entre le taux d'imprégnation et la température d'activation (BC) et les termes quadratiques des principaux facteurs d'intérêt  $A^2$ ,  $B^2$  et  $C^2$ . La concentration d'acide, la température d'activation, l'interaction entre la concentration d'acide et la température d'activation, et l'interaction entre le taux d'imprégnation et la température d'activation ont un effet positif sur la réponse de BM. Le terme quadratique de la concentration d'acide a un effet négatif sur l'expansion des mésopores. Selon le tableau 2.10, la température d'activation a l'effet le plus important sur le nombre de bleu de méthylène en raison de la valeur F la plus élevée (99,33). Ainsi, le nombre des mésopores est plus développé à une température d'activation de 500 °C dans le domaine étudié.

### **2.5.4 Evaluation de modèles mathématiques des réponses**

Les équations ci-dessous présentent les modèles de régression quadratique qui sont définis par tous les facteurs codés une fois que tous les termes non significatifs sont exclus :



$$\text{Nombre d'iode (mg/g)} = 1119 + 11,75 \times A + 19,12 \times B - 16,25 \times A \times B \quad \text{Eq 2. 9}$$

$$+ 7,50 \times B \times C - 40,75 \times A^2 - 5,50 \times B^2 + 8 \times C^2$$

$$\text{Nombre de bleu de méthylène (mg/g)} = 48 + 5,38 \times A - 5,56 \times B + \quad \text{Eq 2. 10}$$

$$9,81 \times C + 12,75 \times A \times C + 4,88 \times B \times C - 4,06 \times A^2 + 7,06 \times B^2 + 20,31 \times C^2$$

Les coefficients des facteurs positifs sont des indicateurs d'effets synergiques et les coefficients des facteurs négatifs ont un effet antagoniste sur les réponses.

L'adéquation d'une équation se base sur le coefficient de corrélation, la précision adéquate et l'écart-type. Les valeurs suivantes indiquent que les deux réponses sont bien corrélées par le modèle quadratique: l'équation (Eq 2. 9) a un coefficient de corrélation de ( $R^2 = 0,9877$ ); et l'équation (Eq 2. 10) a un coefficient de corrélation de ( $R^2 = 0,9917$ ). La précision adéquate est définie par le rapport de signal/bruit. Elle compare la plage des valeurs prévues aux points de conception à l'erreur de prédiction moyenne. Une valeur de précision adéquate supérieure à 4 est souhaitable pour soutenir l'adéquation du modèle. Ce rapport est de 43,95 et 25,86 pour le nombre d'iode et de bleu de méthylène respectivement. La précision adéquate dans cette étude est supérieure à 4, ce qui indique un signal adéquat. D'où ces modèles peuvent être utilisés pour naviguer dans l'espace de conception [81]. L'écart type utilisé dans cette étude est égal à 2,21 et 2,27 pour les équations (Eq 2. 9) et (Eq 2. 10), respectivement. Ces valeurs montrent une bonne dispersion des modèles quadratiques [303]. Pour estimer la réplicabilité du modèle, le coefficient de variance (CV) a été calculé à partir de rapport de l'écart-type à la moyenne. Lorsqu'on dispose des valeurs estimées, le CV rapporte l'écart-type de l'estimation à la valeur moyenne de cette estimation. Plus la valeur de coefficient de variation est faible, plus l'estimation est précise. Un modèle est considéré comme réplicable lorsque la valeur de CV est inférieure à 10% [303]. Les deux modèles utilisés dans cette recherche se sont avérés être reproductibles car les deux régressions ( $CV_1 = 0,20\%$  et  $CV_2 = 4,00\%$ ) sont inférieures à 10 %.

## 2.5.5 Représentation graphique des résultats de plan d'expériences

### 2.5.5.1 Analyse graphique globale des réponses

La figure 2.11 (a, b) représente les valeurs réelles par rapport aux valeurs prédites pour les deux réponses : le nombre d'iode et le nombre de bleu de méthylène, respectivement. On observe que la plupart des points de données sont bien dispersés près de la ligne droite. Cela explique une excellente relation entre les valeurs expérimentales et prédites des réponses étudiées. Ainsi, ces tests statistiques attestent que les modèles quadratiques développés peuvent corrélérer avec succès les variables de la production du CA et les réponses.

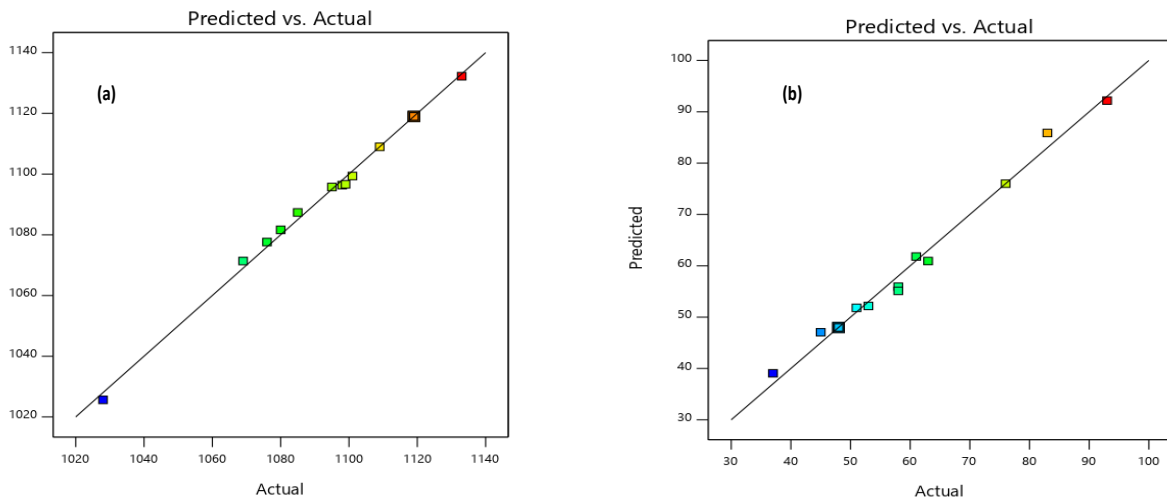


Figure 2.11 : Représentation graphique des données expérimentales en fonction des valeurs prévues pour les réponses (a) IN et (b) BM.

La figure 2.12 (a, b) illustre la représentation graphique des valeurs résiduelles par rapport aux valeurs de réponses prévues pour le nombre d'iode et de bleu de méthylène, respectivement. Par définition, les valeurs résiduelles signifient la différence entre les valeurs réelles et prévues d'une réponse. Selon la figure 2.12, il est clair que les points expérimentaux ont une distribution aléatoire pour les deux réponses (IN et BM). Selon cette figure, le nombre de points qui existent en haut et en bas de la ligne horizontale est égal. De plus, les valeurs résiduelles sont entre  $\pm 3,00$  [308]. Ces résultats confirment la validité des corrélations proposées.

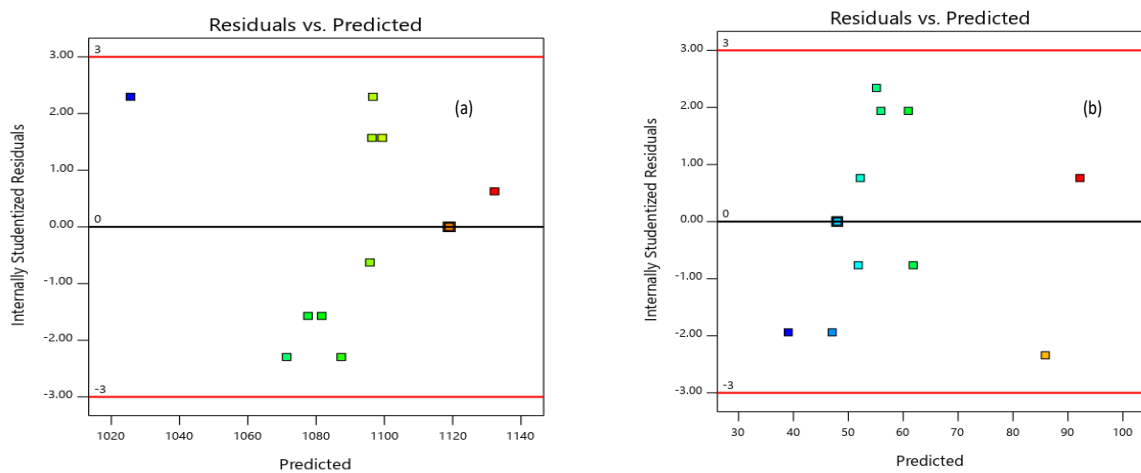


Figure 2.12: Graphique des données résiduelles en fonction des valeurs prédites pour les réponses (a) IN et (b) BM.

De plus, le logiciel EXPERT DESIGN fournit un diagnostic du tracé de Box-Cox (voir figure 2.13). Ce tracé indique une ligne directrice pour sélectionner la transformation de loi de puissance correcte par le choix d'une valeur  $\lambda$  appropriée. La meilleure valeur pour  $\lambda$  est celle correspondant à la valeur minimale pour  $\ln SS$  résiduel. Cette valeur est limitée par un intervalle

de confiance supérieur et inférieur à 95%. Si l'intervalle de confiance à 95% autour de ce  $\lambda$  comprend 1, aucune transformation spécifique n'est recommandée. La figure 2.13 (a, b) représente le tracé de Box-Cox pour la transformation de nombre d'iode et de bleu de méthylène, respectivement. Il a été révélé qu'un intervalle de confiance à 95% autour de point minimum de la courbe contient 1. Donc, aucune transformation spécifique n'est recommandée pour les deux modèles.

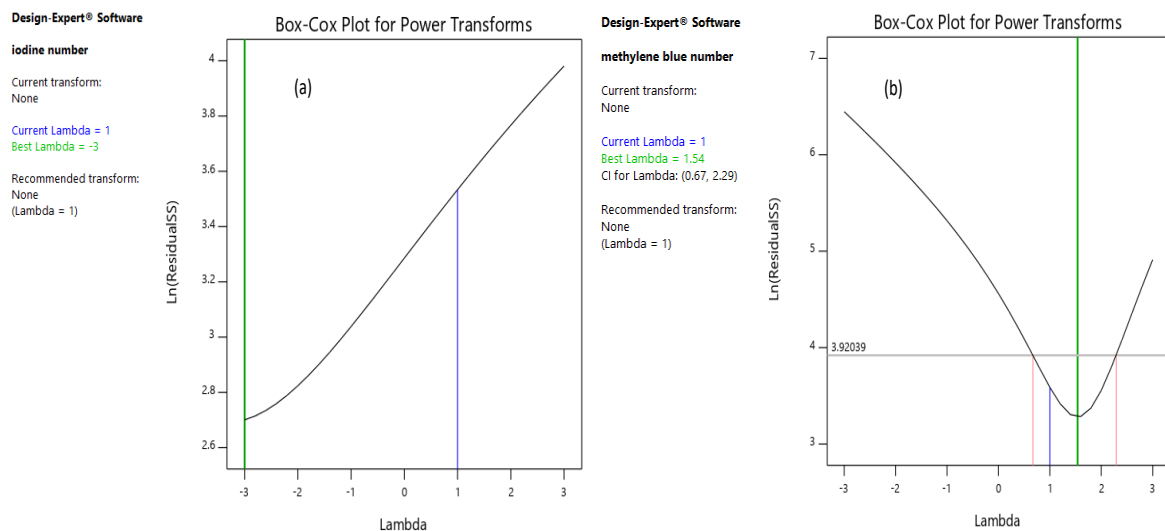


Figure 2.13: Diagramme de Box-Cox pour les réponses (a) IN et (b) BM.

### 2.5.5.2 Analyse graphique de l'effet des interactions sur les réponses

Les tracés de contour sont illustrés à l'aide du logiciel EXPERT DESIGN, en faisant varier deux paramètres et en maintenant un paramètre constant au niveau "zéro". La figure 2.14a montre le tracé de contour de l'effet combiné de la concentration d'acide (A) et de taux d'imprégnation (B) sur la réponse du nombre d'iode à une température constante (450 °C). Le taux d'imprégnation est défini comme la quantité de phosphore incorporé dans le précurseur (MC). Il faut noter que c'est un paramètre important qui contrôle le développement de la microporosité ainsi que la mésoporosité dans l'adsorbant produit [309]. Le schéma ci-dessous illustre l'effet significatif de ces deux facteurs sur l'adsorption d'iode. Un nombre d'iode maximal d'environ 1120 mg.g<sup>-1</sup> est atteint avec un taux d'imprégnation de 1,50 g/g et une concentration d'acide phosphorique de 68,7 %m. Une augmentation de la concentration d'acide et de taux d'imprégnation au-delà de ces valeurs entraîne une réduction considérable de l'adsorption des molécules d'iode. Cela peut être expliqué par la production d'une hétérogénéité de taille des micropores et plus tard d'une mésoporosité de CA-MC.

La figure 2.14b illustre l'effet partagé du taux d'imprégnation (B) et de la température d'activation (C) sur l'adsorption d'iode. La concentration en acide est fixée à zéro ( $A = 67,5\%$  m). L'adsorption d'iode augmente de 1100 à 1140 mg/g avec l'augmentation de taux d'imprégnation de 0,5 à 1,5 g/g et de la température d'activation de 400 à 500 °C. Une explication possible de ce phénomène est qu'une augmentation de la température peut accroître le degré de réaction du précurseur avec le  $H_3PO_4$ , entraînant ainsi un renforcement de la dévolatilisation, le développement de la structure des pores et la formation d'un grand nombre des sites actifs. Md-Desa et al. [302] ont rapporté des observations similaires en utilisant un CA à base des déchets de champignons.

La figure 2.13c illustre l'interaction commune significative entre la concentration d'acide (A) et la température d'activation (C) et son effet sur le nombre de bleu de méthylène à un taux d'imprégnation constant ( $B = 1$  g/g). On note que l'adsorption du bleu de méthylène s'améliore lorsque la concentration d'acide augmente pour atteindre une valeur d'adsorption maximale de  $80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . De plus, on remarque que lorsque la température s'élève de 400 à 500 °C, la BM accroît de 33,33%. Ainsi, la réaction de condensation aromatique entre les molécules adjacentes favorise le développement de la structure poreuse. Par conséquent, en raison d'une température plus élevée, le nombre de micropores diminue par rapport aux mésopores [296].

La figure 2.13d représente l'adsorption de bleu de méthylène en fonction de taux d'imprégnation et de la température d'activation. D'après ce graphique, on constate que l'adsorption de BM augmente avec la croissance de la température de 440 à 500 °C et de taux d'imprégnation de 0,8 à 1,5 g/g. La courbe de contour indique que l'adsorption de BM est particulièrement touchée par les effets interactifs du taux d'imprégnation et de la température d'activation. L'indice de bleu de méthylène le plus élevé est atteint à une température d'activation de 500 °C et un taux d'imprégnation de 1,5 g/g.

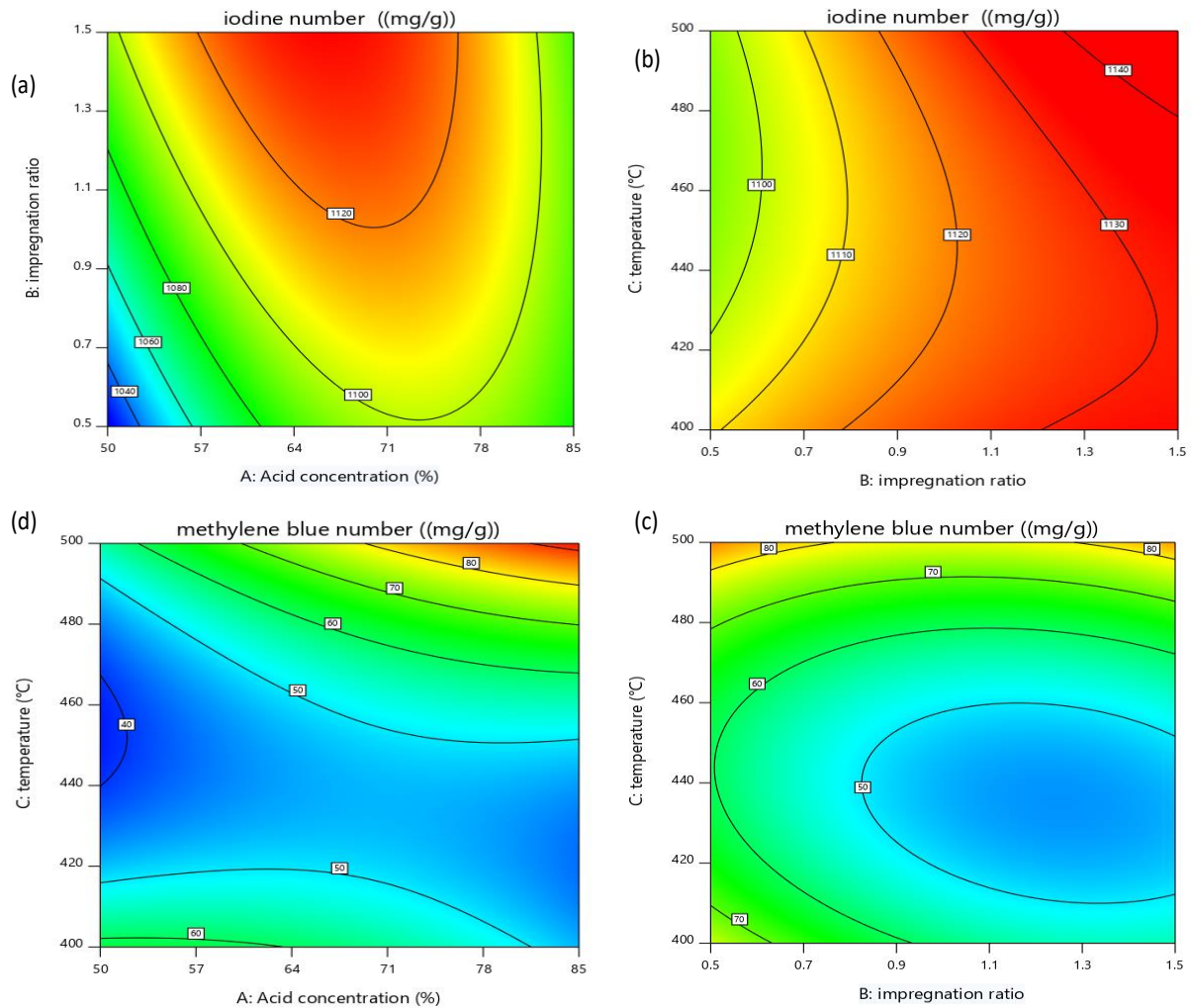


Figure 2.14: Tracés des contours des réponses IN et BM.

## 2.5.6 Optimisation de procédé de production du charbon actif à partir de marc de café par application de la fonction de désirabilité

Cette étude vise à contrôler les conditions optimales pour obtenir un CA-MC avec une teneur élevée en mésopores et en micropores. Afin de trouver un compromis entre l'adsorption d'iode et du bleu de méthylène, la fonction de désirabilité a été appliquée à l'aide du logiciel EXPERT DESIGN. La conception de Box-Behnken est appliquée avec l'approche de désirabilité afin d'optimiser la préparation de charbon actif à partir du MC où les réponses telles que l'adsorption d'iode et de bleu de méthylène soient maximales [296]. Les conditions expérimentales les plus appropriées sont par la suite sélectionnées pour la vérification. Ainsi, les conditions optimales de la préparation de CA-MC sont :

- une température d'activation de 500 °C ;
- une concentration d'acide de 68,70% m ;

- un taux d'imprégnation de 1,50 g/g.

Les valeurs expérimentales obtenues pour l'adsorption d'iode et de bleu de méthylène sont en bon accord avec celles prévues (voir tableau 2.11). Le pourcentage d'erreur relativement faible (<5%) entre les valeurs expérimentales et prédites indique la précision de processus d'optimisation. Selon la littérature, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est liée à sa capacité d'adsorption de petites molécules (iode) et de grosses molécules (bleu de méthylène) [310]. En se basant sur les résultats d'optimisation, le CA-MC est à la fois un matériau microporeux et mésoporeux. Par conséquent, il convient à l'adsorption de petites et de grandes molécules. D'autre part, le rendement de production de CA-MC est de 40,7% ce qui assure la rentabilité de l'activation chimique.

Tableau 2.11 : Optimisation de CA-MC par MSR.

A: concentration d'acide (% m)	B: Taux d'imprégnation (g/g)	C: Température d'activation (°C)	Nombre d'iode (mg/g)		Ecart (%)	Nombre de Bleu de Méthylène (mg/g)		Ecart (%)	Rendement (%)
			Préd	Exp		Préd	Exp		
68,70	1,50	500	1148	1139	0,80	87	90	3,45	40,7

Dans la suite de ce travail nous allons exposer l'effet de la présence de l'agent actif (acide phosphorique) sur le procédé d'activation de marc de café ainsi que la caractérisation physico-chimique de charbon actif (CA-MC) optimisé par le plan d'expérience.

## 2.6 Détermination de l'influence de l'acide phosphorique sur la dégradation de marc de café

### 2.6.1 Méthodologie expérimentale

Afin d'avoir un aperçu général sur l'effet de la présence d'acide phosphorique sur le processus de pyrolyse de marc de café et le comparer aux résultats thermogravimétriques, deux expériences ont été réalisées. La première expérience consiste à pyrolyser la biomasse (marc de café) dans les mêmes conditions que l'ATG (voir Annexe B) dans un réacteur à quartz rotatif. Dans la deuxième expérience, il s'agit d'ajouter de l'acide phosphorique (concentration d'acide de 68,70% m et taux d'imprégnation de 1,5 g/g) au marc de café tout en respectant les mêmes conditions opératoires qu'auparavant. Afin de manipuler les gaz produits lors de la pyrolyse dans ces deux expériences, une Micro-GC R-3000 (SRA INSTRUMENTS, France) a été mis

en place à la sortie du réacteur à quartz rotatif horizontal. Les échantillons de gaz ont été prélevés automatiquement toutes les trois minutes.

## **2.6.2 Effet de l'acide phosphorique sur la chimie de surface de CA-MC**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) de MC a été réalisée en l'absence de l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ). Elle est présentée par la figure 2.15a. De plus, des expériences de pyrolyse de MC ont été réalisées à grande échelle dans un réacteur rotatif avec et sans l'agent d'activation  $H_3PO_4$  (Figure 2. 15b et Figure 2. 15c). On remarque qu'au cours des expériences de pyrolyse, la teneur en CO et  $CO_2$  des gaz de pyrolyse a été suivie par un analyseur Micro-GC. Les résultats ont permis d'identifier la température optimale de pyrolyse et défini le schéma de décomposition des groupes fonctionnels à la surface du CA-MC.

La perte de poids comprise entre 25 et 150 °C et représente l'évaporation de l'eau (voir figure 2.15a). La perte de masse s'est produite entre 150 et 450 °C et se caractérise par la décomposition de l'hémicellulose et de la cellulose ainsi que la désorption du  $CO_2$  et du CO (voir figure 2.15 (a, b)). Ce phénomène peut être défini comme la décomposition des éléments suivants : les groupes carboxyles, lactones et lactols [311]. Lorsque la température de réaction est supérieure à 400 °C, la décomposition de la lignine et la désorption de CO se produisent (voir figure 2.15b). La désorption est exprimée par la décomposition des groupes suivants : carbonyle, éther, quinone et phénol à la surface du carbone. En effet, une étude a révélé que l'augmentation de la libération du CO, dans le processus de décomposition, signifie la richesse relative des groupes carbonyles et phénols à la surface du CA synthétisé [312]. Le CO est principalement décomposé à des températures supérieures à 600 °C. En outre, on note que la présence de l'acide phosphorique, réduit la désorption de  $CO_2$  à la surface CA, ce qui entraîne la croissance du nombre de groupes carboxyliques et lactoniques (voir figure 2.15c). De plus, le  $H_3PO_4$  a minimisé le pourcentage de CO libéré de 12 à 6%, ce qui est considéré comme une réduction importante des groupes carbonyles et phénols à la surface du CA. Ainsi, notre charbon actif préparé à des températures ne dépassant pas 500 °C doit être plus riche en fonctions carboxyliques et lactoniques qu'en fonctions carbonyles et phénols. Cette hypothèse sera vérifiée à partir des résultats de la titration de Boehm dans le prochain paragraphe.

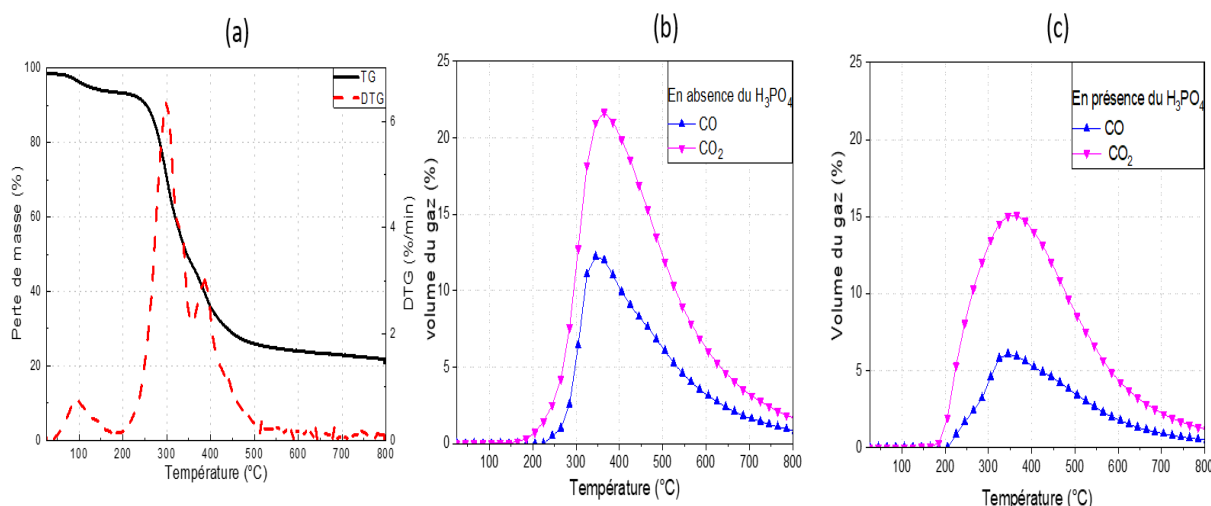


Figure 2.15: Analyse ATG (a) et analyse Micro-GC de la pyrolyse de MC sans acide phosphorique (b) et avec de l'acide phosphorique (c)

## 2.7 Caractérisation de charbon actif CA-MC optimisé par la Méthodologie Surface de Réponse (MSR)

### 2.7.1 Méthodologie expérimentale de caractérisation de CA-MC

Afin de procéder à la caractérisation de charbon actif produit par le marc de café et optimisé par la méthode de plan d'expériences (MSR) auparavant plusieurs analyses ont été menées comme suit :

- la teneur en micropores en termes d'indice d'iode (IN). L'indice d'iode a été déduit grâce à la méthode ASTM D4607-14 [313] ;
- la structure qualitative des mésopores de CA-MC par adsorption de bleu de méthylène (MB) à la température ambiante. La concentration en MB a été calculée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis JENWAY6300 à une longueur d'onde maximale de 665 nm [313] ;
- les propriétés texturales ont été déterminées par adsorption de N<sub>2</sub> à 77 K à l'aide de Micromeritics Smart VacPrep. La surface ( $S_{BET}$ ) a été mesurée avec un analyseur de surface. Le volume total des pores a été déduit de la quantité d'azote adsorbée à  $P/P^{\circ} = 0,95$ , en appliquant la méthode Barret-Joiner-Halenda (BJH) [303] ;
- le point de charge nulle  $pH_{pzc}$  est défini comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Il caractérise la charge à la surface de



CA-MC. En effet, si  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ , l'adsorbant a une charge de surface négative. Si  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , l'adsorbant a une charge de surface positive ;

- les groupes fonctionnels acides et basiques de surface ont été déterminés par la méthode de titration de Boehm [314].

Ces analyses sont bien développées dans d'Annexe B. Toutes les analyses ont été effectuées en trois répétitions. L'erreur relative est trouvée inférieure à 5%.

## 2.7.2 Caractérisation de CA-MC optimisé par la MSR

La caractérisation de CA-MC préparé dans les conditions optimales selon la MSR est présentée par le tableau 2.12.

Selon l'analyse élémentaire, le charbon actif issu du marc du café contient 2,06% m d'azote. L'azote est présent dans la matrice de carbone en raison de l'existence de caféine de formule  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  dans le précurseur organique (MC) [216].

De plus, une quantité importante d'oxygène est également détectée en raison des groupes oxygénés fonctionnels de surface. La présence de groupes oxygénés fonctionnels est essentielle pour assurer le développement d'une structure microporeuse élevée de CA [315]. Les espèces de phosphore ne sont pas éliminées de la surface de CA et leur teneur atteint 6,84% m. Selon les données de l'analyse minérale, les proportions importantes de P, Ca et K peuvent affecter les propriétés acides et basiques de la surface du carbone et donc influencer le comportement d'adsorption [316]. À cet égard, il a été révélé que la présence de phosphore dans la matrice de carbone (due à l'activation chimique par l'acide phosphorique) augmente sa capacité et sa sélectivité pour l'élimination des composés soufrés tel que le thiophène. En effet, ces espèces de phosphore ont une forte acidité d'où le renforcement de l'attraction des composés thiophénique dont le caractère est légèrement basique [300]. Ainsi, la présence de ces espèces à la surface de CA-MC résultant de l'utilisation de l'acide phosphorique comme agent activant peut améliorer l'adsorption du thiophène [216], [300].

L'interaction entre les atomes d'hydrogène des groupes carboxyliques et l'atome de soufre s'est avérée favorable à l'adsorption des composés soufrés, grâce à l'augmentation des énergies d'adsorption impliquées pour ces molécules [101]. Le tableau 2.12 résume la quantité de groupes acides et basiques obtenue par la méthode de titration de Boehm (voir Annexe B). La surface de CA-MC semble être riche en groupes acides et plus précisément en groupes carboxyliques ( $0,32 \text{ mmol.g}^{-1}$ ). Les groupes acides peuvent être dérivés de la réaction entre le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et le matériau précurseur pendant l'activation [303]. D'où la nature acide du CA-MC. La

présence de groupes fonctionnels à la surface du CA augmente ses échanges avec le thiophène, puis l'amélioration de son élimination. Le  $pH_{pzc}$  montre que le CA préparé contient autant de fonctions de surface chargées positivement que négativement. Le  $pH_{pzc}$  de CA-MC affirme la dominance des groupes acides sur la surface de CA.

Tableau 2.12 : Propriétés de texture, groupes fonctionnels de surface et valeurs  $pH_{pzc}$  du CA-MC préparés dans des conditions optimisées.

Analyse élémentaire (% m)		Analyse des minéraux (% m)		Groupes acides (mmol.g <sup>-1</sup> )		Propriétés texturales	
C	69,7	P	6,84	Groupes carboxyliques	0,32	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	410
H	3,2	Cl	1,72	Groupes phénoliques	0,00	Diamètre moyen des pores (nm)	2,44
N	2,06	Ca	0,82	Groupes lactoniques	0,18	$V_t$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,25
S	<LD	K	0,56	Somme des groupes acides	0,50	$V_{mic}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,05
O	18,24	Cu	0,04	Somme des groupes basiques	0,36	$V_{més0}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,04
		Fe	0,02	$pH_{pzc}$	3,60		

La surface spécifique ( $S_{BET}$ ) de CA-MC a été déterminée à partir des isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> (voir figure 2.16). On remarque que la courbe d'adsorption-désorption expose une isotherme hybride typique de type I-IV. L'hystérésis observée est due à la condensation capillaire qui a lieu dans les mésopores, et à l'adsorption limite sur une plage de P/P<sub>0</sub> élevée [317]. L'hystérésis peut être classée comme étant de type H2 selon la classification de l'UICPA. Il est perçu que l'adsorbant qui donne lieu à l'hystérésis H2 est souvent désordonné et que la distribution de la taille et de la forme des pores n'est pas bien définie [317]. Dans notre cas, la boucle d'hystérésis de CA-MC est plus prononcée que celle trouvée par Ramasahayam et al. [318] pour le même précurseur (marc de café). Ceci peut être expliqué par la forte propagation des pores et l'élargissement des mésopores en présence de l'agent activant H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. De plus, une observation intéressante a également été détectée qui est le point de non fermeture de la branche de désorption à de faibles pressions relatives : cela peut être dû à une interaction chimique irréversible entre le N<sub>2</sub> et l'adsorbant [318]. La  $S_{BET}$  et le volume total des pores sont respectivement de 410 m<sup>2</sup>/g et 0,25 cm<sup>3</sup>/g. Des résultats similaires pour la surface spécifique

(405,68 m<sup>2</sup>/g) de charbon actif issu du marc de café par activation chimique avec le ZnCl<sub>2</sub> ont été trouvés par Yuliusman et al. [319].

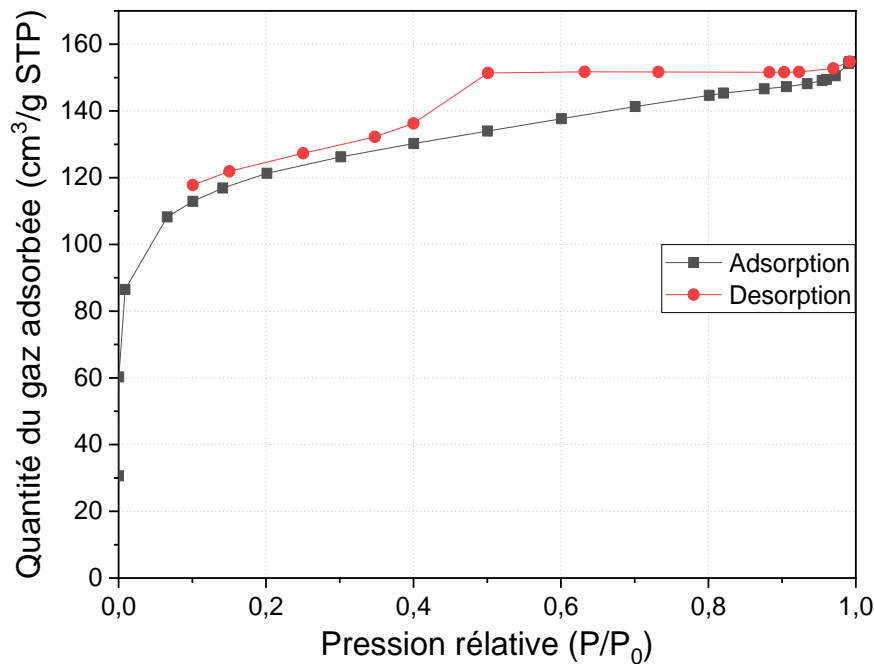


Figure 2.16 : L'isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> du CA-MC préparé dans les conditions optimales de la MSR.

## 2.8 Positionnement par rapport à la littérature : comparaison de pouvoir d'adsorption d'iode et de bleu de méthylène de CA-MC avec divers charbons actifs à base de biomasses lignocellulosiques

Une étude comparative a été réalisée entre les capacités d'adsorption de l'iode et de bleu de méthylène de CA-MC préparé dans cette étude et les charbons actifs étudiés dans la littérature, issus de divers déchets agricoles, est représentée dans le tableau 2.13. On note que les pouvoirs d'adsorption de l'iode et de bleu de méthylène de CA-MC sont pertinents par rapport aux autres travaux. De ce fait, cette recherche a positionnée l'utilisation de marc de café comme une matière première économique et accessible, avec un grand potentiel de production de charbon actif ayant des valeurs d'adsorption élevées pour l'iode et le bleu de méthylène.

Tableau 2.13 : Etude comparative entre les IN et BM de CA-MC optimisé par la MSR et la littérature.

Précurseurs	Agent actif	IN	BM	Réf
Pelures de grenade	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1455	168	[307]
Coquilles d'amande		791	148	[320]
Tronc de bananier		-	64,66	[305]
Déchets de fibres de coton		595,21	-	[306]
Marc de café		1139	90	Ce travail

Les charbons actifs sont couramment utilisés pour le contrôle des émissions de faibles concentrations. Beaucoup d'entre eux ont réussi à retenir des composés soufrés tel que le H<sub>2</sub>S mais n'ont pas survécu à éliminer les composés soufrés hétérocycliques comme le thiophène [321]. L'adsorption de thiophène par le CA est bien testée dans des carburants en phase liquide [101], [136], [322]. Cependant, la littérature semble être avare concernant l'adsorption du thiophène en phase gaz [321]. Comme il n'y a pas suffisamment d'informations sur les études cinétiques et isothermes pour les systèmes d'adsorption gaz-solide dans les conditions ambiantes, l'analyse cinétique et les isothermes de l'adsorption de thiophène par le CA-MC optimisé par la MSR seront discutés dans la suite de ce chapitre.

## 2.9 Focus sur l'adsorption de thiophène par le CA-MC en phase gaz dans les conditions ambiantes

Dans cette partie deux thématiques seront abordées :

- La cinétique d'adsorption de thiophène par le CA-MC optimisé par la MSR ;
- Les isothermes d'adsorption de thiophène par le CA-MC.

### 2.9.1 Démarche expérimentale

Une série d'expériences d'adsorption a été réalisée afin d'étudier les capacités d'adsorption de thiophène par le CA-MAC optimisé par la MSR en phase gaz dans les conditions ambiantes de température et de pression. Le protocole opératoire de l'adsorption de thiophène par le CA-MC est développé dans l'Annexe B.

La quantité de thiophène adsorbée est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Eq 2. 11}$$

Où

$q_e$  : la quantité adsorbée de thiophène à l'équilibre par unité de poids d'adsorbant (mmol/g) ;  $C_e$  : concentration de thiophène à l'équilibre (mmol/l) ;

$m$  : masse d'adsorbant (g) ;

$C_0$  : concentration initiale de thiophène (mmol/l) ;

$V$  : volume du réacteur (l).

L'efficacité de l'élimination thiophène par le CA-MC est définie par :

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad \text{Eq 2. 12}$$

Où

$C_i$  (ppm) : concentration initiale de l'adsorbat (thiophène) ;

$C_e$  (ppm) : concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

### **2.9.2 Effet de la concentration initiale d'adsorbat et de temps de contact sur l'efficacité d'adsorption du thiophène par le CA-MC**

Pour évaluer l'influence de la concentration initiale de thiophène sur son élimination, différentes concentrations initiales ont été utilisées (voir figure 2.17a).

On remarque que l'augmentation de la concentration initiale de thiophène entraîne une diminution de pourcentage de son élimination. Le CA-MC a permis d'obtenir une élimination de thiophène de plus de 96% et 91% à des concentrations de 10 ppm et 25 ppm, respectivement, pour une durée de 100 min. À des concentrations initiales extrêmement élevées, l'efficacité d'élimination de thiophène par le CA-MC diminue à 33% pour une concentration initiale de thiophène de 200 ppm. D'où le CA-MC est plus convenable pour l'adsorption de thiophène à des faibles concentrations.

En outre, l'influence de temps de séjour sur la performance d'élimination de thiophène a été également étudiée. L'adsorption est effectuée à différents intervalles de temps (0-1600 min) pour une concentration initiale fixe de thiophène 100 ppm (concentration maximale utilisée pour les essais de l'isotherme). Les pourcentages d'élimination ont été tracés par rapport au temps d'équilibre afin de montrer clairement l'effet du temps de contact. La figure 2.17b révèle l'impact du temps de contact sur l'élimination du thiophène par le CA-MC. L'adsorption semble être rapide dans les 500 premières minutes, mais elle commence à ralentir entre 500 et 1600

minutes jusqu'à que l'équilibre est atteint. La capacité d'adsorption de thiophène atteinte est de 57,80%.

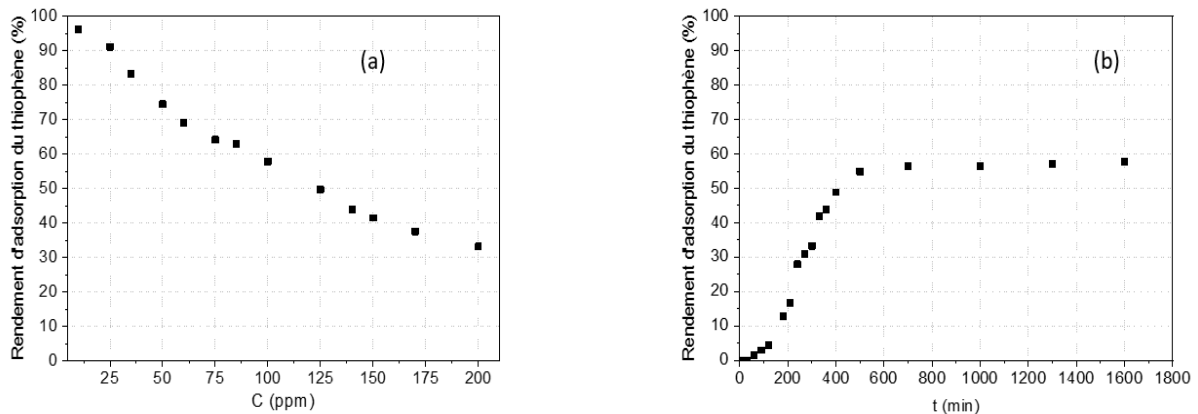


Figure 2.17: (a) Effet de la concentration initiale de thiophène sur le rendement en adsorption  
(b) Effet de temps de contact sur la performance d'adsorption du CA-MC.

Cette succincte étude préliminaire sur l'influence de la concentration initiale de thiophène ainsi que celle de temps de contact ont permis la modélisation de la cinétique d'adsorption de thiophène par le CA-MC ainsi que la préparation des isothermes.

### 2.9.3 Etude cinétique d'adsorption de thiophène par le CA-MC

Pour effectuer l'étude cinétique d'adsorption de thiophène par le CA-MC en phase gaz dans les conditions ambiantes de pression et de température, quatre modèles ont été exploités dans ce travail :

- le modèle de premier ordre ;
- le modèle de second-ordre ;
- le modèle d'Elovich ;
- le modèle de diffusion intra-particulaire.

La signification et la spécification de chaque modèle seront développées dans le prochain paragraphe.

#### 2.9.3.1 Présentation des modèles cinétiques

La cinétique d'adsorption de thiophène a été étudiée à l'aide de trois modèles : le pseudo premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich.

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est principalement utilisé pour décrire les étapes initiales du processus d'adsorption [312]. Il est défini selon la relation de Lagergren (1898) par :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \times t \quad \text{Eq 2. 13}$$

Où  $q_e$  (mmol/g) et  $q_t$  (mmol/g) sont respectivement les quantités de thiophène adsorbées à l'équilibre et à un temps  $t$  (min);  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante de vitesse de modèle cinétique de premier ordre de Lagergren.

Le modèle de pseudo-second ordre est basé sur l'hypothèse que l'étape limitante de la vitesse de réaction peut être la chimisorption impliquant des forces de valence par échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat [312]. L'équation de modèle pseudo-second ordre est définie par la formule ci-dessous [323] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq 2. 14}$$

Où  $q_t$  est la quantité de thiophène adsorbée (mmol/g) à un moment donné (min) et  $k_2$  (g/(mmol min)) la constante de vitesse d'adsorption.

Le modèle d'Elovich est introduit pour étudier plus en détail le processus d'adsorption. Il est l'un des modèles cinétiques les plus souvent utilisés pour décrire la cinétique de la chimisorption. Il est également appliqué avec succès pour décrire l'étape initiale de l'adsorption et l'adsorption multicouche sur une surface très hétérogène [324]. Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha \times \beta) - \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t) \quad \text{Eq 2. 15}$$

Où  $\alpha$  est la constante de taux d'équilibre en  $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ , et  $\beta$  la constante désignant la couverture de surface et l'énergie d'activation de la chimisorption en  $\text{g.mmol}^{-1}$ . Dans le cas où la corrélation entre la capacité d'adsorption et la constante  $\beta$  est négative, il est supposé que l'adsorbant ne retienne pas l'adsorbat.

Les résultats des expériences cinétiques ont été également appliqués au mécanisme de la diffusion intra-particulaire de Weber afin d'identifier les étapes touchant à la cinétique d'adsorption de thiophène. L'équation de ce modèle est définie par Weber et J.C [325] :

$$q_t = K_{id} t^{0.5} + C \quad \text{Eq 2. 16}$$

Où la constante  $C$  est l'interception (mmol/g). Elle est liée à l'épaisseur de la couche limite ; et  $k_{id}$  est la pente qui représente la constante de vitesse de diffusion intra particulaire ( $\text{mmol/g.min}^{1/2}$ ).

### 2.9.3.2 Résultats de l'étude cinétique de l'adsorption de thiophène par le CA-MC

Les études cinétiques sont fréquemment utilisés pour simuler et décrire les données expérimentales d'équilibre de processus d'adsorption [324]. Les données expérimentales sont ajustées à l'aide des modèles cinétiques et les résultats sont présentés sur la figure 2.18 (a, b, c). La cinétique d'adsorption est évaluée selon le modèle de pseudo-premier ordre (Eq 2. 13), du pseudo-second ordre (Eq 2. 14) et le modèle d'Elovich (Eq 2. 15).

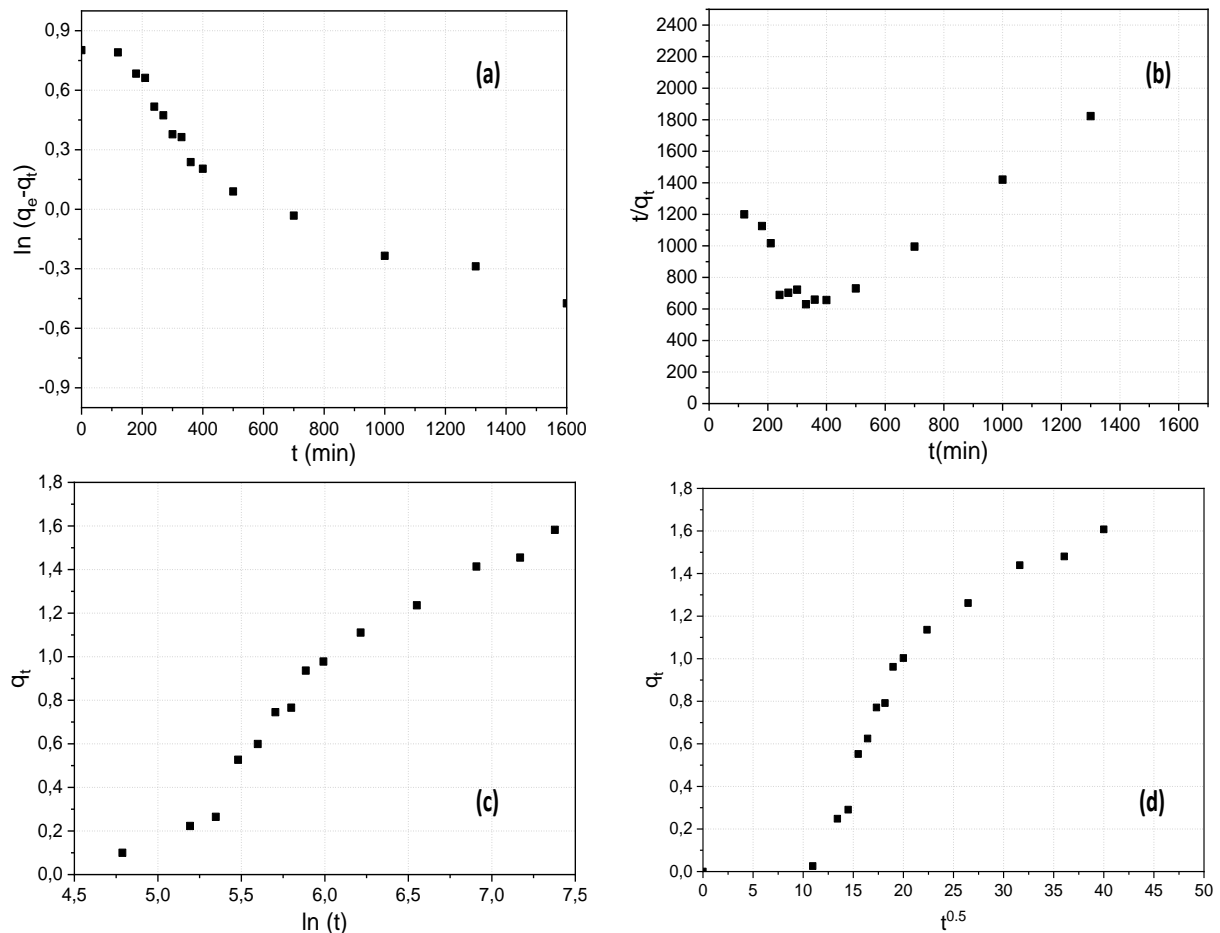


Figure 2.18 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre (a), de pseudo-second ordre (b), de modèle d'Elovich (c) et de la diffusion intra particulaire (d) pour l'adsorption de thiophène à une concentration initiale de 100 ppm et  $m_{CA-MC}=1g$ .

Les résultats des paramètres cinétiques sont rassemblés dans le tableau 2.14. L'applicabilité des modèles de pseudo premier ordre, de pseudo deuxième ordre et d'Elovich à la cinétique de sorption du thiophène par le CA-MC a été évaluée en comparant la valeur des coefficients de corrélation,  $R^2$ .

Le meilleur modèle cinétique décrivant l'adsorption de thiophène est le modèle d'Elovich ( $R^2=0,9507$ ). En effet, ce modèle est un modèle bien connu qui décrit l'adsorption de gaz-solide [324]. Cela signifie que l'étape limitante de la vitesse d'adsorption est l'adsorption chimique



entre le thiophène et les sites actifs de CA-MC. Selon les hypothèses de modèle d'Elovich, il y a probablement deux types de sites de sorption impliqués dans le processus d'adsorption : l'un avec les groupes oxygénés de surface par complexation et l'autre avec les électrons  $\pi$  des couches graphène de charbon actif par l'interaction électrostatique [326].

Tableau 2.14 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du thiophène par le CA-MC.

	CA-MC
$q_{e, \text{exp}}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	1,65
<b>Pseudo-premier ordre</b>	
$q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	1,99
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$0,80 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,8893
<b>Pseudo-second ordre</b>	
$q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,77
$K_2$ (g mmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$3,80 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,7920
<b>Modèle d'Elovich</b>	
$\beta$ (mmol g <sup>-1</sup> )	1,63
$\alpha$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$6,19 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,9507

En outre, l'influence de la résistance au transfert de masse sur l'adsorption de thiophène par le CA-MC a été vérifiée en explorant le modèle de la diffusion intra-particulaire de Weber et Morris (voir Eq 2. 16). Selon ce modèle, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$  doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intra particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. D'où, la diffusion intra-particulaire peut être ainsi considérée comme l'étape qui contrôle le processus d'adsorption [136].

Dans notre cas, la déviation de la ligne de modèle de diffusion intra-particulaire par rapport à l'origine représente l'effet de la diffusion à travers le film entourant les particules de CA-MC. De ce fait, plus la déviation est importante, plus l'effet de transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus d'adsorption est significatif [327]. Le tableau 2.15 illustre les paramètres de modèle de diffusion intra-particulaire. On note que la ligne représentative de ce modèle (voir figure 2.18d) ne passe pas par l'origine et que le coefficient de corrélation ( $R^2=0,8768$ ) est faible. D'où ce résultat montre que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule phase qui contrôle de l'adsorption [312]. Par conséquent, l'adsorption de thiophène peut être le résultat d'un mécanisme complexe qui consiste en un transport cinétique et intra-particulaire dans les pores de l'adsorbant [327].

Tableau 2.15 : Calcul des paramètres de la diffusion intra-particulaire.

	$K_{id}$ ( $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ )	C (cal)	$R^2$
CA-MC	$48,20 \times 10^{-3}$	-0,15	0,8768

Ceci est confirmé par la représentation graphique de phénomène d'adsorption illustrée dans la figure 2.19, où l'adsorption de thiophène s'est produite en deux phases : une phase rapide et une autre lente. La phase rapide est due à la grande disponibilité de sites actifs vacants sur la surface de CA-MC. Au fur et à mesure que le temps s'écoule, une étape plus lente aura lieu où les sites actifs sur lesquels le thiophène se lie deviennent moins nombreux. La monocouche de thiophène à la surface extérieure de CA-MC devient avec le temps saturé car la quantité de molécules de thiophène est supérieure aux sites disponibles. La saturation de cette couche par le thiophène force le système à empêcher les changements afin de rester dans un état d'équilibre, ce qui conduit à l'établissement d'une phase lente d'adsorption [324].

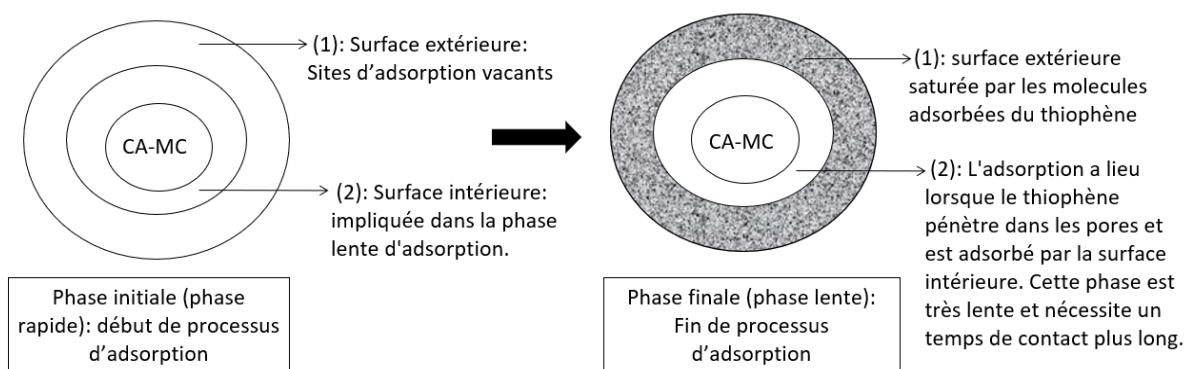


Figure 2.19 : Schéma de processus d'adsorption de thiophène par le CA-MC.

#### 2.9.4 Isothermes d'adsorption de thiophène par le CA-MC

Pour effectuer l'étude des isothermes d'adsorption de thiophène par le CA-MC en phase gazeuse dans les conditions ambiantes de pression et de température, trois modèles d'isotherme ont été exploités dans ce travail :

- le modèle de Langmuir ;
- le modèle de Freundlich ;
- le modèle de Langmuir-Freundlich.

La signification et la spécification de chaque modèle seront développées dans le prochain paragraphe.

### 2.9.4.1 Présentation des modèles utilisés

Différents modèles ont été utilisés dans la littérature pour décrire les isothermes d'adsorption. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich sont les modèles les plus fréquemment utilisés pour le processus d'adsorption. Dans ce travail, nous avons utilisé ces modèles isothermes pour évaluer les données expérimentales d'adsorption de thiophène par le CA-MC en phase gazeuse dans les conditions ambiantes.

L'isotherme de Langmuir est défini par :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq 2. 17}$$

Où  $q_m$  est la valeur de saturation de  $q_e$  et  $K_L$  est la constante de Langmuir. Dans ce modèle, il est supposé que le nombre de sites d'adsorption à la surface de CA soit fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. Ce modèle néglige l'interaction entre les particules adsorbées [328].

Le modèle de Freundlich est défini par :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq 2. 18}$$

Où  $K_F$  et  $1/n$  sont les constantes de Freundlich. Le modèle de Freundlich peut être appliqué dans de nombreux cas, et en particulier dans le cas d'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées à de faibles concentrations. Malgré sa précision, ce modèle ne fournit par une limite supérieure aux concentrations adsorbées en phase solide [110].

Le modèle de Langmuir-Freundlich est défini par :

$$q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (K_{LF} C_e)^{\frac{1}{n}}} \quad \text{Eq 2. 19}$$

Où  $K_{LF}$  et  $n$  sont des constantes de ce modèle. La valeur de  $n$  indique l'hétérogénéité des énergies de site d'adsorption. Le modèle de Langmuir-Freundlich est capable de décrire la distribution de l'isotherme d'adsorption d'un adsorbat à des concentrations qui sont élevées ou faibles [329].

### 2.9.4.2 Résultats des isothermes d'adsorption de thiophène par le CA-MC

La relation entre la quantité de thiophène adsorbée et sa concentration à l'équilibre à une température et une pression constante peut être représentée par un isotherme d'adsorption. L'isotherme d'adsorption est la méthode la plus utilisée pour représenter l'état d'équilibre d'un système d'adsorption. D'après la figure 2.20, on note que la capacité d'adsorption de thiophène

( $q_e$ ) augmente avec la progression de sa concentration à l'équilibre ( $C_e$ ). Par conséquent, l'isotherme d'adsorption à l'équilibre peut être utilisée pour décrire le comportement d'interactivité entre l'adsorbat et l'adsorbant ainsi que la conception de système d'adsorption [110].

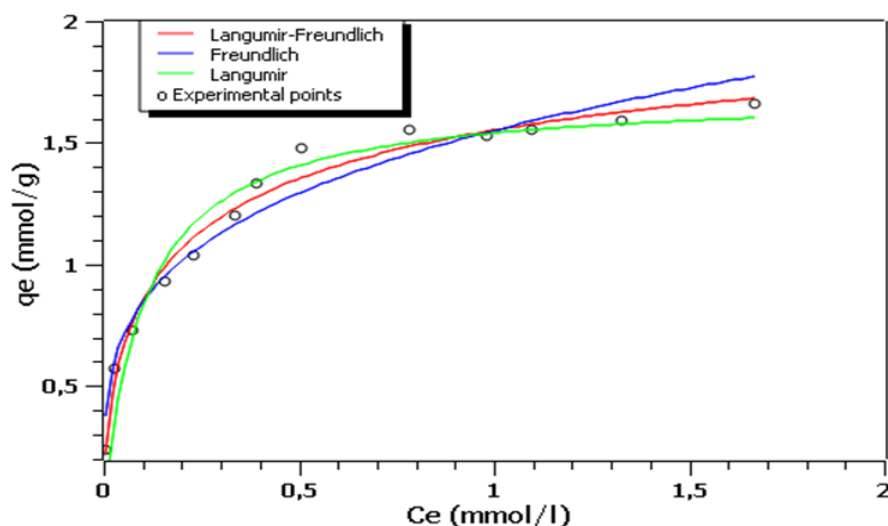


Figure 2.20: Isothermes d'adsorption de thiophène par le CA-MC à 25 °C.

Les capacités d'adsorption calculées à partir de différents isothermes (voir figure 2.20) sont listées dans le tableau 2.16. Il ressort clairement à partir des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) que l'isotherme de Langmuir-Freundlich correspond beaucoup mieux aux données actuelles que les isothermes de Langmuir et Freundlich. Ces résultats montrent que l'isotherme de Langmuir-Freundlich représente les données d'adsorption de thiophène par le CA-MC dans la gamme de la concentration étudiée. Selon ce modèle, l'adsorption d'une molécule de thiophène ne se fait pas sur un site d'adsorption mais sur  $1/n$  site. Ceci est expliqué par le fait que l'isotherme de Langmuir-Freundlich est basé sur l'hypothèse qu'un adsorbant a une surface très hétérogène avec différents sites d'adsorption ou différents groupes fonctionnels.

Tableau 2.16 : Calculs des paramètres des isothermes d'adsorption de thiophène par le CA-MC.

Langmuir			Freundlich			Langmuir- Freundlich			
$q_m$ (mmol/g)	$K_L$ (l/mmol)	$R^2$	$K_F$ $l^{1/n} \text{ mmol}^{(1-1/n)} \text{ g}^{-1}$	$1/n$	$R^2$	$q_m$ (mmol/g)	$K_{LF}$ (l/mmol)	$1/n$	$R^2$
1,70	9,44	0,9504	1,55	0,33	0,9582	2,23	4,07	0,56	0,9880

### 2.9.4.3 Positionnement des capacités d'adsorption de thiophène par le CA-MC par rapport à la littérature

En raison de l'absence de toute référence traitant l'adsorption de thiophène en phase gazeuse dans les conditions ambiantes, nous avons établi une étude comparative avec d'autres résultats rapportés dans diverses recherches afin de connaître la plage des capacités d'adsorption de thiophène par différents adsorbants ( voir le tableau 2.17).

Bien que le CA-MC développé dans cette étude a fourni une meilleure capacité d'adsorption que les autres adsorbants issus des travaux d'Edinger et al. [321] et de Prajapati et al. [330], il reste moins performant que les zéolites de Ag-Y et Cu-Y [104]. Ceci peut être dû à la différence de la chimie de surface, les propriétés texturales ainsi que de la force de liaison entre le thiophène et ces adsorbants [331]. Une étude comparative avec le tétrahydrothiophène (THT) dans les mêmes conditions opératoires a montré une capacité d'adsorption étroite entre le CA-MC et le matériau Fiber-cloth (ACFC). D'où l'efficacité de CA-MC dans le cas de l'élimination de thiophène.

Tableau 2.17 : Capacité de désulfuration de thiophène en phase gaz par différents adsorbants.

Adsorbants	Conditions	Adsorbat	Température (°C)	Capacité d'adsorption (mmol/g)	Réf
Ag-Y	Phase gaz (mode dynamique)	Thiophène	180	2,602	[104]
Cu-Y			90	3,910	
Na-ZSM5			90	1,023	
Charbon actif commercial			100	0,138	[321]
Nanofibre de carbone dopé par le Ni/Cu			150	0,006	[330]
Matériau en fibres-tissu (ACFC)	Phase gaz (mode statique)	Tétrahydrothiophène (THT)	25	2,300	[331]
CA-MC	Phase gaz (mode statique)	Thiophène	25	2,230	Ce travail

## Conclusion

Dans ce chapitre l'étude de la décomposition thermique de différents résidus agroalimentaires (résidus dattiers, noyaux d'olives et marc du café) en utilisant l'analyse thermogravimétrique ATG avec différentes vitesses de chauffage a été effectué. Plusieurs méthodes cinétiques typiques ont été utilisées pour analyser les données TG et DTG afin de calculer les paramètres cinétiques, notamment les méthodes de Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn Wall Ozawa (FWO), le modèle à énergie d'activation distribuée (DAEM) et la méthode de Friedman. Une étude approfondie de comportement de la pyrolyse de ces biomasses pourrait fournir des lignes directrices pour leur utilisation comme une future source d'énergie. Le modèle de Friedman s'est avéré être la meilleure méthode pour décrire le processus de pyrolyse de ces résidus. Il en résulte que l'énergie d'activation obtenue par la méthode de Friedman est indépendante de taux de chauffage, ce qui réduit l'erreur d'évaluation de l'activation énergie.

En examinant les résultats de l'étude cinétique, le marc de café a été choisi comme un précurseur candidat pour la production de charbon actif et tester ses capacités comme adsorbant innovant vis-à-vis l'élimination de thiophène choisi auparavant comme modèle des composés soufrés présents dans les volatils issus de la pyrolyse des PU. Le CA préparé à partir du marc du café (CA-MC) par activation chimique avec l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) a été optimisé à l'aide de la méthodologie de surface de réponse (MSR). L'optimisation de processus de production de CA a été explorée avec succès par le plan de Box-Behnken de MSR en utilisant trois facteurs : la concentration d'acide, le taux d'imprégnation et la température d'activation. Les réponses choisies pour ce plan d'expériences sont : le nombre d'iode (IN) et le nombre de bleu de méthylène (BM). L'ANOVA de ce plan a indiqué que le taux d'imprégnation et la concentration d'acide ont l'effet le plus significatif sur l'adsorption d'iode, tandis que la concentration d'acide, le rapport d'imprégnation et la température d'activation ont tous un impact significatif sur l'adsorption de bleu de méthylène. Les conditions optimales de production de CA pour une adsorption maximale d'iode et de bleu de méthylène ont été définies à une température d'activation de 500 °C, un rapport d'imprégnation de 1,5 g/g, et une concentration d'acide phosphorique de 68,7% m. La caractérisation de CA-MC par la titration de Boehm confirment que les acides carboxyliques sont les principaux groupes fonctionnels présents à la surface du CA-MC. D'autre part l'analyse BET de CA-MC montre que les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote présentent un isotherme hybride typique de type I-IV avec hystérésis de type H2 et que la  $S_{BET}$  de CA-MC est de 410 m<sup>2</sup>/g. Par la suite, le CA-

MC optimisé par la MSR a été utilisé pour la désulfuration absorptive de thiophène en la phase gaz à température ambiante.

Il ressort que le meilleur modèle cinétique décrivant l'adsorption de thiophène par le CA-MC est le modèle d'Elovich qui suggère qu'il y a probablement deux types de sites de sorption impliqués dans le processus d'adsorption de thiophène : l'un avec les groupes de surface de l'oxygène par complexation et l'autre avec les électrons  $\pi$  des couches de graphène de charbon actif par interaction électrostatique. En analysant les résultats cinétiques, on peut conclure que l'adsorption de thiophène par le CA-MC a lieu grâce un mécanisme complexe qui consiste à l'ensemble d'un transport cinétique et intra-particulaire dans les pores de l'adsorbant. Une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et l'isotherme de Langmuir-Freundlich a été enregistrée. Selon ce modèle, l'adsorption du thiophène s'effectue via  $1/n$  site.

Cette étude a été établie afin d'avoir une idée sur les capacités d'adsorption de charbon actif préparé à partir de marc de café, vis-à-vis l'élimination thiophène. Bien que les capacités d'adsorption rapportées par le CA-MC soient prometteuses, les expériences ont été réalisées dans des conditions ambiantes alors que l'application envisagée de CA-MC est le traitement des volatils issus de la pyrolyse des pneus usagés à des températures élevées (environ 500 °C). Dans la suite de ce travail, et faute de limitation de matériel laboratoire existant, le CA-MC ne peut pas être produit en suffisantes quantités pour les essais de désulfuration des volatils issus de la pyrolyse des PU en mode dynamique. Donc, on a choisi de travailler avec un charbon actif commercial et comparer ses performances aux biochars bruts non activés issus du marc de café et des noyaux des dattes.

Les résultats exposés dans ce chapitre font l'objet de deux articles publiés récemment.

# **Chapitre 3 : Matériaux utilisés et méthodologie de traitement des espèces volatils issues de la pyrolyse des pneus usagés**

## **Introduction**

Le chapitre précédent a montré la complexité de la structure physique et de la composition chimique de quelques biomasses lignocellulosiques. Chacune de leurs caractéristiques physico-chimiques est susceptible d'intervenir dans le comportement épuratoire des biochars issus de ces biomasses, qu'ils soient utilisés comme adsorbants ou comme catalyseurs. Dans le but d'améliorer la fraction volatile issue de la pyrolyse des pneus usagés par désulfuration et craquage, on a mis d'accent sur deux résidus : le marc de café et les noyaux de dattes. Dans ce respect, les performances de désulfuration et de craquage des biochars bruts issus de ces deux biomasses seront comparées à celle de charbon actif commercial.

Pour ce faire, la première partie de ce chapitre présente les critères de choix du liquide synthétique représentatif des HPPU. La seconde partie décrit les procédés utilisés pour la production des biochars et les différentes techniques analytiques mises en œuvre pour caractériser leurs propriétés physico-chimiques. Ces caractéristiques sont primordiales pour déterminer la capacité de ces matériaux à être utilisés pour les essais de désulfuration et de craquage. Quant à la troisième partie, elle se focalise sur la description et la caractérisation d'un réacteur de traitement des composés cibles (goudrons, thiophène) présents dans les volatils issus de la pyrolyse des PU « cracker » spécialement conçu pour cette étude. Cette partie décrit le pilote expérimental conçu et présente les conditions opératoires choisies pour l'étude de l'efficacité épuratoire des biochars et de charbon actif commercial envers le traitement de mélange synthétique choisi (par désulfuration et craquage).



### **3.1 Choix de milieu synthétique représentatif des huiles de pyrolyse des pneus usagés**

La mise en œuvre de notre procédé a suscité plusieurs questions autour du traitement des huiles de pyrolyse des pneus usagés. Il s'agissait essentiellement d'apporter des éléments de réponse à la question suivante :

*Quel liquide synthétique doit-on sélectionner pour réaliser une étude expérimentale paramétrique réussie de la désulfuration et de craquage des produits de pyrolyse des pneus usagés?*

L'utilisation d'un liquide synthétique représentatif des huiles de pyrolyse des pneus et des polluants soufrés qu'elles contiennent est indispensable devant la complexité et la non reproductibilité des huiles de pyrolyse. Cette solution synthétique permettra de réaliser des études paramétriques de la désulfuration et de craquage et d'identifier les phénomènes de compétition lors de la désulfuration par adsorption.

#### **3.1.1 Synthèse bibliographique des liquides synthétiques utilisés**

Il est bien entendu que la composition du liquide issu de la pyrolyse des pneus usagé est complexe. Par conséquent, nous avons pensé à effectuer la désulfuration sur un mélange synthétique représentatif des HPPU. Les liquides synthétiques des carburants utilisés dans la littérature pour les essais de désulfuration sont présentés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des liquides synthétiques des carburants utilisés dans la littérature

Composés	Références										Cette étude
	[332]	[333]	[334]	[335]	[336]	[337]	[338]	[339]	[312]	[340]	
T	X	X	X							X	X
BT	X	X	X	X							
DBT	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
MBT	X	X									
MDBT	X	X		X							
DMDBT	X	X		X							
	Solvant										
Hexane	X	X	X			X		X	X		
Toluène	X	X	X		X	X		X	X	X	X
Heptane											
n-Hexadécane				X			X				

### 3.1.2 Choix du liquide synthétique

Pour bien mener l'étude expérimentale, ce travail s'est focalisé sur le traitement ex-situ à haute température des polluants issus de la pyrolyse de pneus. Les polluants visés par ce traitement sont : le thiophène et les goudrons.

Comme déjà mentionné par l'étude bibliographique, le thiophène est l'un des composés soufrés organiques prédominants dans l'huile de pyrolyse de pneus usagés. Les goudrons sont aussi des produits issus de la pyrolyse des PU condensables à partir de 400 °C. Ils sont issus de la dégradation thermique des principaux composants des pneumatiques, le caoutchouc styrène-butadiène (SBR), et le polyisoprène (IR). Ils sont représentés par la molécule de toluène dans notre cas. De ce fait, un couplage des phénomènes d'adsorption de thiophène et de craquage des goudrons dans un réacteur post-pyrolyse à lit fixe sera étudié.

En outre, et afin d'augmenter la complexité de mélange synthétique choisi (toluène + thiophène) et s'approcher plus des HPPU, une autre molécule a attiré notre attention qui est : le limonène de formule  $C_{10}H_{16}$ . En effet, la plupart des études [25] indiquent que la concentration de dipentène (ou encore limonène) dans les HPPU est prédominante. Cette précieuse molécule provient essentiellement de la dégradation thermique du polyisoprène qui est un composant majoritaire des pneus. Les conditions opératoires de la pyrolyse des PU ont une influence significative sur le rendement en dipentène. Il faut souligner ainsi que le paramètre le plus influençant la production du limonène est la température de pyrolyse. En effet, la production maximale du limonène se situe généralement entre 400 et 500 °C [30]. Basé sur les informations bibliographiques, on a constaté que l'obtention d'une fraction hautement concentrée de dipentène de bonne qualité à partir des HPPU n'est pas un exercice trivial et en particulier, la séparation entre les molécules soufrées et le limonène .

L'objectif de cette partie est l'identification d'un meilleur mélange synthétique pour cela notre intérêt s'est porté sur un liquide pyrolytique synthétique innovant composé de toluène, thiophène et limonène. Par la suite, les performances d'adsorption du thiophène et du craquage du toluène par les biochars bruts, produits à l'échelle laboratoire, et le charbon actif commercial choisis auparavant seront testées. Le comportement de la molécule de limonène en présence de ces matériaux sera évalué.

## 3.2 Production des biochars

Cette partie décrit les différentes étapes intervenant dans la production des biochars. Les biomasses entrantes ainsi que les procédés utilisés pour la production des biochars sont présentés.

### 3.2.1 Biomasses entrantes

Les matériaux utilisés dans la suite de ce travail sont des déchets générés par la phoeniciculture tunisienne (noyaux des dattes) et par les industries de production de café soluble (marc de café) (voir figure 3.1). Les gisements de ces résidus sont développés dans la section 2.1 du chapitre 2.

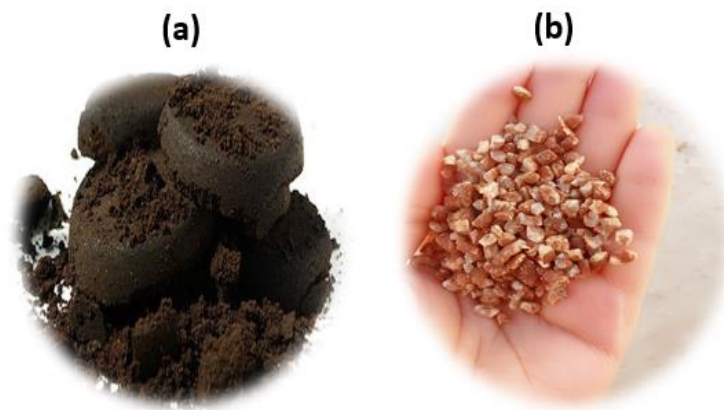


Figure 3.1 : Photographies des biomasses entrantes : (a) marc de café (MC) et (b) noyaux des dattes (ND).

Ces biomasses sont collectées, séchées et stockées pour les essais de préparation des biochars par pyrolyse.

### 3.2.2 Description du procédé de granulation

Il est important de noter que ce procédé ne concerne que le marc de café. Un moulin à granulés (développé en laboratoire de l'ICAM) a été utilisé pour obtenir des granulés à partir de la poudre de marc de café séchée auparavant (voir figure 3.2). Pour ce faire, plusieurs paramètres ont été testés et optimisés (eau, vitesse de rotation, débit de la matière à l'entrée) afin de produire des granulés de bonne résistance.

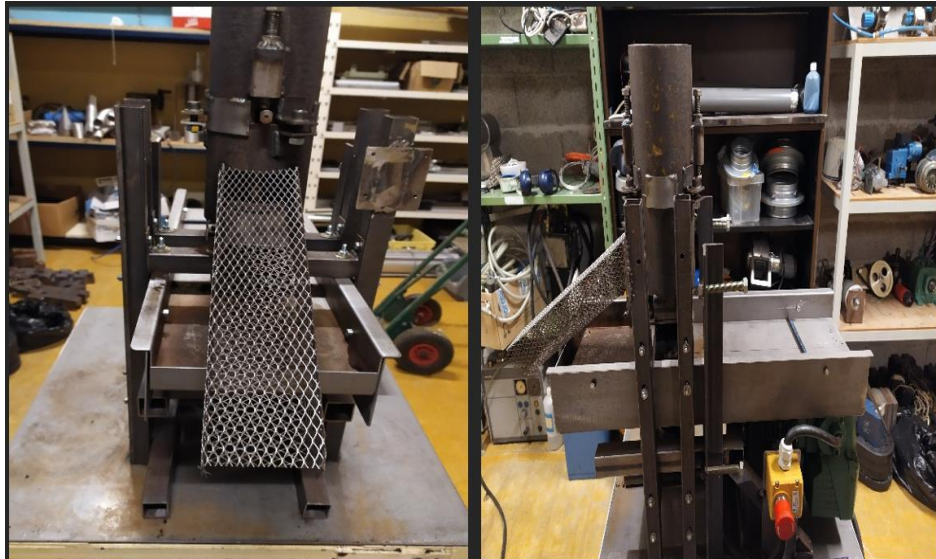


Figure 3.2 : Appareil de pelletisation.

Des pellets de MC ont été obtenues avec un diamètre de 4 mm et une longueur comprise entre 5 et 10 mm (voir figure 3.3). Une fois obtenues, les pellets de cafés sont séchés dans l'étuve à une température de 80 °C pendant 24 h, puis stockées pour les essais de pyrolyse.



Figure 3.3 : Pellets de marc de café produites par le procédé de granulation.

### 3.2.3 Description du procédé de préparation des biochars

La production des biochars a été réalisée par pyrolyse au laboratoire GEPEA de l'IMT Atlantique. La figure 3.4 présente le réacteur de pyrolyse utilisé pour la préparation de différents types de biochar à 750 °C, une vitesse de chauffe de 5 °C/min et pendant 3 heures. Cette température est la grandeur maximale supportée par la résistance chauffante du réacteur utilisé. Ce choix de température est porté afin de garantir qu'aucune réaction de pyrolyse complémentaire ne s'effectue pendant le processus de traitement de mélange pyrolytique synthétique (à 500 °C). En outre, l'installation de pyrolyse, sert à décomposer la matière organique dans un réacteur (1) de volume utile de 3 litres. Le réacteur est chauffé à l'aide d'une

coquille (2) reliée à un régulateur qui permet de chauffer avec une puissance de chauffe maximale de 5 kW. Afin d'éviter que les produits volatils de la pyrolyse ne se condensent dans la canalisation, deux résistances électriques (3) chauffent la canalisation. Elles sont commandées à l'aide d'un thermocouple placé en aval de la partie chauffée de la canalisation, et reliées à un régulateur. Par ailleurs le réacteur est purgé avant chaque essai afin d'évacuer les produits volatils de la pyrolyse en utilisant un flux d'azote qui est introduit par la prise (4). Le gaz trouvé dans le réacteur est emporté vers un condenseur refroidi à l'eau (5). Afin de contrôler le profil de température lors de la pyrolyse, quatre thermocouples ont été placés radialement et axialement dans le réacteur par l'intermédiaire de sondes fixées au couvercle du réacteur. Le profil de température dans le réacteur est enregistré dans un micro-ordinateur par l'intermédiaire d'une centrale d'acquisition.

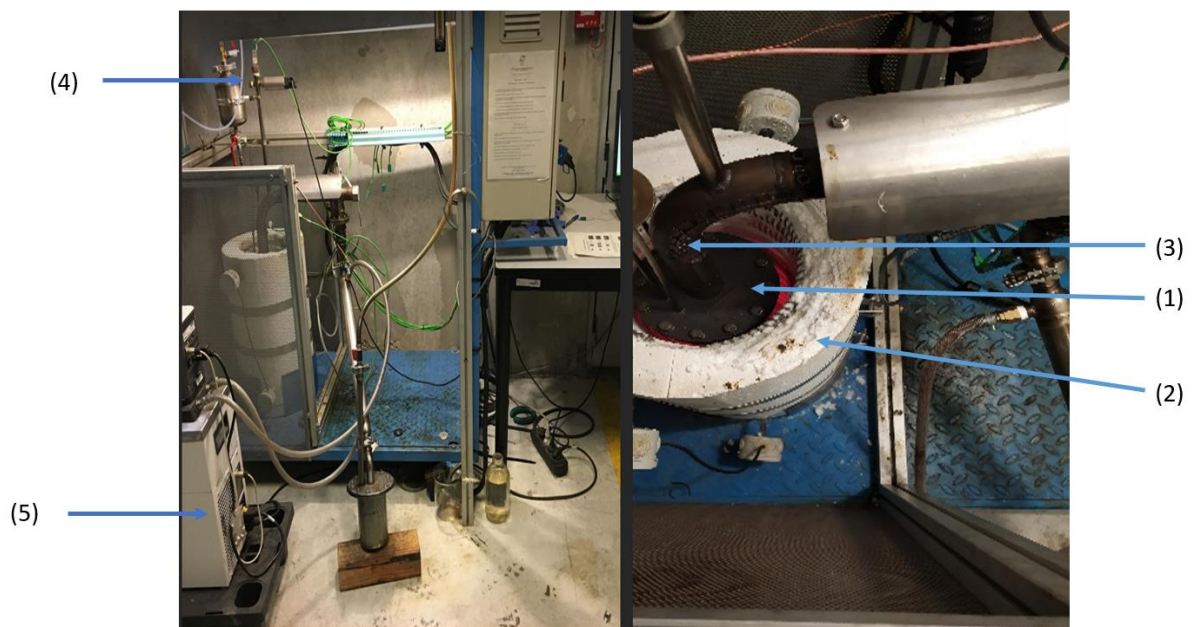


Figure 3.4 : Réacteur de pyrolyse.

### 3.2.4 Calcul de rendement de biochar

Le rendement en biochar est calculé selon l'équation ci-dessous :

$$\eta_X (\%) = \frac{m_X}{m_{\text{précuteur sec}}} \times 100 \quad \text{Eq 3. 1}$$

Avec

$\eta_X$  : le rendement d'un produit X en %.

$m_X$  : la masse du produit x.

$m_{\text{précuteur sec}}$  : la masse de la biomasse sèche.

Les rendements des trois principaux types de produits (gaz, liquide, solide) et leurs compositions chimiques, dépendent de la biomasse, mais également des conditions opératoires, telles que la température, la vitesse de chauffe, le temps de séjour et la densité de flux de chaleur apporté à la biomasse [152], [341]. D'où, la distribution des produits de pyrolyse et leur qualité dépendent fortement des paramètres du procédé. Ainsi, le rendement en production du biochar à partir de la biomasse dépend essentiellement de la composition de la biomasse (humidité, cellulose, lignine, etc.). D'ailleurs, la valorisation des sous-produits de ces résidus en biocarburant s'inscrit dans une démarche économique et environnementale. Dans ce cadre, les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le but de produire du biochar et examiner ses propriétés catalytiques et absorbantes envers l'élimination du thiophène et le craquage des goudrons (toluène).

### **3.3 Caractérisation physico-chimique des matériaux utilisés**

Trois matériaux ont été utilisés dans cette thèse :  $C_{\text{café}}$ ,  $C_{\text{dattes}}$ ,  $C_{\text{AC}}$ . Les biochars ainsi que le charbon actif commercial utilisés dans cette étude sont des matériaux complexes dont les propriétés peuvent être impliquées dans les mécanismes épuratoires d'adsorption et de craquage catalytique. Dans le but d'identifier les relations existantes entre les éléments de la microstructure de ces matériaux et leurs efficacités épuratoires, une caractérisation multi-échelle de ces matériaux a été entreprise.

Les matériaux concernés par cette caractérisation sont :

- le biochar de marc de café noté  $C_{\text{café}}$  ;
- le biochar des noyaux de dattes noté  $C_{\text{dattes}}$  ;
- le charbon actif commercial extrudé de la marque EHEIM AKTIV noté  $C_{\text{AC}}$  .

#### **3.3.1 Analyse élémentaire et analyse immédiate**

Les analyses élémentaires (CHNS) et immédiates ont été effectuées sur les biochars et le charbon actif.

Le taux d'humidité est déterminé en plaçant 5 g de matériau dans une étuve à 105 °C. La masse est relevée quotidiennement jusqu'à stabilisation. La perte de masse correspond à la teneur massique en humidité du matériau.

Le protocole de la détermination de la teneur de cendres et l'analyse élémentaire sont développés dans l'Annexe A.

### **3.3.2 Espèces minérales**

Une caractérisation fine des espèces minérales est nécessaire pour comprendre leur activité dans le processus d'épuration. Les minéraux ont été déterminés à l'aide de spectrométrie de fluorescence des rayons X présentée dans l'Annexe A. Cette technique a été utilisée pour déduire la nature et la quantité des espèces minérales.

### **3.3.3 Propriétés texturales**

Afin de caractériser les propriétés texturales des matériaux utilisés, la théorie BET a été appliquée pour déterminer la surface spécifique. En effet, la mesure des surfaces spécifiques, des volumes microporeux et mésoporeux des matériaux est réalisée par adsorption/désorption d'azote à 77 K. La méthode de BET est développée dans l'Annexe B.

### **3.3.4 Caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La caractérisation morphologique des échantillons solides ( $C_{\text{café}}$ ,  $C_{\text{dates}}$ ,  $C_{\text{AC}}$ ) a été appréhendée moyennant la technique de microscopie électronique à balayage (MEB). C'est une technique fondée sur l'excitation des électrons. Elle est conçue sur la détection des électrons secondaires émergents à la surface d'un solide donné sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface examinée et permet d'emporter des images avec un aptitude séparatrice souvent inférieur à 5 nm et une ample profondeur de champ. Dans notre cas, l'échantillon solide donné est ajusté sur un support adhésif en veillant à ne pas avoir un excédent d'échantillon qui risquerait d'altérer la pompe engendrant le vide dans l'enceinte de test. Les clichés obtenus ont été effectués sur un microscope de type JEOL JSM 5800LV.

### **3.3.5 Groupes Oxygénés**

Les groupes oxygénés présents à la surface des biochars et de  $C_{\text{AC}}$  ont été étudiés à l'aide de la titration de Boehm. Selon les fonctions de surface en présence, l'adsorbant possédera un caractère plus ou moins acide et présentera une affinité chimique variable selon le polluant à adsorber. Cette méthode est bien décrite dans l'Annexe B.

### **3.3.6 pH et point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )**

Des mesures de pH sont réalisées pour identifier la nature des espèces soufrées fixées sur les biochars après adsorption de thiophène. Pour cela, une masse de 0,4 g de chaque matériau est



ajoutée à 20 ml d'eau distillée. La suspension est agitée pendant au moins 24 heures puis filtrée sur un filtre Buchner. Enfin, le pH de la solution est mesuré [342]. Le pH de surface des biochars et de  $C_{AC}$  est mesuré également par la méthode PZC (« point of zero charge »). Cette méthode est développée dans l'Annexe B.

### **3.4 Pilote d'épuration des volatils issues de la pyrolyse des pneus usagées**

Un pilote d'épuration des volatils, issues de la pyrolyse de pneus usagés, a été spécialement conçu pour répondre aux besoins des travaux de cette thèse et qui se résument comme suit :

- le craquage des goudrons présents dans l'huile pyrolytique ;
- la désulfuration par adsorption à haute température du thiophène.

Le dispositif expérimental mis en place ainsi que les protocoles opératoires suivis sont décrits dans cette partie.

#### **3.4.1 Description de dispositif expérimental "cracker"**

La figure 3.5 présente l'unité pilote qui était constituée seulement du cracker (conçu à l'Icam). Des nombreuses modifications ont été amenées dans le laboratoire DSEE de l'IMT Atlantique afin d'assurer son bon fonctionnement.



Figure 3.5 : Cracker avant modification

Pour assurer le bon fonctionnement du cracker, on a mis en place tout un système électrique gérant le contrôle du banc d'essai ainsi qu'un système sécurité et une ventilation (voir figure 3.6).

Le banc d'essais Cracker est composé d'un tube munit d'une grille fine constituant le réacteur. Il peut être chauffé jusqu'à 800 °C. Le gaz traversant le réacteur est réglé en débit et peut être préchauffé jusqu'à 200 °C. Une pousse seringue permet d'injecter le liquide synthétique.

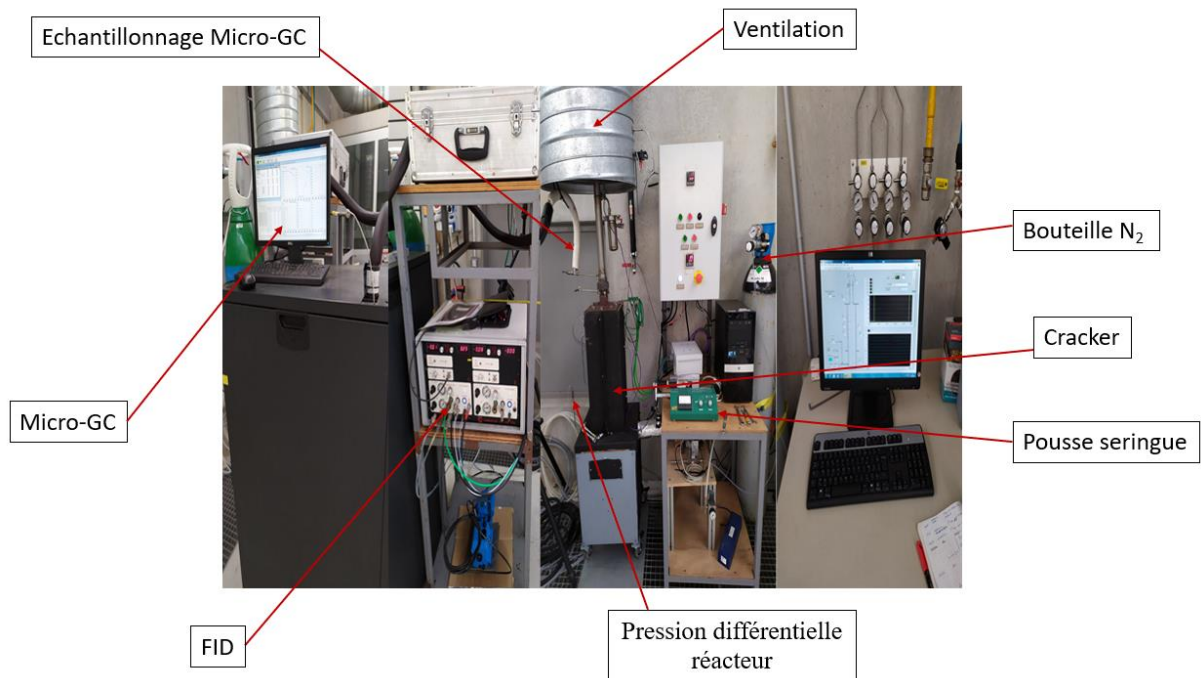


Figure 3.6 : Cracker de désulfuration (après modification)

Le tableau 3.2 présente les repères d'instrumentations. Un coffret électrique permet la commande et la régulation du préchauffeur du gaz (TIC12) ainsi que le chauffage du cracker (TIC10). En effet, l'interface opérateur permet de piloter le débit de gaz entrant dans le réacteur à travers un régulateur de débit massique (FIC14). Le logiciel permet également le suivi et l'enregistrement des températures interne, en amont, et en aval du réacteur ainsi que la pression différentielle entre l'entrée et la sortie.

Pour la sécurité, un pressostat différentiel permet de détecter le bon fonctionnement du ventilateur qui assure l'extraction des gaz produits par le cracker. Si le pressostat n'est pas actionné :

- L'alimentation du pousse seringue est coupée ;
- Le préchauffeur de gaz est arrêté ;
- Le chauffage du réacteur est arrêté.

Un seuil de débit minimal (FSL14) est fixé à partir du signal du régulateur de débitmètre massique. Par ailleurs, le logiciel de supervision compare le seuil (TSL5) à la mesure de la température en amont du réacteur (TE5) afin d'autoriser le fonctionnement de la pousse

seringue. La pousse seringue est active que si un débit minimal d'azote et une température d'évaporation sont assurées.

Tableau 3.2 : Les repères d'instrumentation du cracker

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Gamme</b>
PI0	Manomètre Azote	0 à 5 bars
TE1	Température interne réacteur	0 à 750 °C
TE2	Température interne réacteur	0 à 750 °C
TE3	Température interne réacteur	0 à 750 °C
TE4	Température interne réacteur	0 à 750 °C
TE5	Température amont réacteur	0 à 750 °C
TSL5	Seuil de température basse gaz	Seuil à 150 °C
TE6	Température aval réacteur	0 à 750 °C
TE9	Température sécurité réacteur	0 à 800 °C
TT9	Recopie température sécurité	0 à 800 °C
TSH9	Seuil température sécurité	Seuil à 750 °C
TE10	Température régulation réacteur	0 à 800 °C
TIC10	Régulateur de température réacteur	0 à 750 °C
DPT11	Pression différentielle réacteur	0 à 100 mbar
TE12	Température préchauffeur de gaz	0 à 300 °C
TIC12	Régulateur préchauffeur de gaz	0 à 200 °C
TSH13	Thermostat sécurité préchauffeur de gaz	Seuil 250 °C
FT14	Débit azote	0 à 2,5 Nm <sup>3</sup> /h
FIC14	Régulateur débit azote	0 à 2,5 Nm <sup>3</sup> /h
FCV14	Vanne de régulation débit azote	
FSL14	Débit minimale d'azote pour lancer la pousse seringue	Seuil à 0,015 Nm <sup>3</sup> /h

Une représentation fonctionnelle de l'unité de désulfuration et du craquage est illustrée par la figure 3.7.

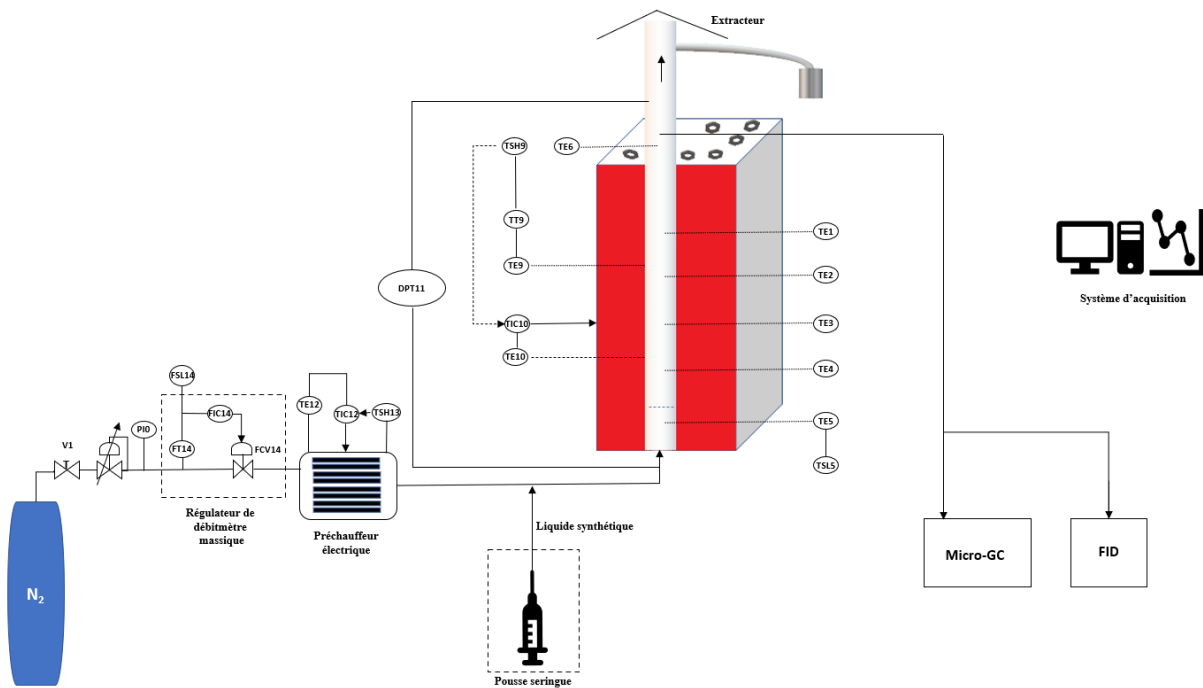


Figure 3.7 : Schéma représentatif de cracker.

Le craquage est réalisé dans un réacteur cylindrique vertical. Trois thermocouples permettent de mesurer la température au cœur du lit ainsi qu'en pied et en tête de lit catalytique (TE2, TE3, et TE1 respectivement) (voir figure 3.7). Deux capteurs de pression sont placés en amont et en aval du réacteur afin de calculer les pertes de charge induites par le système et détecter un éventuel encrassement durant les essais. L'azote est préchauffé en continu jusqu'à 200 °C avant d'entrer dans cracker. L'opération de chauffage sous atmosphère inerte dure 90 min jusqu'à la stabilisation de la température de consigne au sein du réacteur et l'élimination de toute sorte d'humidité présente dans le lit catalytique. Le gaz est alimenté par le bas du lit catalytique. Un flux ascendant a été choisi afin d'éviter le tassement du lit catalytique favorisant les chemins préférentiels. Les dimensions du lit sont : diamètre interne de 3,8 cm, hauteur maximale de 30 cm. Le lit catalytique est constitué d'une grille métallique pour assurer une bonne distribution du gaz, éviter les chemins préférentiels et supporter le lit catalytique (Figure 3.8). Le diamètre des particules des matériaux utilisés sont entre 2 et 3 mm environ.

Dès que le système se stabilise, le mélange synthétique est injecté dans le flux gazeux au moyen d'une pousse-seringue. Le gaz ascendant est épuré en traversant le lit fixe. L'effluent gazeux est analysé en ligne par une micro-GC (R-3000, SRA Instruments). Cet analyseur équipé de quatre colonnes chromatographiques permet de quantifier les gaz permanents ainsi que les goudrons. La pression de fonctionnement de cracker est la pression atmosphérique. Pour des raisons sanitaires, la ventilation est maintenue active tout au long des expérimentations.



Figure 3.8 : Support du lit catalytique.

### 3.4.2 Conditions opératoires

Le bon fonctionnement du pilote expérimental est associé à la valeur du temps de séjour<sup>9</sup> du gaz dans le lit d'épuration. En effet, on a choisi le temps de séjour d'une manière à éviter l'effet de la perte de charge et optimiser l'utilisation de la bouteille d'azote. Pour la majorité des essais réalisés, ce temps de séjour en colonne est fixé à 1,25 s et correspond à ceux mis en œuvre dans les adsorbants industriels (de 0,1 à 5 s) [69], [343]–[345]. Il est important de noter que le volume de lit a été maintenu constant dans toutes les expériences, mais le poids des matériaux variait en raison de leurs différentes masses volumiques. La hauteur de lit est donc fixée tout au long de l'étude à 20 cm de manière à obtenir un temps de séjour proche de celui utilisé dans les applications industrielles. Cependant, certains essais ont permis d'étudier l'influence du temps de séjour sur la capacité d'épuration des biochars et de charbon actif commercial. Pour cela, la hauteur du lit d'adsorption n'est pas modifiée alors qu'un débit volumique inférieur  $Q_v$  est utilisé. Ce qui permet d'augmenter le temps de séjour comme indiqué dans l'équation Eq 3. 2 :

$$t_s = \frac{V_{lit}}{Q_v} = \frac{\left(\frac{\pi \cdot d_i^2}{4}\right) \cdot H_{lit}}{Q_v} \quad \text{Eq 3. 2}$$

Avec

$t_s$  : temps de séjour (s) ;

$Q_v$  : débit de gaz ( $\text{m}^3/\text{min}$ ) ;

$D_i$  : diamètre interne de la colonne (m) ;

$H_{lit}$  : hauteur de lit en (m).

<sup>9</sup> Le temps de séjour correspond à la durée nécessaire pour que le gaz traverse le lit catalytique.

Les conditions opératoires utilisées pour les essais d'adsorption diffèrent selon les objectifs visés par les différents tests. Les paramètres qui ont été variés sont : le débit volumique et donc le temps de séjour, la composition de la matrice gazeuse, le type d'adsorbant, et la température du procédé.

Par ailleurs, dans le cas de l'adsorption dynamique, comment déterminer la courbe de percée est une question très importante car elle fournit les informations de base pour la conception d'un système d'adsorption. Il est d'abord nécessaire de définir des indicateurs afin d'évaluer les performances d'adsorption. Sans les informations de la courbe de percée, il est impossible de déterminer une échelle rationnelle d'une adsorption pour une application pratique. Les résultats obtenus sont présentés sous forme des courbes de percée, tracées à partir des analyses par chromatographie en phase gazeuse.

L'adsorption en lit fixe est un processus qui dépend du temps et de la distance à parcourir. Pendant l'adsorption, les particules d'adsorbant accumulent du polluant tant que l'adsorbant n'est pas saturé. L'équilibre se réalise dans une zone plus ou moins large de lit, nommée zone de transfert de masse (MTZ) ou encore zone d'adsorption comme présentée par la figure 3.9. L'adsorption du polluant sur un lit fixe d'adsorbant est un processus de transfert de masse entre le fluide et la phase solide. Cette zone d'adsorption se déplace ensuite vers le bas à travers le lit en fonction du temps jusqu'à ce que la percée se produise [346]. La concentration de sortie est égale alors à la concentration d'entrée et il n'y a plus d'élimination de polluant. La percée correspond au temps au bout duquel la concentration en polluant dans le gaz épuré (en sortie de colonne) n'est plus nulle, c'est-à-dire que le taux de rétention n'est plus de 100%. Pour des facilités de mesure, la percée est généralement considérée à 5 ou 10% de la concentration de polluant à l'entrée de réacteur [347]. L'adsorbant est souvent remplacé dans les procédés industriels lorsque  $C_t/C_0=0,5$  [348]. La saturation est atteinte quand la concentration en polluant du gaz en sortie de colonne est égale à celle en entrée, c'est-à-dire quand l'adsorbant n'est plus du tout efficace.

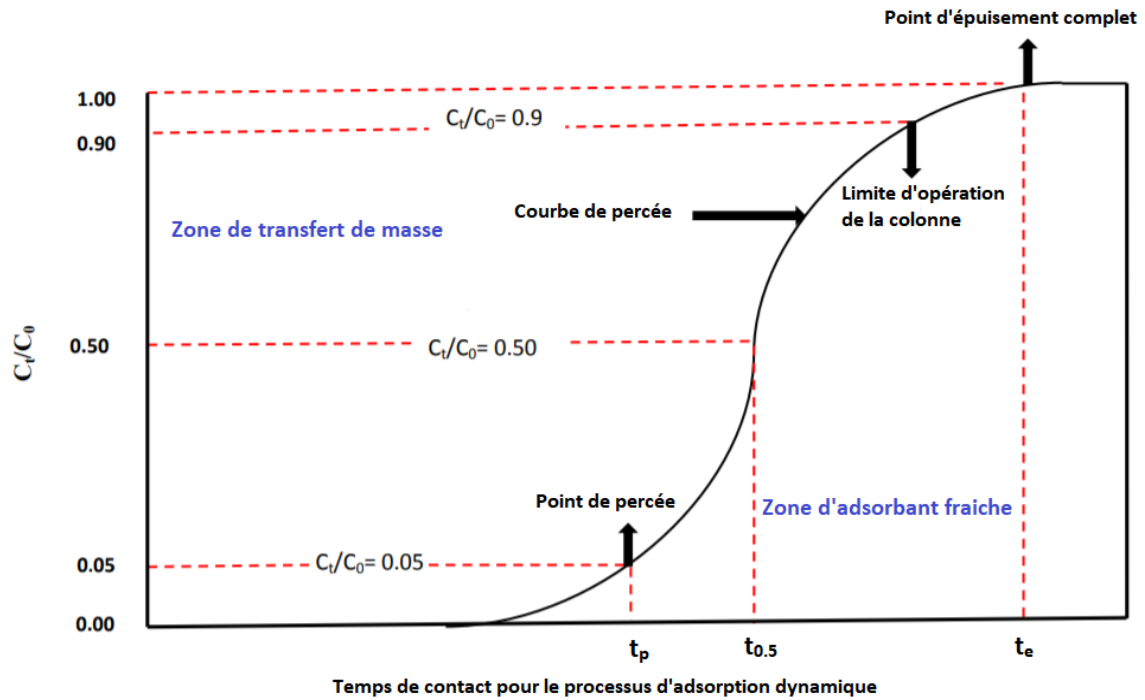


Figure 3.9: Courbe de percée théorique pour l'adsorption d'un polluant dans un lit fixe [348]. Les capacités d'adsorption de thiophène par les différents adsorbants ont été déterminées pour une concentration d'entrée de 500 ppm [349]–[351]. Le temps de percée dans ce travail correspond au moment où la concentration de sortie de thiophène égale à 5% de la concentration d'entrée.

La capacité d'adsorption totale est définie par [352] :

$$W_s = \frac{F \times \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right)}{h_{lit} \times \rho_{matériau}} \quad \text{Eq 3. 3}$$

La capacité d'adsorption au point de percée est :

$$W_p = \frac{F \times \int_0^{t_p} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right)}{h_{lit} \times \rho_{matériau}} \quad \text{Eq 3. 4}$$

$$F = U_0 \times C_0 \quad \text{Eq 3. 5}$$

où

$W_s$  : la quantité totale adsorbée (mg/g) (à la saturation) ;

$W_p$  : la quantité adsorbée au point de percée ( $C/C_0 = 5\%$ ) (mg/g) ;

$t_p$  : temps de percée (moment où  $C/C_0 = 5\%$ ) (min) ;

$t_e$  : temps de saturation (moment où  $C/C_0 = 100\%$ ) (min) ;

$F$  : flux de soluté à l'entrée ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) ;

$U_0$  : vitesse de flux à l'entrée (cm/s) ;

$h_{lit}$  : hauteur de lit (cm) ;

$\rho_{matériau}$  : masse volumique de l'adsorbant ( $g/cm^3$ ).

La capacité utilisée de lit catalytique ( $W_p/W_s$ ) est définie par le rapport entre la capacité d'adsorption au point de percée et la capacité totale d'adsorption.

$C_0$  et  $C$  sont respectivement les concentrations à l'entrée et à la sortie du cracker ( $g/cm^3$ ).

Le temps de séjour d'essai à blanc dans l'ensemble de l'installation (canalisations, adsorbent et préchauffeur) a été déduit des fronts de percée obtenus. L'intégration a été réalisée en effectuant la méthode des trapèzes sur chaque front de percée obtenu. Afin de prendre en compte le temps de séjour du flux gazeux dans l'ensemble de l'installation, l'intégration de fronts de percée à vide, c'est-à-dire sans adsorbant dans le réacteur, a aussi été effectuée. La quantité à vide calculée a ensuite été soustraite aux valeurs obtenues pour chacun des fronts de percée réalisés en présence d'adsorbant.

Il est important de souligner que lorsque la concentration de sortie d'un adsorbant devient supérieure à la concentration d'entrée on parle d'une transformation en un autre composé par réaction chimique [353].

La longueur non utilisée du lit (LN);

$$LN = H \times \left( 1 - \frac{W_p}{W_s} \right) \quad \text{Eq 3. 6}$$

Où

$H$  : Hauteur du lit (cm).

Le rendement d'adsorption est donnée par la relation ci-dessous [354] :

$$\eta_{adsorption} (\%) = 100 \times \frac{W_s \times m_{matériau}}{C_0 \times Q_v \times t} \quad \text{Eq 3. 7}$$

Avec

$W_s$  : la quantité adsorbée à la saturation en (mg/g) ;

$m_{matériau}$  : la masse d'adsorbant en (g) ;

$C_0$  : est la concentration initiale du polluant en (mg/l) ;

$Q_v$  : le débit total à l'entrée en (l/h) ;

$t$  : est le temps d'épuisement (le moment auquel  $C/C_0 = 95\%$ ) (h).

La concentration de toluène injectée au moyen d'une pousse-seringue dans le flux gazeux est fixée à  $12,36 \text{ g/Nm}^3$ . Cette valeur est choisie selon les teneurs tolérées pour les moteurs à combustion internes ( $<200 \text{ g/Nm}^3$ ) [344], [355], [356]. La hauteur de lit fixe (biochar ou



charbon actif) est fixe tout au long des expériences d'adsorption et de craquage ainsi que la durée d'expérimentation (60 min). Aucun test d'optimisation de la hauteur du lit n'a été réalisé. Pour ces essais la hauteur de lit est de 20 cm. Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau 3. 3.

Tableau 3.3 : Conditions opératoires utilisées lors des tests de traitement des mélanges synthétiques.

Tests	Q <sub>v</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	t <sub>s</sub> (s)	T (°C)	Milieu synthétique gazeux	Milieu adsorbant	Centrée, thiophène (ppm)
Influence de la matrice gazeuse	0,20	1,25	500	N <sub>2</sub> /Thiophène	C <sub>café</sub> C <sub>dattes</sub> C <sub>AC</sub>	2500
				N <sub>2</sub> /Thiophène/Toluène		500
				N <sub>2</sub> /Thiophène/Toluène/Limonène		
Influence du temps de séjour	0,20	1,25	500	N <sub>2</sub> /Thiophène/Toluène		
	0,10	2,50				
	0,20	1,25	500	N <sub>2</sub> /Thiophène/Toluène/Limonène		
	0,10	2,50				
Influence de la température du procédé	0,20	1,25	500	N <sub>2</sub> /Thiophène/Toluène/Limonène		
	0,23		400			

Le but de l'étude de l'influence de cet intervalle de température est de :

- ✚ Se situer dans la marge de température des volatils issus de la pyrolyse des PU.
- ✚ S'approcher des conditions de la pyrolyse réelle ;
- ✚ Contrôler le comportement de limonène en présence d'un adsorbant.

Le taux de conversion moyen d'un composé i (X<sub>i</sub>) par craquage pour un temps donné est défini par :

$$X_i(\%) = \frac{C_i^e - C_i^s}{C_i^e} \times 100 \quad \text{Eq 3. 8}$$

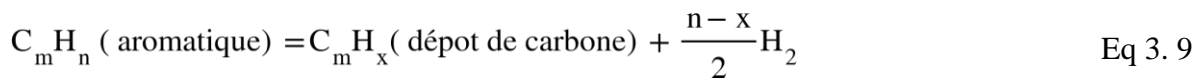
Avec

C<sub>i</sub><sup>e</sup> : La concentration d'un composé i à l'entrée du cracker (mg/m<sup>3</sup>) ;

C<sub>i</sub><sup>s</sup> : La concentration d'un composé i à la sortie du cracker (mg/m<sup>3</sup>).

Le taux de conversion moyen est calculé pour exprimer l'efficacité épuratoire des matériaux sur une période donnée.

Sous une atmosphère inerte, la décomposition des aromatiques sur la surface des adsorbants se déroule suite à un dépôt d'une couche de carbone selon la réaction ci-dessous :



Une telle réaction est catalysée par des sites actifs. En l'absence d'un agent de reformage pouvant gazéifier les dépôts nouvellement formés, l'accumulation de carbone désactive progressivement la surface carbonée [19]. Dans les conditions réelles, d'autres espèces présentes en phase gazeuse interagissent avec la surface carbonée et les composés de goudrons et en particulier le CO<sub>2</sub> et la vapeur qui participeraient aux réactions de reformage du carbone et retarderaient la désactivation. Cependant, ces résultats peuvent être considérés comme une indication de la tendance à la désactivation.

## Conclusion

L'étude effectuée dans ce chapitre a exploité le choix de la composition la plus adéquate du liquide pyrolytique synthétique représentatif des HPPU. Pour cela une synthèse bibliographique a été développée. De plus, le procédé de production des biochars par pyrolyse, ainsi que les techniques analytiques utilisées pour les caractériser a été exposé. Les biomasses choisies sont : le marc de café et les noyaux de dattes. Ces résidus ont été pyrolysés à une température de 750 °C. Ce choix de température est porté afin de garantir qu'aucune réaction de pyrolyse complémentaire ne s'effectue pendant le processus de traitement de mélange pyrolytique synthétique (à 500 °C). En outre, une description de l'unité pilote « cracker », conçue spécifiquement pour le traitement par désulfuration et craquage de liquide synthétique représentatif des HPPU choisi auparavant, a été développée. Les conditions opératoires de fonctionnement du cracker ont été optimisées.

# **Chapitre 4 : Etude expérimentale de la désulfuration et du craquage dans un milieu synthétique représentatif des huiles de pyrolyse des pneus**

## **Introduction**

Le traitement des pneus usagés a attiré beaucoup d'attention, tant pour les préoccupations environnementales que pour la valorisation des ressources [357]. Ainsi la technologie de pyrolyse a été largement appliquée pour la valorisation de pneus usagés. La présence de soufre dans les produits de pyrolyse (char de pyrolyse, liquide et gaz) est l'un des principaux problèmes qui entravent la commercialisation de ce procédé de conversion. La libération de soufre lors de procédé de pyrolyse des PU pourrait entraîner une grave pollution de l'environnement. Dans les pneus usagés bruts, le soufre est prédominant sous forme de sulfures thiophénique et inorganiques [36]. De plus, la teneur en goudrons représente l'un des aspects les plus importants à prendre en compte pour l'optimisation des conditions de pyrolyse. L'étude de la littérature a montré que toutes les conditions de pyrolyse contribuent à différentes échelles à la promotion des réactions de la production des goudrons [13]. L'utilisation de biochar et de charbon actif pour réduire la teneur des goudrons dans le gaz de pyrolyse a été suggérée par plusieurs auteurs ayant travaillé avec des composés modèles des goudrons [19].

Ce chapitre vise à étudier la valorisation des biochars bruts issus de la pyrolyse de marc de café et des noyaux de dattes comme matériaux actifs pour l'élimination du thiophène contenu dans les volatils issus de la pyrolyse des pneus usagés.

Pour ce faire, la première partie détaille les résultats de la caractérisation des matériaux utilisés dans cette étude. Ce premier screening a permis de comparer la performance de ces matériaux, et d'identifier les propriétés physicochimiques déterminantes pour leurs efficacités épuratoires. Ensuite, les performances de désulfuration et de craquage de chaque matériau ont été déterminées. L'influence des conditions opératoires a été aussi étudiée. Enfin, et vu que la régénération constitue une caractéristique primordiale pour l'utilisation industrielle des adsorbants, ce travail s'est donc intéressé à l'étude de la régénération du matériau le plus performant. La caractérisation des matériaux épuisés et régénérés est également exposée.

## 4.1 Rendement de production des biochars

Les biomasses sèches pyrolysées sont les pellets de marc du café et les noyaux de dattes concassés. Les deux biochars ont été produits par une pyrolyse lente (à une faible vitesse de chauffe 5 °C/min) afin de maximiser leur production, tout en réduisant la volatilisation des espèces minérales. Le tableau 4.1 résume les paramètres de pyrolyse de différentes biomasses utilisées dans cette étude. La masse introduite dans le réacteur de pyrolyse est de 700 g de matière sèche pour toutes les expériences.

Tableau 4.1 : Conditions de pyrolyse et rendement de biochar.

Biochar	Vitesse de chauffe (°C/min)	Température de pyrolyse (°C)	$\eta_{\text{biochar}}$ (%)
Biochar de marc de café ( $C_{\text{café}}$ )	5	750	24,0
Biochar de noyaux de dattes ( $C_{\text{dattes}}$ )	5	750	26,3

Le rendement en biochar est concordant avec les données de la littérature traitant la pyrolyse lente de biomasses [358]. Dans les mêmes conditions opératoires, le rendement en biochars obtenu à partir des noyaux de dattes est très légèrement supérieur par rapport à celui du marc du café. Cette variation peut être liée à la différence de la composition chimique du marc du café et du noyaux de dattes qui sera présentée dans la section suivante.

## 4.2 Caractérisation des matériaux utilisés

### 4.2.1 Analyses préliminaires

Cette partie s'intéresse à l'évolution de la composition élémentaire des biochars utilisés dans cette étude (CHONS, cendres) et de leur pH suite à la pyrolyse. La composition élémentaire des biomasses est présentée dans le tableau 4.2. Les résidus analysés possèdent des teneurs élevées en carbone et en oxygène alors que l'hydrogène et l'azote sont présents en quantités plus faibles. Cette composition est en cohérence avec la littérature pour les mêmes biomasses [246], [249]. En effet, le carbone se concentre au sein de la matrice solide au cours de la pyrolyse. Cet accroissement est clairement moins prononcé pour le biochars à base de marc de café (hausse de 64%) que pour le biochar de noyaux de dattes (hausse de 82%). La pyrolyse lente permet de limiter la volatilisation des espèces minérales en faveur du taux de cendres. La pyrolyse lente favorise donc l'accumulation du carbone et des espèces minérales dans la matrice du biochar. D'autre part, les teneurs en hydrogène et en oxygène ont diminué respectivement

de 76,67 et 84,72% pour le  $C_{\text{café}}$  et de 77 et 87,10% pour le  $C_{\text{dattes}}$ . Cette baisse est en accord avec les données de la littérature et s'explique par la rupture des liaisons chimiques les plus faibles (C-O, C-H) sous l'effet de la température [356]. L'aromaticité et la maturation sont généralement déterminées par les rapports H/C et O/C, respectivement. En possédant par pyrolyse des matières premières le rapport H/C a diminué de 0,13 à 0,017 et 0,019 pour le biochar de ND et de MC respectivement, indiquant la structure aromatique de deux biochars produits et suggérant ainsi un renforcement des liaisons  $\pi$ - $\pi$  des molécules aromatiques à la surface du biochar. De plus, la diminution du rapport O/C avec l'augmentation de la température de production entraîne une diminution de la polarité, ce qui suggère que les surfaces des biochars produits deviennent moins hydrophiles [359].

Les diminutions des rapports molaires H/C et O/C résultent ainsi de l'élimination des groupes fonctionnels contenant O et H avec l'augmentation de la température, et produisent une aromaticité élevée et une faible polarité. Globalement le pH des biochars obtenus est autour de 7 soit un pH neutre. A noter surtout la baisse de l'acidité du produit (biomasse avec un pH autour de 5) via la pyrolyse (biochar avec un pH allant de 7 à 7,5).

Tableau 4.2 : Analyses élémentaires, pH, et humidités des biomasses, des biochars et de charbon actif commercial.

Matériaux	Composition chimique (m% sur base sèche)						H/C	O/C	pH	pH <sub>pzc</sub>	Humidité (%)
	C	H	N	S	O <sup>10</sup>	Cendres					
Marc du café (MC)	50,40	6,90	2,40	nd <sup>11</sup>	38,48	1,8	0,137	0,764	5,12	nm <sup>12</sup>	75,00
Noyaux de dattes (ND)	47,92	6,60	0,90	nd	43,38	1,2	0,138	0,906	4,32	nm	5,28
Biochar du marc de café (C <sub>café</sub> )	82,72	1,61	2,79	nd	5,88	7,0	0,019	0,071	7,45	7,5	nm
Biochar du noyaux de dattes (C <sub>dattes</sub> )	87,27	1,51	1,62	nd	5,60	4,0	0,017	0,064	7,40	7,4	nm
Charbon actif commercial (C <sub>AC</sub> )	85,53	0,70	0,27	nd	9,90	3,6	0,008	0,115	7,15	7,0	nm

<sup>10</sup> O (%) = 100 % - C (%) - H (%) - N (%) - S (%) - cendres (%).

<sup>11</sup> nd : non détecté; traces : concentration inférieure à 0,06 %m.

<sup>12</sup> nm : non mesurée.

## 4.2.2 Teneur en minéraux

L'analyse de la composition des cendres de chaque matériau par spectrométrie de fluorescence X, est présentée dans le tableau 4.3. Ainsi, la concentration relative des minéraux essentiels (Ca, Mg, K et P) a augmenté après la pyrolyse, principalement en raison de la perte de la fraction volatile [359]. Le potassium est le principal élément des cendres de C<sub>café</sub> et de C<sub>dattes</sub> (3,12 et 2,57% m respectivement) tandis que le C<sub>AC</sub> est principalement riche en fer (4,73% m).

Tableau 4.3 : Composition minérale de différents matériaux testés.

Espèces minérales (%m base sèche)	Matériaux				
	MC	ND	C <sub>café</sub>	C <sub>dattes</sub>	C <sub>AC</sub>
K	0,176 ±0,064	0,140 ±0,012	3,12 ±0,018	2,572 ±0,007	0,57 ±0,020
Cl	0,040 ±0,007	0,044 ±0,010	nd <sup>13</sup>	nd	nd
Ca	0,063 ±0,004	0,021 ±0,009	1,85 ±0,032	0,300 ±0,004	3,01 ±0,030
P	0,046 ±0,006	0,058 ±0,013	0,68 ±0,043	0,440 ±0,003	0,46 ±0,021
S	0,060 ±0,008	0,031 ±0,005	0,10 ±0,005	0,092 ±0,011	3,08 ±0,018
Mg	nd	0,027 ±0,001	nd	0,058 ±0,004	nd
Fe	0,003 ±0,000	0,005 ±0,000	0,12 ±0,008	0,096 ±0,010	4,73 ±0,016
Si	nd	0,004 ±0,001	nd	nd	nd
Al	nd	nd	0,06 ±0,007	0,120 ±0,012	1,45 ±0,036
Cu	nd	nd	0,01 ±0,000	0,007 ±0,001	0,09 ±0,005
Mn	nd	nd	nd	nd	0,04 ±0,006

Comme l'illustre la figure 4.1 les quantités de soufre et de calcium dans le C<sub>AC</sub> ne sont pas négligeables. En tant que matériaux carbonés, les minéraux tels que le Ca, Mg, K peuvent améliorer leurs activités catalytiques [360]. Les métaux de transition (Fe, Al, Co, Ni, Zn) sont connus pour leur activité catalytique des réactions de craquage des goudrons. Certaines de ces espèces sont présentes dans le C<sub>AC</sub> avec des quantités appréciables (4,73% m en Fe), et en quantités moindres dans les biochars (C<sub>café</sub> et C<sub>dattes</sub>). Ainsi le C<sub>AC</sub> est à priori est un bon candidat pour le craquage des goudrons. Cette hypothèse sera validée dans la suite de ce travail.

<sup>13</sup> nd : non détecté (< 0,001 % m)

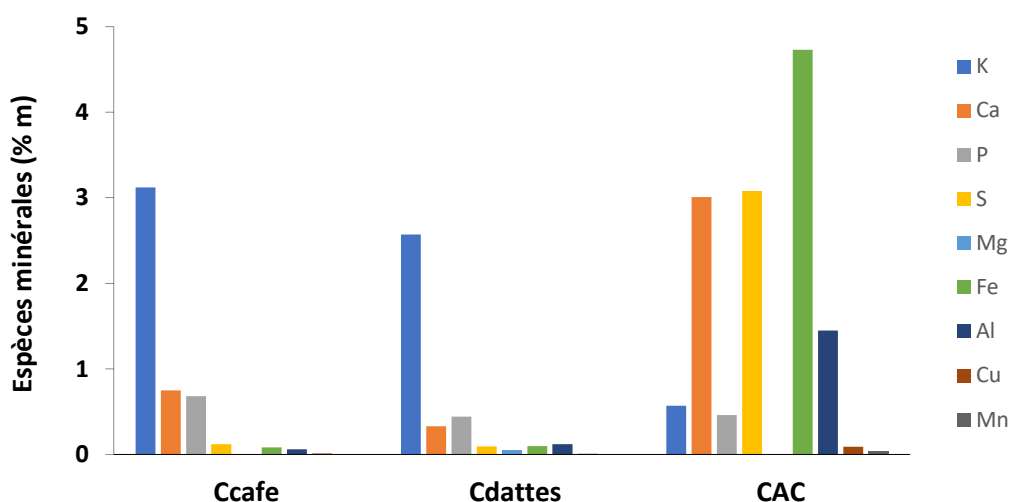


Figure 4.1 : Distribution des minéraux dans les biochars de marc de café  $C_{\text{café}}$ , biochar de noyaux de dattes  $C_{\text{dattes}}$  et charbon actif commercial  $C_{\text{AC}}$ .

### 4.2.3 Propriétés texturales

Les propriétés texturales permettent de caractériser la structure physique de la surface de contact entre les matériaux actifs et les polluants du gaz, ainsi que la diffusion de ces derniers à travers la porosité des solides. L'étude de ces propriétés texturales a été menée à différentes échelles afin d'obtenir une description complète. La macroporosité a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) alors que les méso et microporosités ont été analysées par adsorption/désorption d'azote à 77 K. Cette partie présente les principaux résultats obtenus.

#### 4.2.3.1 Topologie des biochars et du charbon actif

La topologie de surface des matériaux utilisés dans cette étude ainsi que leur macrostructure ont été décrites à l'aide de clichés MEB (voir figure 4.2). La morphologie du biochar issu du marc de café indique clairement sa surface hétérogène ainsi que sa nature poreuse. Elle expose le développement d'une macroporosité entre 2 et 5  $\mu\text{m}$ . Le biochar produit à partir des noyaux de dattes ont une structure avec très peu de pores sur la surface lisse. Les  $C_{\text{dattes}}$  sont relativement lisses et plats par rapport aux autres matériaux étudiés. Par contre, le  $C_{\text{AC}}$  paraît plus homogène avec une faible macroporosité.

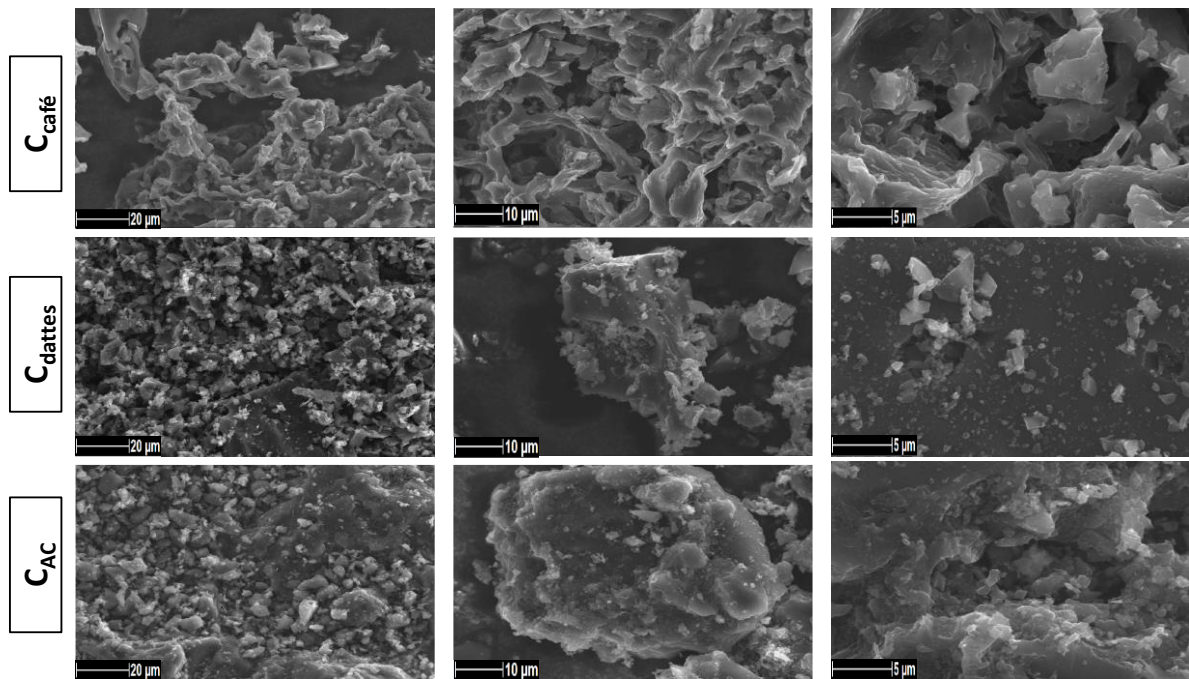


Figure 4.2 : Clichés MEB du  $C_{\text{café}}$ ,  $C_{\text{dattes}}$  et  $C_{\text{AC}}$  (agrandissement : 5000 fois).

#### 4.2.3.2 Adsorption/Désorption d'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption–désorption de  $N_2$  des de divers matériaux carbonés ont été mesurés au moyen d'un analyseur de sorption volumétrique, entièrement automatique (3Flex 3500, Micromeritics) à la température de l'azote liquide (77 K). Préalablement à l'analyse, les échantillons de  $C_{\text{café}}$  et  $C_{\text{dattes}}$  ont été dégazés à 300 °C pendant une semaine sous vide et pendant 24 h pour le  $C_{\text{AC}}$ . Les propriétés calculées et les méthodes associées sont les suivantes :

- les aires des surfaces spécifiques ( $S_{\text{BET}}$ ) de ces matériaux ont été calculées en utilisant l'équation BET (Brunauer-Emmett-Teller) ;
- le volume microporeux et l'aire de la surface microporeuse ont été déterminés par la méthode t (t-plot) ;
- l'aire de la surface externe (donc la surface couverte par le volume mésoporeux et macroporeux) représente la différence entre l'aire de la surface BET et celle de la surface microporeuse calculée à partir du t-plot ;
- le volume total des pores a été évalué comme étant le volume d'adsorbat ( $N_2$ ) liquide adsorbé à une pression relative de  $P/P_0=0,95$  ;
- la distribution de la taille des pores mésoporeuses a été déterminée en utilisant la méthode de Barret-Joyner-Halenda (BJH) [361] ;
- le diamètre moyen des pores est déterminé par la relation (4V/S).

Les détails de ces calculs sont présentés dans l'annexe B.



L'adsorption d'azote indique que le volume microporeux du  $C_{AC}$  est nettement supérieur aux autres matériaux utilisés dans cette étude (voir tableau 4.4). Le  $C_{café}$  dispose quant à lui la plus faible surface spécifique (49,44  $m^2/g$ ). Son volume microporeux est environ cinquante fois inférieur à celui de  $C_{AC}$  alors que son volume mésoporeux est cinq fois environ plus petit que celui du charbon actif commercial. Les diamètres moyens des pores de trois matériaux sont supérieurs à 2 nm. Donc ces adsorbants ont plus des pores dans la région mésoporeuse.

Tableau 4.4 : Propriétés texturales mesurées par adsorption/désorption d'azote à 77 K.

	$C_{café}$	$C_{dattes}$	$C_{AC}$
<b><math>S_{BET}</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	49,44	225,63	816,67
<b>Aire de la surface microporeuse <math>S_{mic}</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	8,44	140,02	387,32
<b>Aire de la surface externe <math>S_{ext}</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	41,07	85,61	429,35
<b><math>V_{total}</math> des pores (<math>cm^3/g</math>)</b>	0,038	0,144	0,462
<b><math>V_{micropores}</math> par t-plot (<math>cm^3/g</math>)</b>	0,004	0,073	0,200
<b><math>V_{mésopores}</math> par BJH (<math>cm^3/g</math>)</b>	0,026	0,055	0,136
<b>Diamètre moyen des pores<sup>14</sup> (nm)</b>	3,098	2,565	2,266

Les caractéristiques des pores et de la surface impliquent les caractéristiques de sorption des biochars et de charbon actif. Globalement, un matériau avec un grand nombre de micropores et de mésopores aura une capacité d'adsorption plus élevée [362]. Sur la figure 4.3 (a, b) on note que la diffusion de l'azote à l'intérieur des pores est très lente. Les trois matériaux montrent également une forte augmentation de la quantité d'azote adsorbée près de la saturation. Ceci peut être associé à une condensation dans les vides inter-particulaires [363]. Le phénomène d'hystérésis dans les isothermes d'adsorption d'azote à basse température est généralement associé à la condensation capillaire dans les structures mésoporeuses [364]. La figure 4.3 (a) montre que le  $C_{café}$  a le plus grand hystérésis suivi de celui de  $C_{dattes}$ . La boucle d'hystérésis de ces deux échantillons semble appartenir au hystérésis type-H4. Ce type de déformation est souvent attribuée à des pores étroits en forme de fente ainsi qu'à la présence des mésopores. Ainsi, l'azote piégé ne peut pas être libéré en raison de son affinité avec le biochar et aux propriétés hétérogènes de la surface de celui-ci [362]. Autrement dit, la paroi des pores du biochar emprisonne les molécules d'azote.

<sup>14</sup> diamètre moyen des pores (4V/S)

Plus globalement, l'isotherme de  $C_{\text{café}}$  et de  $C_{\text{dattes}}$  est de type I (selon la classification IUPAC) indiquant ainsi une certaine microporosité de ces biochars, avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents. Concernant les isothermes d'adsorption d'azote du  $C_{\text{AC}}$  (Figure 4.3 (c)) elles sont également de type I. En outre, l'isotherme possède un plateau légèrement horizontal, désignant la présence des micropores très étroits [365].

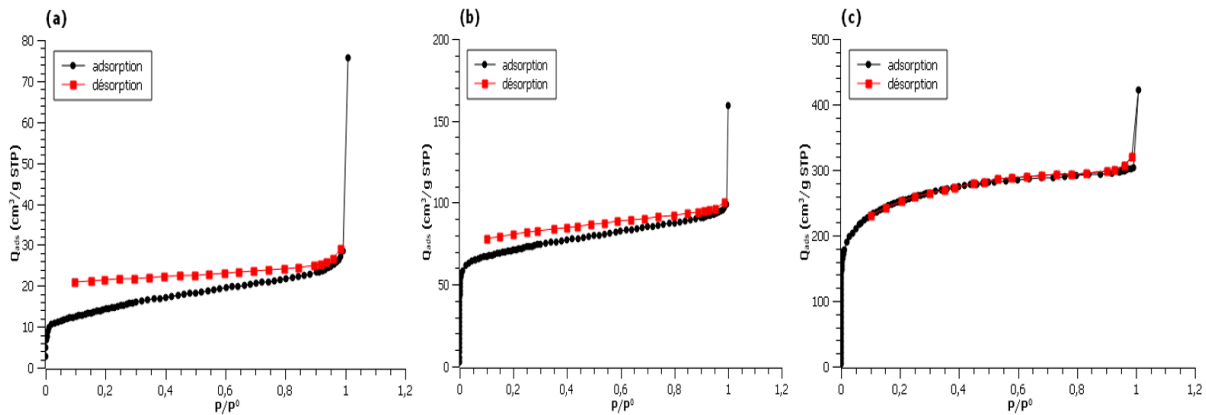


Figure 4.3 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K de  $C_{\text{café}}$  (a),  $C_{\text{dattes}}$  (b), et  $C_{\text{AC}}$  (c).

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a également été appliquée aux données d'adsorption de  $\text{N}_2$  pour l'analyse des méso et des macropores. Le modèle DFT est basé sur l'équation de thermodynamique qui calcule la quantité d'adsorption spécifique dans une plage de pores en résolvant la fonction de distribution de la densité de gaz dans un espace poreux spécifique [366]. La Figure 4.4, illustrant les distributions de la taille des pores obtenues par le DFT, confirme que les trois matériaux ont une distribution décalée vers des tailles des pores supérieures à 2 nm avec une distribution plus prononcée pour le  $C_{\text{AC}}$ . La distribution de tailles des pores confirme qu'elles sont majoritairement mésoporeuses pour les trois matériaux utilisés dans cette étude. Le  $C_{\text{AC}}$  présente des ultra micropores beaucoup plus étroits et plus petits ( $\sim 0,6$  nm). On remarque aussi que le  $C_{\text{café}}$  et le  $C_{\text{dattes}}$  révèlent un volume mésoporeux relativement identique de  $0,002\text{--}0,0035 \text{ cm}^3\text{/g}$  tandis que celui du  $C_{\text{AC}}$  est plus étendu (de l'ordre de  $0,015 \text{ cm}^3\text{/g}$ ). Tous les échantillons ont une gamme de tailles de pores de 0,4 à 2 nm avec plusieurs pics et un maximum prédominant  $\leq 1,27$  nm. En outre, on note que le  $C_{\text{dattes}}$  présente une distribution non négligeable au niveau des macropores. Cette évolution de la distribution de la taille des pores peut être due à une déformation structurelle qui pourrait convertir les mésopores en macropores [367].

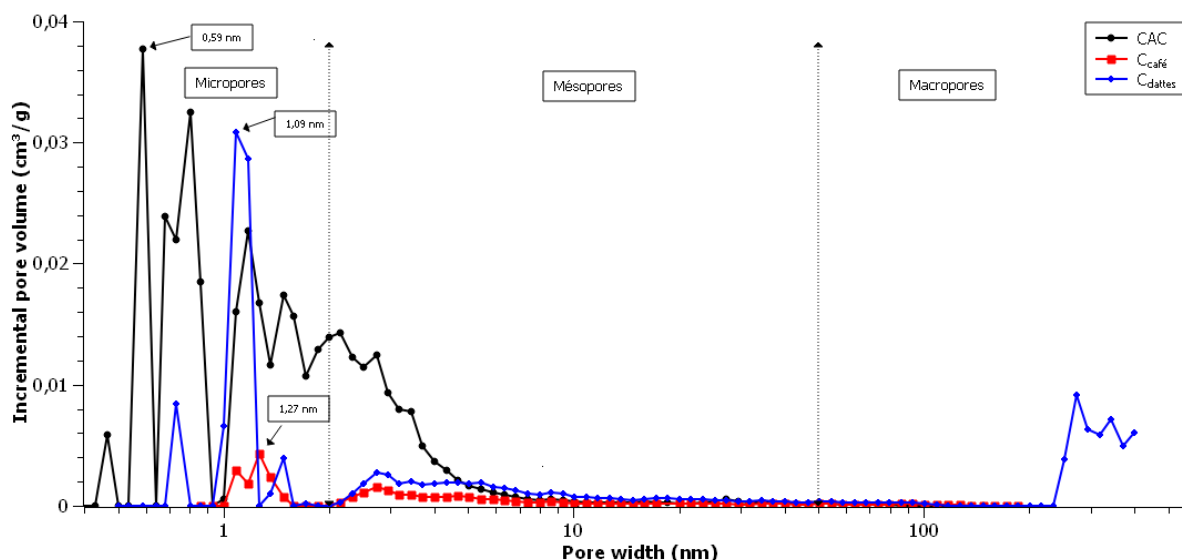


Figure 4.4 : Distribution de la taille des pores  $C_{\text{café}}$ ,  $C_{\text{dattes}}$  et  $C_{\text{AC}}$ .

#### 4.2.4 Groupes oxygénés

Les groupes oxygénés présents à la surface des matériaux carbonés sont des lactones, des acides carboxyliques ou phénol et groupes basiques tels que les structures carbonyliques, quinoniques et pyrones. Ils sont connus par leur influence sur la capacité d'adsorption à de faibles concentrations d'adsorbats. Ils peuvent également affecter les propriétés catalytiques des adsorbants [368]. Cependant, la teneur en groupes oxygénés est très affectée par l'augmentation de la température de production. En effet, les groupes oxygénés se désorbent à la surface des adsorbants à des températures inférieures à 800 °C [19].

La caractérisation de divers matériaux utilisés en termes des groupes fonctionnels est proposée dans le tableau 4.5. On remarque que le  $C_{\text{café}}$  a la plus importante quantité en groupes de faible caractère acide (groupes carboxylique) avec une teneur de 0,35 mmol/g environ. Ces groupes fonctionnels vont interagir avec le milieu gazeux, ce qui peut accentuer la capacité d'adsorption et le rapport de conversion des aromatiques [360]. D'autre part il est intéressant de noter que les autres matériaux ( $C_{\text{dattes}}$  et  $C_{\text{AC}}$ ) sont plus riches en composés de caractère acide très faible tels que les groupes phénoliques et lactoniques (cas de  $C_{\text{dattes}}$ ).

Tableau 4.5 : Résultats de la titration de Boehm de divers matériaux.

Matériaux	Acidité de surface (mmol/g)	Basicité de surface (mmol/g)	Groupes carboxyliques (mmol/g)	Groupes lactoniques (mmol/g)	Groupes phénoliques (mmol/g)
$C_{\text{café}}$	0,37±0,04	0,16±0,06	0,35±0,09	0,23±0,05	0,12±0,03
$C_{\text{dattes}}$	0,10±0,01	0,33±0,07	0,14±0,03	0,15±0,07	0,22±0,08
$C_{\text{AC}}$	0,21±0,07	0,48±0,02	0,20±0,04	0,00±0,00	0,42±0,06

### 4.3 Fronts de percée

Les fronts de percée de thiophène ont été réalisés via les conditions opératoires présentées dans le tableau 4.6. Dans le traitement des effluents gazeux, la composition du gaz peut jouer un rôle prépondérant. En effet, des réactions parallèles entre les constituants gazeux ainsi que des phénomènes compétitifs d'adsorption peuvent avoir lieu.

Pour rappel, les matériaux utilisés dans cette étude ont été préchauffés jusqu'à la température d'adsorption voulue pendant 90 min sous une atmosphère inerte pour éliminer toute humidité résiduelle. Le volume des lits catalytiques a été maintenu constant dans toutes les expériences, mais la masse des matériaux diffère en raison de leurs masses volumiques différentes.

Tableau 4.6 : Conditions opératoires de référence de l'adsorption du thiophène.

Mélange	H <sub>lit</sub> (cm)	Matériaux adsorbants	m <sub>matériau</sub> (g)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	Q <sub>v</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	t <sub>s</sub> (s)	T (°C)	C <sub>entrée, thiophène</sub> (ppm)
Thiophène pur	20	C <sub>café</sub>	56,00	0,250	0,20	1,25	500	2500
		C <sub>dattes</sub>	95,00	0,420				
		C <sub>AC</sub>	105,20	0,465				
Mélange synthétique 1 : Thiophène + Toluène		C <sub>café</sub>	56,00	0,250				500
		C <sub>dattes</sub>	95,00	0,420				
		C <sub>AC</sub>	105,20	0,465				
Mélange synthétique 2 : Thiophène + 40 % Toluène + 60 % Limonène		C <sub>café</sub>	56,00	0,250				
		C <sub>dattes</sub>	95,00	0,420				
		C <sub>AC</sub>	105,20	0,465				

L'incertitude sur les mesures des concentrations de base (C<sub>0</sub>) du thiophène, toluène, et de limonène varie de 1 à 7%, pour les trois composés. Cet écart est dû au volume limité disponible dans les conduites entre l'orifice d'injection de la pompe à seringue et l'instrument de mesure. Malgré les oscillations enregistrées dans les concentrations d'entrée, les valeurs de base moyennes sont stables d'un test à l'autre. Ainsi, la régularité des concentrations délivrées par le système de mélange a été jugée satisfaisante.

Les fronts de percée représentent le suivi de la concentration en sortie de réacteur en fonction du temps. Le gaz vecteur utilisé est l'azote. Ces fronts ont été obtenus en soustrayant le temps de séjour aux courbes de percée brutes dans réacteur à vide (voir tableau 4.7).

Tableau 4.7 : Temps de percée à vide selon les différentes conditions opératoires.

Mélange	Centrée, thiophène (ppm)	T (°C)	Q <sub>v</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	t <sub>s</sub> , cracker vide (s)
Thiophène pur	2500	500	0,20	36 ± 2,3
Thiophène + Toluène	500	500	0,20	60 ± 1,2
			0,10	118 ± 2,0
Thiophène + 40 % Toluène + 60 % Limonène	500	400	0,23	62 ± 1,5
		500	0,20	60 ± 1,2
			0,10	118 ± 2,0

Il est probable que des réactions chimiques se produisent lors du passage du gaz dans les adsorbants. De fait, une fraction du composé étudié réagit, formant un composé tiers, tandis que l'autre fraction est véritablement adsorbée au sein du matériau adsorbant. Afin de détecter les différents produits possibles obtenus lors de la décomposition thermique, plusieurs fragments de masse tel que le CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S ont été suivis comme principaux signaux de décomposition. Selon Park et al. [369], lors du chauffage, la scission de cycle thiophénique se produit à une température supérieure à 177 °C en produisant du H<sub>2</sub>S et du H<sub>2</sub>. Le thiophène est ainsi transformé en C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Le processus de déshydrogénation se poursuit entre 327 et 627 °C, et les molécules thiophène sont finalement transformées en dépôt carboné.

### 4.3.1 Etude de l'adsorption du thiophène pur

La concentration du thiophène dans le gaz vecteur est de 2500 ppm. La figure 4.5 illustre les fronts de percée des matériaux étudiés. Il y a de bonne formes de fronts pour les courbes de percée du C<sub>café</sub> et du C<sub>dattes</sub>. Cependant, on note que le profil de concentration d'effluent présente « une traînée » avec le temps dans le cas de C<sub>AC</sub>, suggérant une plus grande résistance au transfert de masse. Cela peut être dû à l'entrée étroite des pores de C<sub>AC</sub>, ce qui entraîne un faible taux d'adsorption. On note que les biochars qui retiennent le mieux le thiophène sont le C<sub>café</sub> et le C<sub>dattes</sub>. En effet, la concentration de percée de thiophène en sortie de cracker est atteinte après 45 min et 30 min pour le C<sub>dattes</sub> et le C<sub>café</sub> respectivement dans les conditions expérimentales étudiées.

Un éventuel craquage du thiophène en présence de C<sub>café</sub> et C<sub>dattes</sub> peut également avoir eu lieu. A ces conditions opératoires, et en présence de C<sub>café</sub>, C<sub>dattes</sub>, et C<sub>AC</sub>, on détecte une faible

production de H<sub>2</sub>S (<10 ppm ; <10 ppm ; nd) respectivement, de butane (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) (<0,13% vol ; <0,11% vol ; nd) respectivement et de CO<sub>2</sub> (0,01% vol ; 0,01% vol ; nd ). La production de CO<sub>2</sub> peut être due à la décomposition des groupes carboxyliques à la surface de C<sub>café</sub> et C<sub>dattes</sub>.

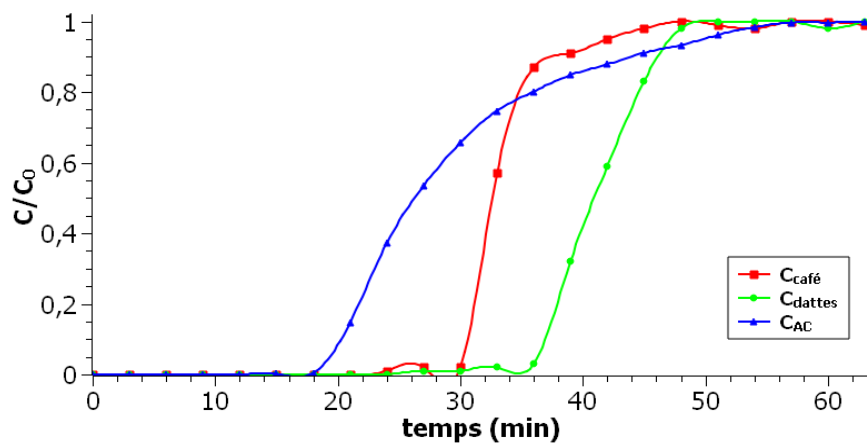


Figure 4.5 : Fronts de percée de thiophène pur à 500 °C.

Les quantités de thiophène adsorbées au temps de percée et à la saturation ainsi que les capacités utilisées du lit sont présentées dans le tableau 4.8. On note que le C<sub>dattes</sub> a le plus long temps de percée (45 min) et par conséquent il assure la meilleure capacité utilisée du lit (90,64%). D'où plus le temps de percée est long plus la zone de transfert de masse est une plus petite fraction de la longueur du lit, et par la suite une plus grande fraction du lit sera utilisée. D'autre part, le C<sub>AC</sub> assure le plus faible temps de percée et par conséquent la plus faible capacité utilisée de lit (65%) ce qui est équivalent à une hauteur non utilisée de lit de 6,9 cm. L'augmentation de la hauteur du lit catalytique du C<sub>AC</sub> à 40 cm peut diminuer la portion non utilisée de lit de 35% à 17% (ou encore (6,9/40)). Par conséquent, le temps de percée peut augmenter d'un facteur de  $(40/20)*((1-0,1725)/0,65) = 2,55$  grâce à un lit plus long et une meilleure fraction utilisée du lit.

Malgré que le biochar de dattes a le meilleur temps de percée et la meilleure capacité utilisée du lit par rapport aux autres adsorbants, le biochar de café démontre avoir les meilleures capacités désulfurantes (21,9 mg/g) dans un flux de thiophène pur. Ceci peut être dû à sa richesse en fonctions oxygénées de surface.

Tableau 4.8 : Données expérimentales relative à l'adsorption de thiophène pur.

Matériaux adsorbants	Centrée, thiophène (ppm)	H <sub>lit</sub> (cm)	Q <sub>v</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	T (°C)	t <sub>p</sub> (min)	W <sub>p</sub> (mg/g)	W <sub>s</sub> (mg/g)	W <sub>p</sub> /W <sub>s</sub> (%)	LN (cm)
C <sub>café</sub>	2500	20	0,20	500	30	19,40	21,90	88,54	2,30
C <sub>dattes</sub>					45	17,10	18,90	90,64	1,90
C <sub>AC</sub>					19	5,90	9,20	65,00	6,90

Avec :

- t<sub>p</sub> : le temps de percée à C/C<sub>0</sub> = 5%, en min.
- W<sub>p</sub> : la quantité de thiophène adsorbée à t<sub>p</sub>, en mg soluté /g solide ;
- W<sub>s</sub> : la quantité de thiophène adsorbée à saturation, en mg soluté/g solide ;
- W<sub>p</sub>/W<sub>s</sub> : la fraction de lit utilisée pour l'adsorption, en % ;
- LN : longueur de lit non utilisée pour l'adsorption, en cm.

### 4.3.2 Etude de l'adsorption de thiophène dans le mélange synthétique 1

#### 4.3.2.1 Expérience de référence

Une solution de toluène contenant une concentration de 500 ppm en thiophène a été injectée à travers un lit catalytique fixe. Le graphique 4.7 présente les fronts de percées obtenus pour le thiophène à une température de 500 °C. Le meilleur temps de percée (9 min environ) est obtenu avec le C<sub>dattes</sub>. Ce temps de percée demeure inférieur à celui du polluant seul. Ceci peut être dû à deux facteurs : la variation en concentration initiale du thiophène et l'adsorption compétitive entre le thiophène et le toluène.

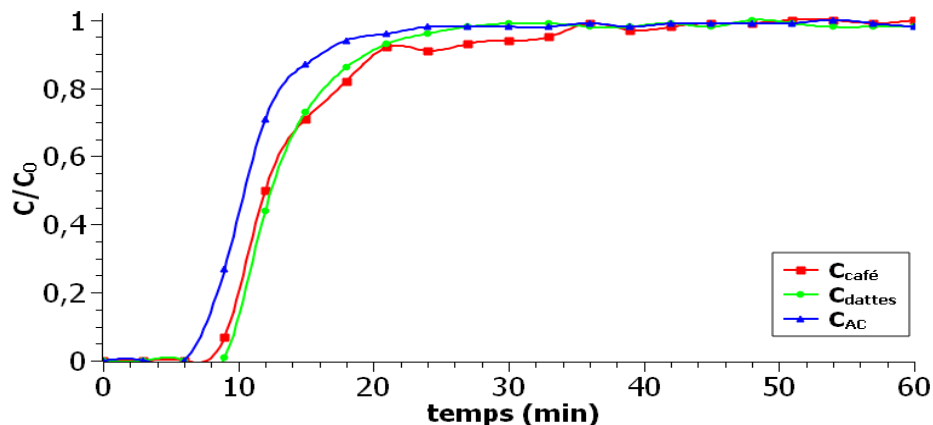


Figure 4.6 : Courbes de percée du thiophène à 500 °C ; 0,2 Nm<sup>3</sup>/h ; mélange synthétique 1.

Les quantités de thiophène adsorbées au temps de percée et à la saturation ainsi que les capacités utilisées du lit avec le mélange 1 sont présentées dans le tableau 4.9. On remarque que les

capacités d'adsorption de thiophène par les divers matériaux ont singulièrement diminué par rapport aux valeurs enregistrées dans le flux pur. Cette diminution (entre 93 et 96% environ pour les divers adsorbants) est due à l'adsorption compétitive entre le toluène et le thiophène. Selon le tableau 4.9, on note une diminution de 19%, 30% et 12% de la capacité utilisée de lit par rapport à celle de flux de thiophène pur pour le  $C_{\text{café}}$ ,  $C_{\text{dattes}}$  et le  $C_{\text{AC}}$ . En outre, on repère que le  $C_{\text{café}}$  assure la meilleure capacité utilisée du lit (72%) ce qui est équivalent à la plus faible hauteur non utilisée de lit de 5,8 cm.

Il apparait qu'en présence de toluène, les trois matériaux testés adsorbent une faible quantité de thiophène et donc ils perdent en sélectivité. Les pores de ces adsorbants sont donc essentiellement remplis de toluène c'est pour cela-les quantités adsorbées en thiophène sont faibles. Cette forte dépendance de la sélectivité thiophène/toluène peut être également en fonction de la concentration de la charge. Malgré la variation de la composition du flux entrant dans le cracker, le  $C_{\text{café}}$  assure encore une fois les meilleures capacités désulfurantes par 0,97 mg/g.

Tableau 4.9 : Données expérimentales relatives à l'adsorption de thiophène dans le milieu synthétique gazeux 1 ( $\text{N}_2$ /Toluène/Thiophène).

Matériaux adsorbants	Centrée, thiophène (ppm)	$H_{\text{lit}}$ (cm)	$Q_v$ ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t_p$ (min)	$W_p$ (mg/g)	$W_s$ (mg/g)	$W_p/W_s$ (%)	LN (cm)
$C_{\text{café}}$	500	20	0,20	500	8,30	0,70	0,97	72,16	5,80
$C_{\text{dattes}}$					9,25	0,52	0,80	65,00	7,00
$C_{\text{AC}}$					6,50	0,35	0,60	57,00	8,45

#### 4.3.2.2 Effet de temps de séjour

L'influence du temps de séjour du gaz au sein du lit d'adsorbant ( $t_s$ ) sur la capacité épuratoire des biochars et du charbon actif est analysée dans cette section. Pour chaque matériau, les capacités d'adsorption sont déterminées pour deux temps de séjours distincts qui ont été modifiés en ajustant le débit de gaz. La hauteur de lit quant à elle est conservée dans tous les essais à 20 cm.

La figure 4.7 présente l'effet de l'augmentation du temps de séjour sur le profil des courbes de percée du thiophène. On note que l'élévation du temps de séjour a significativement influencé le temps de percée de  $C_{\text{AC}}$  (de 6,5 min en 16 min). En effet, lorsque le débit diminue, le temps de contact dans la colonne est plus long, la diffusion intra-particulaire devient alors effective. Ainsi, les polluants ont plus de temps pour se diffuser au milieu des particules de carbone et



une meilleure capacité d'adsorption est obtenue. Ce résultat peut être attribué à une combinaison d'une surface spécifique élevée, d'un grand volume de micropores et d'un petit rapport O/C [370]. D'où d'un point de vue morphologique, une surface plus élevée avec un volume de micropores élevé se traduit par un temps de percée plus long. Par contre, on repère que la vitesse de flux entrant a négativement influencé le temps de percée de  $C_{dattes}$  résultant ainsi à sa diminution. D'où lorsque la durée de temps de percée diminue, le phénomène de dispersion axiale prédomine le transfert de masse et réduit la diffusion de l'adsorbat dans l'adsorbant [371].

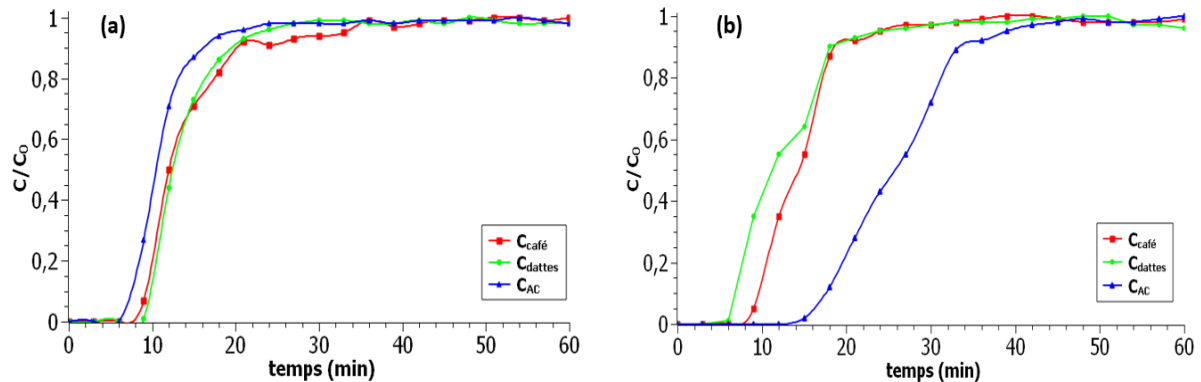


Figure 4.7 : Courbes de percées du thiophène à 500 °C ; (a) temps de séjour de 1,25 s ;  
(b) temps de séjour de 2,5 s ; mélange synthétique 1.

Les capacités de l'adsorption de thiophène au point de percée et à la saturation par les divers adsorbants, ainsi que les capacités utilisées du lit catalytique sont listées dans le tableau 4.10. On remarque une diminution de la capacité d'adsorption du  $C_{café}$  et  $C_{dattes}$  respectivement de 21% et 49% contre une augmentation de 23% pour celle de  $C_{AC}$ . D'où, l'élévation du temps de séjour influence de façon significative l'adsorption compétitive entre le toluène et le thiophène offrant ainsi plus de sélectivité en faveur du toluène et par la suite une diminution de la capacité d'adsorption du thiophène pour le  $C_{café}$  et le  $C_{dattes}$ . Ainsi, le  $C_{AC}$  semble avoir la meilleure sélectivité dans ces conditions. Ce résultat est authentifié par une augmentation de 6% de la capacité utilisée de lit pour le  $C_{AC}$  ce qui est équivalent à une hauteur non utilisée de lit de 7,80 cm. A ces conditions, le  $C_{café}$  et le  $C_{AC}$  dévoilent des capacités d'adsorption de thiophène semblables (0,77 et 0,74 mg/g respectivement).

Tableau 4.10 : Données expérimentales relatives à l'effet de temps de séjour sur l'adsorption de thiophène dans le milieu synthétique gazeux 1 (N<sub>2</sub>/Toluène/Thiophène).

Matériaux adsorbants	Centrée, thiophène (ppm)	H <sub>lit</sub> (cm)	Q <sub>v</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	t <sub>s</sub> (s)	T (°C)	t <sub>p</sub> (min)	W <sub>p</sub> (mg/g)	W <sub>s</sub> (mg/g)	W <sub>p</sub> /W <sub>s</sub> (%)	LN (cm)
C <sub>café</sub>	500	20	0,20	1,25	500	8,30	0,70	0,97	72,16	5,80
			0,10	2,50		9,00	0,46	0,77	60,00	8,00
C <sub>dattes</sub>			0,20	1,25		9,25	0,51	0,80	65,00	7,00
			0,10	2,50		6,40	0,20	0,41	48,80	10,40
C <sub>AC</sub>			0,20	1,25		6,50	0,35	0,60	57,00	8,45
			0,10	2,50		16,00	0,45	0,74	61,00	7,80

### 4.3.3 Etude de l'adsorption de thiophène dans le mélange synthétique 2

#### 4.3.3.1 Expérience de référence

Une solution composée de 40% de toluène, 60% de limonène, avec une concentration de 500 ppm de thiophène a été introduite dans le réacteur. Les courbes de percées de ce mélange sont présentées sur la figure 4.8. On note une amélioration du temps du percée de C<sub>AC</sub> contre une diminution de celui de C<sub>café</sub> et C<sub>dattes</sub> par rapport au mélange synthétique 1. La concentration de percée (C/C<sub>0</sub>= 5%) de thiophène en sortie du réacteur est atteinte après de 10 min environ. Cela peut être due à l'augmentation de la sélectivité du C<sub>AC</sub> par rapport aux autres biochars dans un mélange plus complexe. La diminution des temps de percées de deux biochars a entraîné la réduction de leurs capacités d'adsorption au point de percée et par conséquent l'augmentation de la longueur non utilisée du lit (voir tableau 4.11).

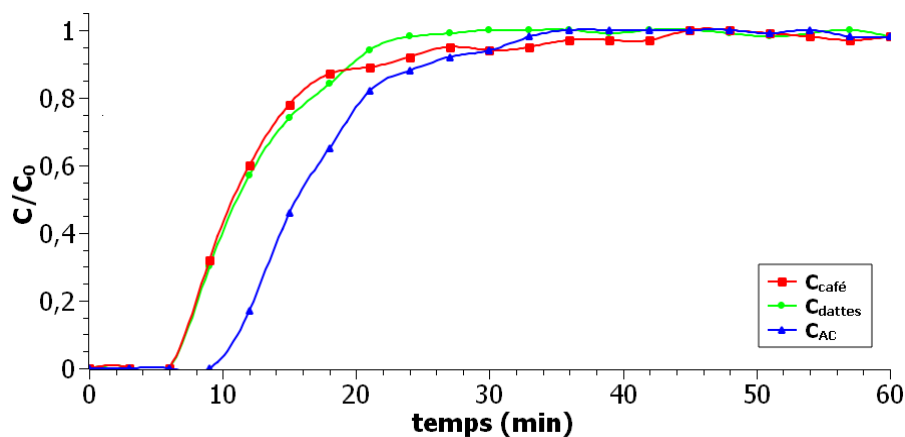


Figure 4.8 : Courbe de percée de thiophène à 500 °C ; 0,2 Nm<sup>3</sup>/h ; mélange synthétique 2.

Les quantités de thiophène adsorbées au temps de percée et à la saturation ainsi que les capacités utilisées du lit dans le mélange synthétique 2 sont présentées par le tableau 4.11. On remarque que les quantités adsorbées de thiophène par les divers matériaux ont augmenté par rapport aux valeurs enregistrées dans le mélange synthétique 1. Cette amélioration peut être due à la complexité de mélange et par la suite l'augmentation de l'adsorption compétitive entre le toluène et le limonène dont les diamètres critiques<sup>15</sup> d'adsorption sont de 0,67 et 0,68 nm respectivement [372]. Cette compétition devient moins prononcée pour le thiophène dont le diamètre critique est de 0,53 nm. En outre, le C<sub>AC</sub> présente une légère amélioration de sa capacité utilisée de lit par rapport à celle de mélange synthétique 1 contre une diminution de 33% et 19% de la capacité utilisée de lit pour le C<sub>café</sub> et le C<sub>dattes</sub> respectivement en passant du mélange 1 au mélange synthétique 2. Cette amélioration observée pour le C<sub>AC</sub> peut être due à sa morphologie et également à une sélectivité plus prononcée de thiophène par rapport aux deux autres molécules (toluène et limonène). Malgré la variation de la composition du flux entrant dans le cracker, le C<sub>café</sub> assure toujours les meilleures capacités désulfurantes par 1,38 mg/g. Ce résultat peut être dû au fait que le C<sub>café</sub> contient des groupes acides de surface plus abondants et ainsi il est plus sélectif pour l'adsorption du thiophène basique en raison de l'interaction acide-base plus forte.

L'utilisation d'un tel adsorbant en désulfuration des volatils issus de la pyrolyse des pneus usagés pourrait être prometteur même s'ils contiennent d'autres molécules qui pourraient également être en compétition avec les molécules soufrées.

Tableau 4.11 : Données expérimentales relatives à l'adsorption de thiophène dans le milieu synthétique gazeux 2 (N<sub>2</sub>/Toluène/Thiophène/Limonène).

Matériaux adsorbants	Centrée, thiophène (ppm)	H <sub>lit</sub> (cm)	Q <sub>v</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	T (°C)	t <sub>p</sub> (min)	W <sub>p</sub> (mg/g)	W <sub>s</sub> (mg/g)	W <sub>p</sub> /W <sub>s</sub> (%)	LN (cm)
C <sub>café</sub>	500	20	0,20	500	6,50	0,67	1,38	48,64	10,30
C <sub>dattes</sub>					6,50	0,44	0,85	51,46	9,70
C <sub>AC</sub>					10,00	0,61	1,06	57,86	8,40

Dans la suite de cette partie de l'adsorption du thiophène dans le mélange synthétique 2, l'effet de la température et de temps de séjour sur le processus d'adsorption de thiophène par le C<sub>café</sub>, C<sub>dattes</sub>, et le C<sub>AC</sub> seront étudiés.

<sup>15</sup> Diamètre critique : le diamètre du plus petit pore à l'intérieur duquel la molécule s'adaptera.

### 4.3.3.2 Effet de temps de séjour

Pour chacun des matériaux testés, les capacités d'adsorption sont déterminées pour deux temps de séjours distincts qui ont été modifiés en ajustant le débit de gaz. L'effet de la diminution du temps de séjour sur le profil des courbes de percées est représenté par la figure 4.9. Une intéressante modification de profil des courbes de percée est observée dans la figure 4.9b. On note une amélioration significative du temps de percée de  $C_{\text{café}}$  et  $C_{\text{AC}}$  contre une faible diminution de celui de  $C_{\text{dattes}}$ . Il est clair que le  $C_{\text{AC}}$  a le plus long temps de percée (19 min environ) et par conséquent il assure la meilleure capacité utilisée du lit (53%). D'où plus le temps de percée est long plus la zone de transfert de masse est une plus petite fraction de la longueur du lit, et par la suite une plus grande fraction du lit sera utilisée. Le lit d'adsorption rempli en  $C_{\text{AC}}$  est épuisé en un temps plus long, ce qui suggère une plus grande résistance au transfert de masse pour cet adsorbant [373].

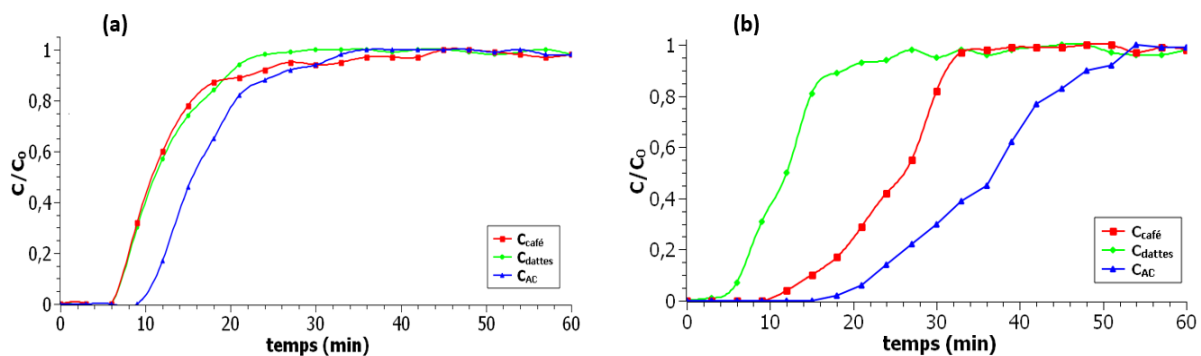


Figure 4.9 : courbes de percées du thiophène à 500 °C ; (a) temps de séjour de 1,25 s ;  
(b) temps de séjour de 2,50 s ; mélange synthétique 2.

Les quantités de thiophène adsorbées au temps de percée et à la saturation ainsi que les capacités utilisées du lit dans le mélange synthétique 2 sont représentées par le tableau 4.12. On remarque que l'augmentation de temps de séjour a un effet positif sur la diffusion du thiophène et par la suite sur son adsorption par le  $C_{\text{café}}$ . D'où le  $C_{\text{café}}$  montre une amélioration de 6,5% environ de la valeur d'adsorption enregistrée dans les conditions de référence de mélange synthétique 2. En effet, plusieurs auteurs ont suggéré que : (i) l'adsorption d'un soluté sur un support solide se fait en deux étapes qui sont la fixation en surface et puis la diffusion à travers les couches internes de l'adsorbant ; et (ii) le facteur limitant est le temps de contact entre les deux phases (gaz et solide). D'autre part, le  $C_{\text{dattes}}$  assure le plus faible temps de percée et par conséquent la plus faible capacité utilisée de lit (38,60%) ce qui est équivalent à la plus longue hauteur non utilisée de lit (12,30 cm). La diminution de la capacité d'adsorption de  $C_{\text{dattes}}$  est potentiellement en lien avec sa faible sélectivité dans un mélange complexe par rapport aux autres matériaux

testés. L'augmentation du temps de séjour a légèrement affecté la capacité d'adsorption de  $C_{AC}$  au point de percée en gardant une capacité d'adsorption totale constante.

Tableau 4.12 : Données expérimentales relatives à l'effet de temps de séjour sur l'adsorption de thiophène dans le milieu synthétique gazeux 2 ( $N_2$ /Toluène/Thiophène/Limonène).

Matériaux adsorbants	Centrée, thiophène (ppm)	H <sub>lit</sub> (cm)	Q <sub>v</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	t <sub>s</sub> (s)	T (°C)	t <sub>p</sub> (min)	W <sub>p</sub> (mg/g)	W <sub>s</sub> (mg/g)	W <sub>p</sub> /W <sub>s</sub> (%)	LN (cm)
C <sub>café</sub>	500	20	0,20	1,25	500	6,50	0,67	1,38	48,64	10,30
			0,10	2,50		13,00	0,73	1,44	49,00	9,90
C <sub>dattes</sub>			0,20	1,25		6,50	0,44	0,83	51,46	9,70
			0,10	2,50		5,00	0,15	0,40	38,60	12,30
C <sub>AC</sub>			0,20	1,25		10,00	0,61	1,06	57,86	8,40
			0,10	2,50		19,00	0,57	1,07	53,00	9,40

#### 4.3.3.3 Effet de la température

L'influence de la température du gaz sur la capacité épuratoire des biochars et du charbon actif est présentée sur la figure 4.10. Pour chaque matériau, les capacités d'adsorption sont déterminées pour deux températures (400 °C et 500 °C). Le choix de cet intervalle de température est argumenté dans le paragraphe 3.4.2 du chapitre 3. Le temps de séjour est gardé constant (1,25 s).

On relève une diminution significative du temps de percée de C<sub>dattes</sub> de 6,5 min à 3,8 min. En outre, les temps de percée de C<sub>café</sub> et C<sub>AC</sub> présentent une très légère diminution. Toutefois en raison des faibles variations de ce paramètre (t<sub>p</sub>) pour ces deux adsorbants (C<sub>café</sub> et C<sub>AC</sub>), l'interprétation de ces résultats reste à vérifier. D'où en présence de C<sub>dattes</sub>, les composés de thiophène ont une affinité d'adsorption relativement plus faible à cette température résultant en un remplacement au moins partiel de ces composés par des composés d'une affinité d'adsorption plus élevée (limonène et toluène) [97]. Ceci peut ainsi fournir des informations supplémentaires sur l'adsorption compétitive de différentes espèces sur les sites d'adsorption.

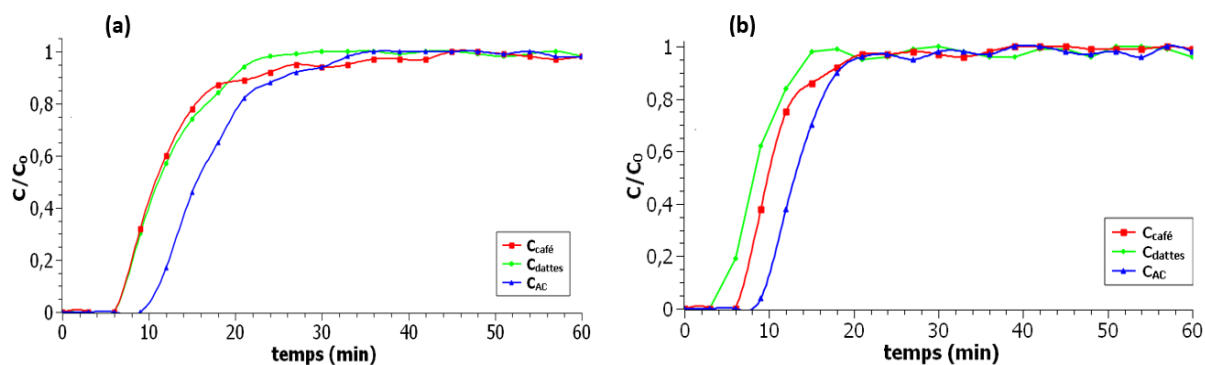


Figure 4.10 : Courbes de percées du thiophène à 500 °C (a) ; et à 400 °C (b) ; mélange synthétique 2.

Les quantités de thiophène adsorbées au temps de percée et à la saturation ainsi que les capacités utilisées du lit dans le mélange synthétique 2 sont représentées par le tableau 4.13. La réaction d'adsorption est une réaction exothermique. Ainsi, la diminution de la température favorise l'augmentation de la capacité d'adsorption. Dans notre cas, un phénomène inverse est détecté pour le  $C_{dattes}$ . On révèle que la réduction de temps de percée de  $C_{dattes}$ , suite à la diminution de la température, a conduit à la diminution de ses capacités d'adsorption au point de percée et à la saturation et d'où le rétrécissement de la capacité utilisée de lit de 51% à 41% et donc l'augmentation de longueur non utilisée de lit (11,90 cm). Ceci peut être due d'une part à l'accroissement de l'adsorption des autres composés de mélange grâce à leur forte affinité envers le  $C_{dattes}$  et par la suite la diminution de la sélectivité du thiophène. Par contre, la réduction de la température favorise l'amélioration des capacités adsorbantes de  $C_{café}$  et légèrement celles de  $C_{AC}$  et par la suite l'augmentation de leurs capacités utilisées du lit. Ainsi ces deux adsorbants relèvent la plus faible longueur non utilisée du lit (voir tableau 4.13). Grace à ses fonctions de surface, le  $C_{café}$  confirme qu'il est le meilleur adsorbant de désulfuration malgré le basculement des conditions opératoires de l'adsorption.

Tableau 4.13 : Données expérimentales relatives à l'effet de la température sur l'adsorption de thiophène dans le milieu synthétique gazeux 2 (N<sub>2</sub>/Toluène/Thiophène/Limonène).

Matériaux adsorbants	Centrée, thiophène (ppm)	H <sub>lit</sub> (cm)	Q <sub>v</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	t <sub>s</sub> (s)	T (°C)	t <sub>p</sub> (min)	W <sub>p</sub> (mg/g)	W <sub>s</sub> (mg/g)	W <sub>p</sub> /W <sub>s</sub> (%)	LN (cm)
C <sub>café</sub>	500	20	0,20	1,25	500	6,50	0,67	1,38	48,64	10,30
			0,23		400	6,40	0,93	1,65	56,20	8,80
C <sub>dattes</sub>			0,20		500	6,50	0,44	0,83	51,46	9,70
			0,23		400	3,80	0,31	0,76	40,70	11,90
C <sub>AC</sub>			0,20		500	10,00	0,61	1,06	57,86	8,40
			0,23		400	9,00	0,68	1,08	63,13	7,40

#### 4.3.4 Synthèse des paramètres et des résultats de désulfuration

Cette section présente une synthèse de divers paramètres et résultats de désulfuration ainsi que les rendements d'adsorption dans différentes conditions et mélanges (voir tableau 4.14). La relation relative à la détermination du rendement d'adsorption (Eq 3.7) est détaillée dans le paragraphe 3.4.2 du chapitre 3. Comme le montre le tableau 4.14, les plus faibles temps de percée  $t_p$  (le moment auquel  $C/C_0 = 5\%$ ) et le temps d'épuisement  $t$  (le temps auquel  $C/C_0 = 95\%$ ) sont respectivement de 3,8 min et 18,60 min. Ces paramètres varient en fonction des conditions opératoires et la nature de l'adsorbant. Le plus haut rendement d'élimination du thiophène (77%) a été obtenu dans le mélange synthétique 2, à une température de 500 °C, un temps de séjour de 2,5 s en présence de C<sub>café</sub>. Dans les conditions de références (T=500 °C et t<sub>s</sub>=1,25 s), on note que les rendements de désulfuration de C<sub>dattes</sub> et C<sub>AC</sub> ont diminué de 9% et 5% respectivement en passant d'un mélange synthétique moins encombrant (mélange synthétique 1) à un mélange plus complexe (mélange synthétique 2). D'où une faible sélectivité de ces adsorbants envers le thiophène. Par contre, le rendement de désulfuration de C<sub>café</sub> a augmenté de 15% en passant de mélange synthétique 1 au mélange synthétique 2 indiquant que la présence du limonène dans le mélange a amélioré l'adsorption sélective du thiophène par cet adsorbant.

Tableau 4.14: Synthèse des paramètres et des résultats de désulfuration obtenus dans différentes conditions.

	Thiophène pur			Mélange synthétique 1						Mélange synthétique 2								
	C <sub>café</sub>	C <sub>dattes</sub>	C <sub>AC</sub>	C <sub>café</sub>		C <sub>dattes</sub>		C <sub>AC</sub>		C <sub>café</sub>		C <sub>dattes</sub>		C <sub>AC</sub>				
<b>H<sub>lit</sub> (cm)</b>	20																	
<b>m<sub>adsorbant</sub> (g)</b>	56,00	95,00	105,20	56,00		95,00		105,20		56,00		95,00		105,20				
<b>Q<sub>v</sub> (Nm<sup>3</sup>/h)</b>	0,20			0,20	0,10	0,20	0,10	0,20	0,10	0,20	0,10	0,23	0,20	0,10	0,23	0,20	0,10	0,23
<b>C (ppm)</b>	2500			500														
<b>t<sub>s</sub> (s)</b>	1,25			1,25	2,50	1,25	2,50	1,25	2,50	1,25	2,50	1,25	1,25	2,50	1,25	1,25	2,50	1,25
<b>T (°C)</b>	500			500						500		400	500		400	500		400
<b>t<sub>p</sub> (C/C<sub>0</sub> = 5%) (min)</b>	30	45	19	8,30	9,00	9,25	6,40	6,50	16,00	6,50	13,00	6,40	6,50	5,00	3,80	10,00	19,00	9,00
<b>t (C/C<sub>0</sub> = 95%) (min)</b>	45	55,80	48,96	33,00	24,00	22,80	24,00	18,60	39,00	33,00	31,80	18,96	21,60	21,00	21,00	30,00	49,80	19,00
<b>W<sub>s</sub> (mg/g)</b>	21,90	18,90	9,20	0,97	0,77	0,80	0,41	0,60	0,74	1,38	1,44	<b>1,65</b>	0,83	0,40	0,76	1,06	1,07	1,08
<b>η<sub>adsorption</sub> (%)</b>	74,42	90,20	60,00	34,60	61,60	63,07	55,65	59,53	66,82	39,76	<b>77,10</b>	59,14	57,13	57,32	44,92	56,75	70,96	71,36



### 4.3.5 Comparaison des résultats de la désulfuration avec la littérature

Une comparaison des capacités d'adsorption du thiophène avec la littérature est développée dans le tableau 4.15. Selon notre étude, le  $C_{\text{café}}$  révèle avoir la meilleure capacité d'épuration dans un flux de thiophène pur avec une capacité d'adsorption de 21,90 mg/g. Ce résultat est meilleur que celui trouvé par Edinguer et al. [321] à 100 °C dans un flux de thiophène pur (11,61 mg thiophène/g charbon actif commercial). Dans le cadre de notre étude, le  $C_{\text{café}}$  semble être le meilleur adsorbant pour l'élimination du thiophène par une capacité d'adsorption de 1,44 mg/g dans un mélange complexe (toluène + limonène + thiophène). Si l'adsorption du thiophène a été étudiée pour la désulfuration en profondeur des carburants de transport en phase liquide [374], [375], la littérature concernant l'adsorption en phase gazeuse demeure très rare.

D'après le tableau 4.15, les essais effectués dans cette étude permettent de conclure que les performances désulfurantes du  $C_{\text{café}}$  sont prometteuses par rapport à celles relevées dans la littérature.

Tableau 4.15 : Comparaison des capacités d'adsorption de thiophène en mode dynamique

Matériaux	Phase	Mode	Polluant	Solvant	T (°C)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Réf
NiY (zéolite)	Liquide	Dynamique	Thiophène	Carburant synthétique	25	0,88	[376]
AgX-zéolite	Liquide			L'isooctane + Toluène	25	0,70	[377]
Ag-Y	Gaz			-	180	218,00	[104]
Cu-Y				-	90	328,98	
Charbon actif commercial	Gaz			Aucun	100	11,61	[321]
$C_{\text{café}}$	Gaz			Aucun	500	21,90	Ce travail
				Toluène		0,97	
		Toluène + limonène	1,44				

## 4.4 Craquage des aromatiques

Cette partie présente les performances des biochars issus de la pyrolyse de différents déchets (noyaux de dattes et marc de café dans notre cas) pour le craquage catalytique du mélange pyrolytique synthétique représentatif de l'huile issue de la pyrolyse de pneus usagées. Le mélange synthétique est composé d'un goudron (le Toluène) d'une molécule d'intérêt chimique (le limonène) dont on souhaite suivre le comportement durant le procédé de désulfuration et éventuellement d'un composé organosoufré, le thiophène. Les performances épuratoires des divers matériaux ( $C_{\text{café}}$ ,  $C_{\text{dattes}}$ ,  $C_{\text{AC}}$ ) seront étudiées en fonction des paramètres opératoires présentés dans le tableau 4.16.

Les produits de craquage ont été analysés par une micro-chromatographie en phase gazeuse ( $\mu$ -GC) pour les deux mélanges synthétiques et d'une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) pour les expériences du deuxième milieu synthétique gazeux ( $\text{N}_2$ /Toluène/Limonène/Thiophène) afin de suivre la décomposition de limonène. L'efficacité catalytique de divers matériaux est évaluée via le taux de conversion moyen des goudrons sur une période donnée en utilisant les relations mathématiques présentés dans le paragraphe 3.4.2 du chapitre 3.

Entre deux et trois répliques ont été réalisés pour les différents matériaux. L'écart relatif le plus élevé entre les taux de conversion moyens des composés de mélange synthétique sur 60 minutes est inférieur à 5%.

Tableau 4.16 : Conditions opératoires de craquage du toluène et du limonène.

Tests	$Q_v$ ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ )	$t_s$ (s)	T ( $^\circ\text{C}$ )	Milieu synthétique gazeux	Matériau	Centrée, thiophène (ppm)
Expérience de référence	0,20	1,25	500	$\text{N}_2$ /Thiophène/Toluène	$C_{\text{café}}$ $C_{\text{dattes}}$ $C_{\text{AC}}$	500
				$\text{N}_2$ /Thiophène/Toluène/Limonène		
Influence du temps de séjour	0,20	1,25	500	$\text{N}_2$ /Thiophène/Toluène		
	0,10	2,50				
	0,20	1,25		$\text{N}_2$ /Thiophène/Toluène/Limonène		
	0,10	2,50				
Influence de la température du procédé	0,20	1,25	500	$\text{N}_2$ /Thiophène/Toluène/Limonène		
	0,23		400			

## 4.4.1 Etude du craquage de toluène dans le mélange synthétique 1

### 4.4.1.1 Expérience de référence

Comme expliqué précédemment, l'activité catalytique des biochars et du charbon actif a été étudiée à 500 °C dans une matrice de type toluène/thiophène. La concentration en toluène est fixée à 12,36 g/Nm<sup>3</sup> (9800 ppm ± 100) dans tous les essais. La courbe 4.11 représente le taux de conversion de toluène en présence de divers matériaux. Durant ces tests, on note qu'aucune quantité de H<sub>2</sub> n'a été détectée à la sortie du système à 500 °C. Par contre, la concentration de CO<sub>2</sub> dans le gaz de sortie a présenté des tendances similaires au fil du temps, atteignant un pic d'environ 0,02% en volume pendant pour le C<sub>café</sub> et C<sub>dattes</sub>. Le CO<sub>2</sub> est un produit du craquage catalytique. Selon la littérature le CO<sub>2</sub> dérive de la réaction entre le coke déposée et les fonctions oxygénés sur la surface du biochar.

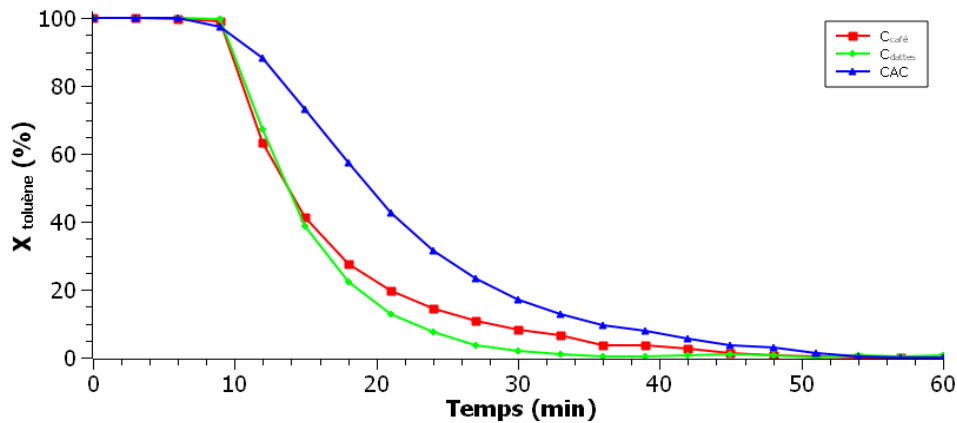


Figure 4.11 : Evolution du taux de conversion de toluène en fonction de temps pour les différents matériaux à 500 °C (a) ;  $Q_V=0,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  ;  $t_s=1,25 \text{ s}$  ; mélange synthétique 1.

Les données de craquage catalytique sont présentées dans le tableau 4.17. Les résultats obtenus pour une température de lit de 500 °C montrent peu de différence entre les deux biochars (C<sub>café</sub> et C<sub>dattes</sub>) pour un taux de craquage supérieur à 50% (13 min d'activité). En outre, le C<sub>AC</sub> offre des performances supérieures à un même taux de conversion (20 min d'activité). Ceci peut être en lien avec sa plus forte surface spécifique ainsi que sa richesse en minéraux (Fe, Ca, K). Selon la durée de l'activité catalytique, les performances de craquage du toluène pendant un temps d'expérience fixe (1 h dans notre cas) par les divers matériaux testés sont réparties comme suit :  $C_{AC} > C_{café} > C_{dattes}$ .

Tableau 4.17 : Résultats de craquage catalytique de toluène dans les conditions de référence ( $Q_v=0,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  et  $t_s=1,25 \text{ s}$ ) ; mélange synthétique 1.

Taux de conversion (%)	Durée d'activité à une température fixe $T= 500 \text{ °C}$ pendant 1 h d'expérience		
	$C_{\text{café}}$	$C_{\text{dattes}}$	$C_{\text{AC}}$
>95%	10	10	9
>50%	13	13	20
>5%	34	25	42

#### 4.4.1.2 Effet de temps de séjour

La Figure 4.12 représente l'évolution du taux de conversion de toluène durant les essais de craquage catalytique à  $500 \text{ °C}$  pour deux débits ( $0,2$  et  $0,1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ).

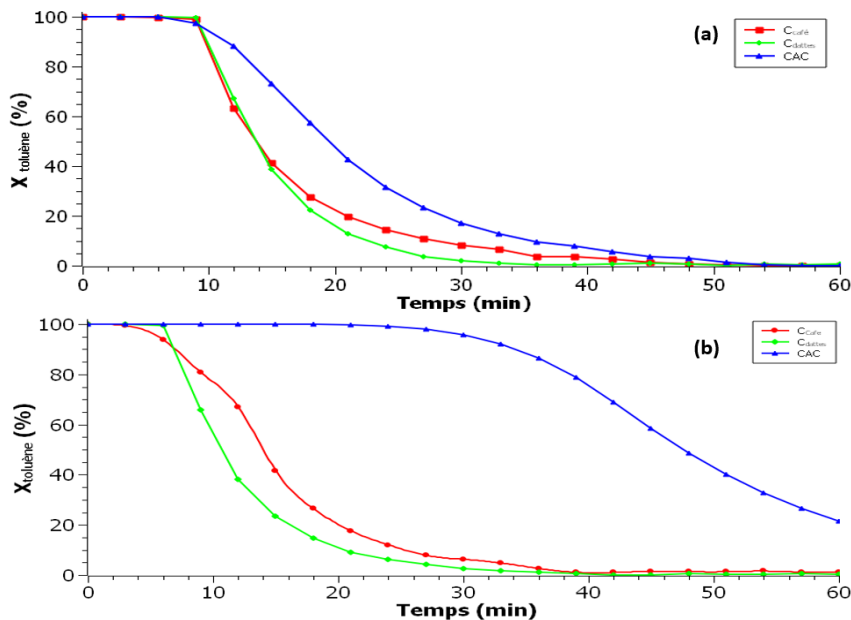


Figure 4.12 : Evolution du taux de conversion de toluène en fonction de temps pour les différents matériaux à  $500 \text{ °C}$  ; (a) temps de séjour  $t_{s1}= 1,25 \text{ s}$  ; (b) temps de séjour  $t_{s2}= 2,50 \text{ s}$  ; mélange synthétique 1.

Les résultats de l'effet de la vitesse du flux sur le craquage catalytique sont présentés dans le tableau 4.18. En effet, en augmentant le temps de séjour par la diminution de la vitesse de flux, on note, pour un taux de conversion supérieur à 95%, une diminution de la durée d'activité des biochars de 50% et 30% pour les  $C_{\text{café}}$  et  $C_{\text{dattes}}$  respectivement. La diminution de la durée d'activité des biochars peut être attribuée à leurs faibles surfaces spécifiques et au dépôt de carbone sur les catalyseurs d'où leur rapide désactivation. Par contre, le  $C_{\text{AC}}$  montre une amélioration 3 fois environ de son activité catalytique par rapport aux conditions de références.

A un taux de conversion supérieur à 5%, les biochars testés présentent une durée d'activité semblable aux conditions de référence tandis que le  $C_{AC}$  confirme une amélioration de ses performances catalytique par une augmentation de 42% de sa durée d'activité. Sans aucun doute, la faible vitesse de flux augmente le temps de contact et favorise le craquage catalytique du toluène par le  $C_{AC}$ . De nombreux facteurs peuvent avoir contribué à un ratio aussi élevé. Premièrement, le charbon actif a une structure texturale hautement poreuse, ce qui peut faciliter le transport des molécules de réactif. De plus, les métaux alcalins contenus dans le  $C_{AC}$  jouent également un rôle important dans le craquage du goudron (toluène dans ce cas). Dans ces conditions, selon la durée de l'activité catalytique, les performances de craquage du toluène pendant un temps d'expérience fixe (1 h dans notre cas) par les divers matériaux testés sont réparties comme suit :  $C_{AC} > C_{café} > C_{dattes}$ .

Tableau 4.18 : Effet de temps de séjour sur le craquage catalytique du toluène ( $Q_{v1}=0,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  et  $Q_{v2}=0,1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) ; mélange synthétique 1.

Taux de conversion (%)	Durée d'activité à une température fixe $T= 500 \text{ °C}$ pendant 1 h d'expérience					
	$C_{café}$		$C_{dattes}$		$C_{AC}$	
	$t_{s1}=1,25 \text{ s}$	$t_{s2}=2,50 \text{ s}$	$t_{s1}=1,25 \text{ s}$	$t_{s2}=2,50 \text{ s}$	$t_{s1}=1,25 \text{ s}$	$t_{s2}=2,50 \text{ s}$
>95%	10	5	10	7	9	30
>50%	13	13	13	10	20	49
>5%	34	32	25	25	42	60

## 4.4.2 Etude de craquage de toluène et limonène dans le mélange synthétique 2

### 4.4.2.1 Expérience de référence

Le craquage catalytique de toluène et limonène est effectué dans le mélange synthétique 2 composé de 60% limonène (5900 ppm  $\pm 100$ )/40% toluène (3940 ppm  $\pm 100$ ) et 500 ppm de thiophène. L'objectif est de suivre le comportement de la molécule du limonène en présence de divers matériaux. La courbe 4.13 (a; b) représente le taux de conversion de toluène et de limonène en présence de divers matériaux. Durant ces tests, on note qu'aucune quantité de  $\text{H}_2$  n'a été détectée à la sortie du système à  $500 \text{ °C}$  pour le  $C_{café}$  et le  $C_{dattes}$  contre une faible production de  $\text{H}_2$  pour le  $C_{AC}$  (0,05% vol). En outre, la concentration de  $\text{CO}_2$  dans le gaz de sortie présente des tendances similaires au fil du temps pour les différents matériaux, atteignant un pic d'environ 0,01% en volume. Le  $\text{CO}_2$  est un produit du craquage catalytique. Il peut dériver de la réaction entre le coke déposé et les fonctions oxygénés. On observe la production

du propane ( $C_3H_8$  ; 0,01% vol). Celui-ci peut être issu des réactions de craquage du limonène à la surface du charbon actif commercial.

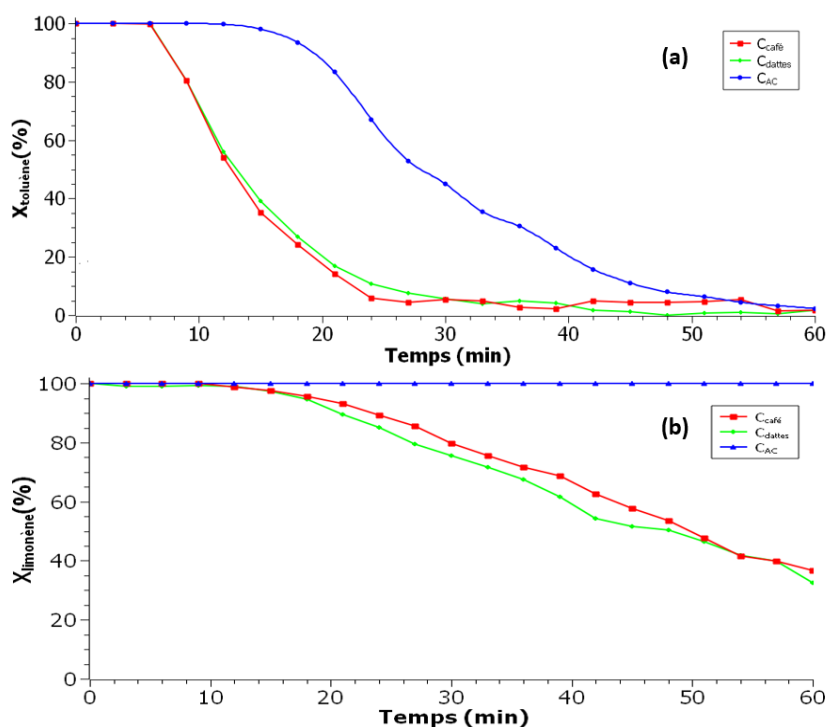


Figure 4.13 : Evolution du taux de conversion de (a) toluène et (b) limonène en fonction du temps pour les différents matériaux à 500 °C (a) ;  $Q_v=0,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  ; mélange synthétique 2.

Les données de craquage catalytique du toluène et du limonène sont présentées dans le tableau 4.19. Les résultats obtenus pour une température de lit de 500 °C montrent des durées d'activité semblables pour les deux biochars ( $C_{café}$  et  $C_{dattes}$ ) à divers taux de craquage de toluène et de limonène. En outre, le  $C_{AC}$  offre des performances supérieures pour les différents taux de conversion de toluène et de limonène. On note que le  $C_{AC}$  assure un taux de craquage de limonène de 100% durant toute la durée de l'expérience. Ceci peut être en lien avec sa plus forte surface spécifique ainsi que sa richesse en minéraux (Fe, Ca, K).

Tableau 4.19 : Résultats de craquage catalytique de toluène et de limonène dans les conditions de référence ( $Q_v=0,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  et  $t_s=1,25 \text{ s}$ ) ; mélange synthétique 2.

Taux de conversion (%)	Craquage de toluène			Craquage de limonène		
	Durée d'activité à une température fixe $T= 500 \text{ °C}$ pendant 1 h d'expérience			Durée d'activité à une température fixe $T= 500 \text{ °C}$ pendant 1 h d'expérience		
	$C_{café}$	$C_{dattes}$	$C_{AC}$	$C_{café}$	$C_{dattes}$	$C_{AC}$
>95%	7	7	16	18	16	60
>50%	10	10	25	46	48	60
>5%	30	30	52	60	60	60

Afin d'identifier les produits du craquage de limonène détectés par la  $\mu$ -GC mais non identifiés ni quantifiés, des prises d'échantillon de gaz à la sortie du réacteur ont été réalisées (voir figure 4.14). La méthodologie d'analyse par la GC-MS est développée dans l'annexe C.

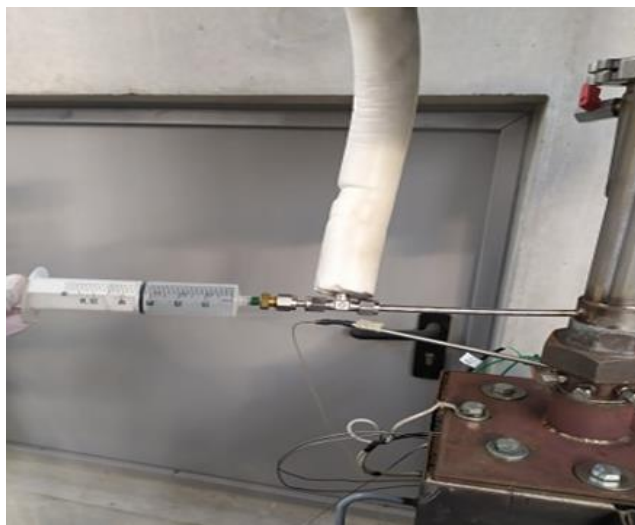


Figure 4.14 : Prise des échantillons gaz pendant le craquage de mélange synthétique 2.

Le tableau 4.20 regroupe les résultats de l'analyse GC-MS concernant la distribution des produits de craquage de limonène en présence de divers matériaux. Dans toutes les expériences catalytiques, une variété de produits a été détectée tels que : le  $\beta$ -terpinène, et l' $\alpha$ -phellandrène. La production de l' $\alpha$ -phellandrène est relevée pour les différents adsorbants. L' $\alpha$ -phellandrène, peut être formé à partir de l'isomérisation du  $\gamma$ -terpinène [378]. Le  $\beta$ -terpinène produit par craquage de limonène à la surface de  $C_{\text{café}}$  est à son tour un produit d'isomérisation d' $\alpha$ -phellandrène.

Tableau 4.20 : Produits de craquage de limonène par la GC-MS dans les conditions de référence.

Matériaux	$t_s$ (s)	T (°C)	Temps de rétention	Molécules	Formule chimique	Masse molaire
$C_{AC}$	1,25	500	12,58	$\alpha$ -phellandrène	$C_{10}H_{16}$	136,23
$C_{dattes}$			12,58	$\alpha$ -phellandrène	$C_{10}H_{16}$	136,23
$C_{\text{café}}$			12,58	$\alpha$ -phellandrène	$C_{10}H_{16}$	136,23
			15,41	$\beta$ -terpinène	$C_{10}H_{16}$	136,23

#### 4.4.2.2 Effet de temps de séjour

L'effet de temps de séjour a été étudié en diminuant le flux entrant de  $0,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  à  $0,1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . La Figure 4.15 (a ; b) illustre l'effet du temps de séjour sur l'évolution du taux de conversion de toluène à une température constante de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

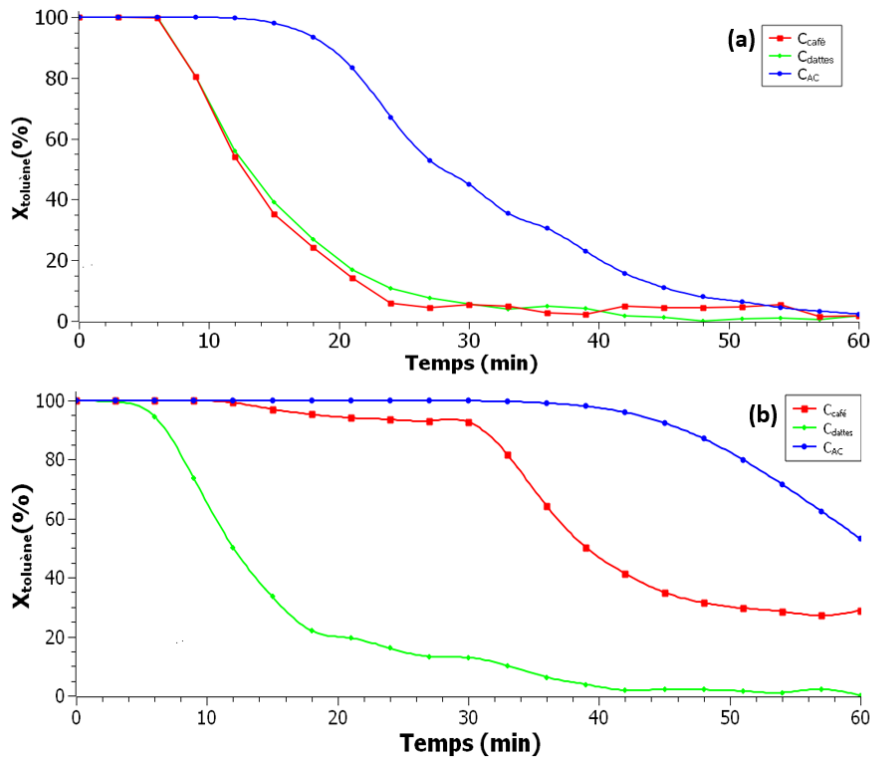


Figure 4.15 : Effet de temps de séjour sur le taux de conversion de toluène à 500 °C ; (a) temps de séjour  $t_{s1}=1,25$  s ; (b) temps de séjour  $t_{s1}=2,50$  s ; mélange synthétique 2.

Les résultats de l'effet de la vitesse du flux sur le craquage catalytique de toluène sont présentés dans le tableau 4.21. Pour un taux de craquage supérieur à 95%, on remarque une amélioration de la durée d'activité catalytique de  $C_{café}$  et  $C_{AC}$  d'environ 2,5 fois par rapport aux conditions de référence. Par contre, l'efficacité de  $C_{dattes}$  diminue légèrement pour le même taux de conversion ( $\alpha > 95\%$ ). La conversion de toluène est restée supérieure à 5% pour plus d'une heure dans le cas de  $C_{café}$  et  $C_{AC}$  tandis qu'elle n'a pas dépassé les 37 min dans le cas des  $C_{dattes}$ . D'où on peut classer les performances du craquage du toluène pendant un temps d'expérience fixe (1 h dans notre cas) pour les divers matériaux utilisés dans cette étude comme suit :  $C_{AC} > C_{café} > C_{dattes}$ .

Tableau 4.21 : Effet de temps de séjour sur le craquage catalytique du toluène ( $Q_{v1}=0,2$  Nm<sup>3</sup>/h et  $Q_{v2}=0,1$  Nm<sup>3</sup>/h) ; mélange synthétique 2.

Taux de conversion (%)	Craquage de toluène					
	Durée d'activité à une température fixe T= 500 °C pendant 1 h d'expérience					
	$C_{café}$		$C_{dattes}$		$C_{AC}$	
	$t_{s1}=1,25$ s	$t_{s2}=2,50$ s	$t_{s1}=1,25$ s	$t_{s2}=2,50$ s	$t_{s1}=1,25$ s	$t_{s2}=2,50$ s
>95%	7	18	7	5	16	42
>50%	10	39	10	12	25	60
>5%	30	60	30	37	52	60



La Figure 4.16 (a ; b) indique l'effet du temps de séjour sur l'évolution du taux de conversion de limonène à une température constante de 500 °C. On remarque une production de H<sub>2</sub> de 0,01% vol pour le C<sub>café</sub> et 0,13% vol pour le C<sub>AC</sub> contre aucune production de celui-ci en présence de C<sub>dattes</sub>. Le CO<sub>2</sub> est produit en présence de tous les matériaux (0,04% vol pour le C<sub>café</sub>; 0,01% vol pour le C<sub>dattes</sub> ; 0,07% vol pour le C<sub>AC</sub>). Pour mémoire, le CO<sub>2</sub> est un produit du craquage catalytique issu de la réaction entre le coke déposée et les fonctions oxygénés du surface.

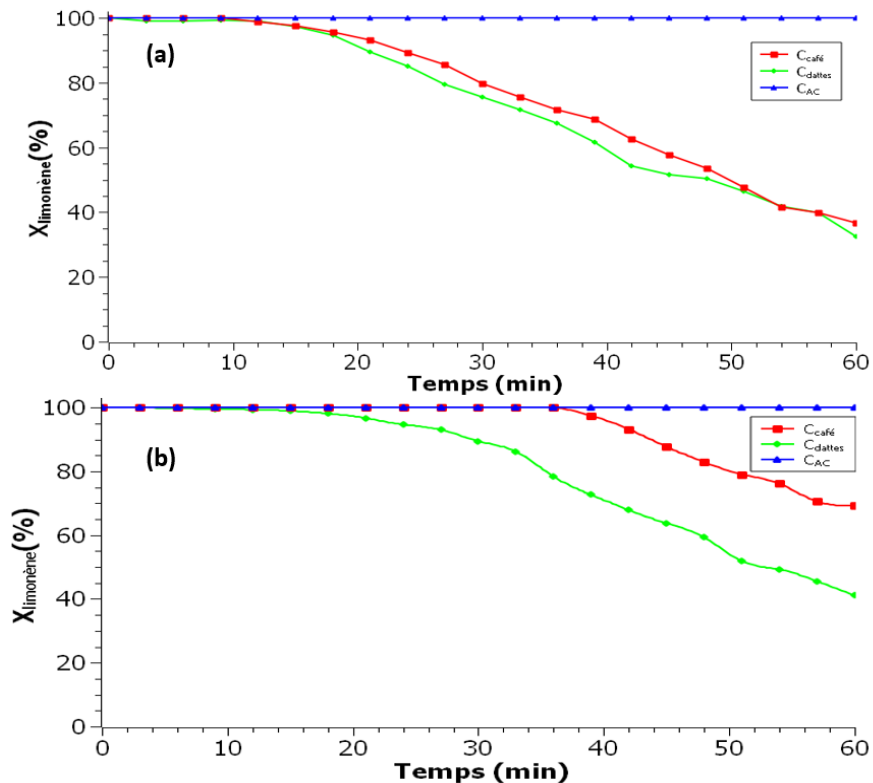


Figure 4.16 : Effet de temps de séjour sur le taux de conversion de limonène à 500 °C ; (a) temps de séjour  $t_{s1}=1,25$  s ; (b) temps de séjour  $t_{s1}=2,50$  s ; mélange synthétique 2.

Les résultats de l'effet de la vitesse du flux sur le craquage catalytique de limonène sont exprimés dans le tableau 4.22. L'augmentation de temps de séjour a positivement influencé le craquage du limonène par les biochars dans les différents stades de conversion tandis que le C<sub>AC</sub> a gardé une conversion constante de 100%. D'où on peut classer les performances du craquage de limonène pendant un temps d'expérience fixe (1 h dans notre cas) pour les divers matériaux utilisés dans cette étude comme suit : C<sub>AC</sub>>C<sub>café</sub>>C<sub>dattes</sub>.

Tableau 4.22 : Effet de temps de séjour sur le craquage catalytique du limonène ( $Q_{v1}=0,2$   $Nm^3/h$  et  $Q_{v2}=0,1$   $Nm^3/h$ ) ; mélange synthétique 2.

Taux de conversion (%)	Craquage de limonène					
	Durée d'activité à une température fixe $T=500$ °C pendant 1 h d'expérience					
	$C_{café}$		$C_{dattes}$		$C_{AC}$	
	$t_{s1}=1,25$ s	$t_{s2}=2,50$ s	$t_{s1}=1,25$ s	$t_{s2}=2,50$ s	$t_{s1}=1,25$ s	$t_{s2}=2,50$ s
>95%	18	40	16	22	60	60
>50%	46	60	48	52	60	60
>5%	60	60	60	60	60	60

Le tableau 4.23 regroupe les résultats de l'analyse GC-MS concernant l'effet de temps de séjour sur la distribution des produits de craquage de limonène. Une variété de produits a été détectée en présence de divers types de catalyseurs tels que : le  $\beta$ -terpinène, l' $\alpha$ -phellandrène, le camphène, et l' $\alpha$ -terpinolène. Pour cette étude, l' $\alpha$ -terpinolène est produit sur les sites acides. De plus, le déplacement de l'hydrogène peut avoir lieu dans l' $\alpha$ -terpinolène, entraînant un déplacement de l'hydrogène à l'intérieur du cycle et obtenant du  $\gamma$ -terpinène comme un deuxième isomère. On remarque qu'en augmentant le temps de séjour le limonène a une tendance à se décomposer plus en terpènes par des réactions d'isomérisations.

Tableau 4.23 : Effet de temps de séjour sur la dégradation de limonène : Analyse GC-MS.

Matériaux	$t_s$ (s)	T (°C)	Temps de rétention	Molécules	Formule chimique	Masse molaire
$C_{AC}$	2,5	500	15,41	$\gamma$ -terpinène	$C_{10}H_{16}$	136,23
$C_{dattes}$			11,42	Camphène	$C_{10}H_{16}$	136,24
			15,45	$\gamma$ -terpinène	$C_{10}H_{16}$	136,23
$C_{café}$			15,45	$\beta$ -terpinène	$C_{10}H_{16}$	136,23
			19,11	$\alpha$ -terpinolène	$C_{10}H_{16}$	136,23

#### 4.4.2.3 Effet de la température

L'influence de la température sur la capacité épuratoire des biochars et du charbon actif commercial est analysée dans cette section. Pour chaque matériau, le taux de craquage est déterminé pour deux températures distinctes (400 °C et 500 °C) en gardant un temps de séjour fixe ( $t_s=1,25$  s).

La Figure 4.17 (a ; b) montre l'évolution du taux de conversion de toluène durant les essais du craquage catalytique à 500 et 400 °C en gardant le même temps de séjour (1,25 s). On note une faible transition entre les courbes de craquage de  $C_{dattes}$  et  $C_{café}$  à 400 °C (voir figure 4.17a) par rapport aux conditions de référence.

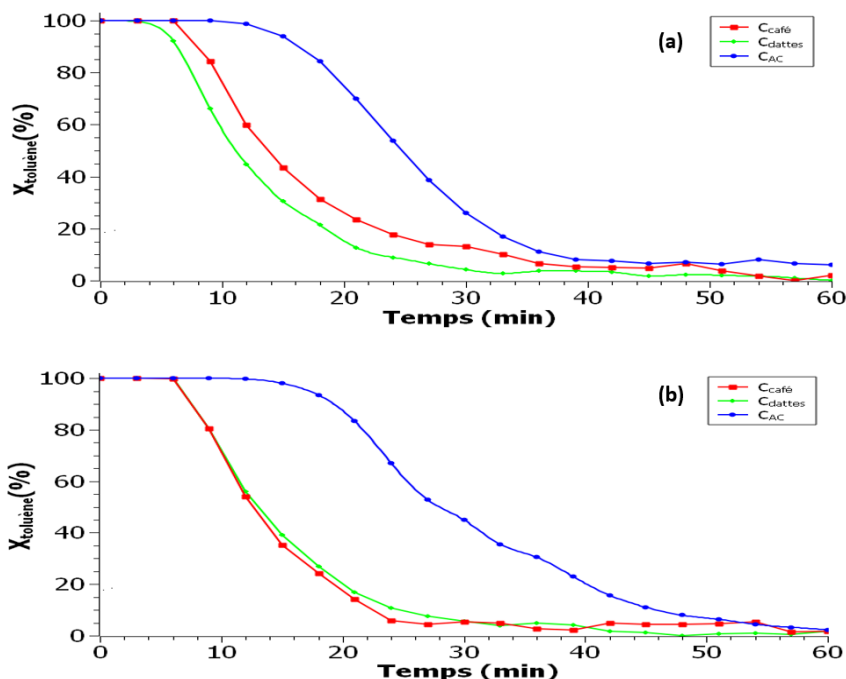


Figure 4.17 : Effet de la température sur le taux de conversion de toluène à (a)  $T_1= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  
 (b)  $T_2= 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; mélange synthétique 2.

Le tableau 4.24 décrit les résultats de l'effet de la température sur le craquage catalytique du toluène. A un taux de conversion supérieur à 95%, on remarque une diminution de 29% et de 19% de la durée d'activité catalytique du  $C_{dattes}$  et du  $C_{AC}$ , respectivement. L'activité catalytique du  $C_{café}$  demeure constante durant cet intervalle de conversion. Au fur et à mesure de la diminution du taux de conversion, on observe que les performances du craquage de limonène pendant un temps d'expérience fixe (1 h dans notre cas) pour les divers matériaux testés sont comme suit  $C_{AC} > C_{café} > C_{dattes}$ . Essentiellement, l'augmentation de l'activité catalytique suite à la diminution de la température peut être attribuée à une formation moins prononcée d'un dépôt de carbone à la surface du catalyseur d'où la diminution de la vitesse de désactivation de ceux-ci.

Tableau 4.24 : Effet de la température sur le craquage catalytique du toluène ; mélange synthétique 2.

Taux de conversion (%)	Craquage de toluène					
	Durée d'activité à un temps de séjour fixe ( $t_s=1,25\text{ s}$ ) pendant 1 h d'expérience					
	$C_{café}$		$C_{dattes}$		$C_{AC}$	
	$T_1=400\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_2=500\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_1=400\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_2=500\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_1=400\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_2=500\text{ }^{\circ}\text{C}$
>95%	7	7	5	7	13	16
>50%	13	10	9	10	25	25
>5%	42	30	28	30	60	52

La Figure 4.18 (a ; b) illustre l'effet de la température sur l'évolution du taux de conversion de limonène à un temps de séjour constant ( $t_s=1,25$  s). On relève une production de  $H_2$  de 0,03% vol pour le  $C_{café}$  et le  $C_{AC}$  contre aucune production de celui-ci pour le  $C_{dattes}$ . Le  $CO_2$  est produit en présence de tous les matériaux (0,02% vol pour le  $C_{café}$ ; 0,01% vol pour le  $C_{dattes}$  ; 0,02% vol pour le  $C_{AC}$ ). La réduction de la production de  $CO_2$  suggère la formation de coke à des températures plus élevées.

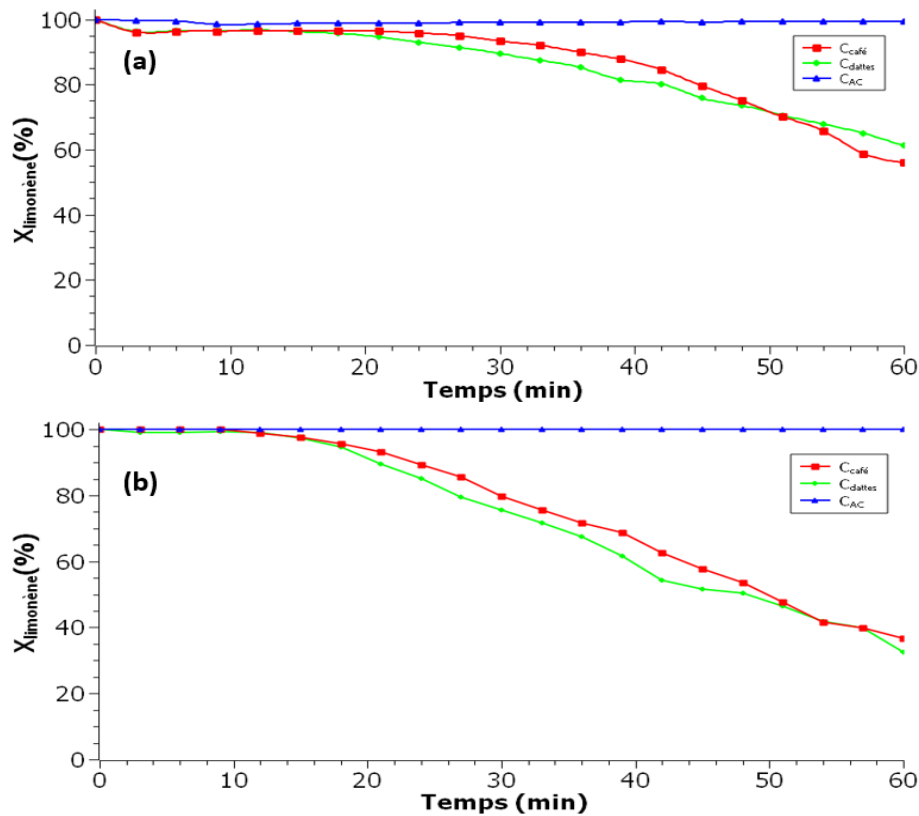


Figure 4.18 : Effet de la température sur le taux de conversion de limonène à (a)  $T_1= 400$  °C ; (b)  $T_2= 500$  °C ; mélange synthétique 2.

Le tableau 4.25 introduit les résultats de l'effet de la température sur le craquage catalytique du limonène. On note une amélioration de la durée d'activité des biochars en passant de 500 °C à 400 °C dans tous les stades de conversion. Le  $C_{café}$  montre une meilleure activité catalytique que le  $C_{dattes}$ . L'activité catalytique du  $C_{AC}$  demeure constante durant cet intervalle de conversion (taux conversion de 100%). D'où on peut classer les performances du craquage de limonène pendant un temps d'expérience fixe dans ces conditions (1 h dans notre cas) pour les divers matériaux carbonés comme suit :  $C_{AC} > C_{café} > C_{dattes}$ .

Tableau 4.25 : Effet de la température sur le craquage catalytique du limonène ; mélange synthétique 2.

Taux de conversion (%)	Craquage de limonène					
	Durée d'activité à un temps de séjour fixe ( $t_s=1,25$ s) pendant 1 h d'expérience					
	$C_{café}$		$C_{dattes}$		$C_{AC}$	
	$T_1=400$ °C	$T_2=500$ °C	$T_1=400$ °C	$T_2=500$ °C	$T_1=400$ °C	$T_2=500$ °C
>95%	27	18	18	16	60	60
>50%	60	46	60	48	60	60
>5%	60	60	60	60	60	60

Le tableau 4.26 présente les résultats de l'analyse GC-MS concernant l'effet de temps de séjour sur la distribution des produits de craquage de limonène. On remarque qu'à 400 °C, le  $C_{AC}$  favorise plus les réactions de déshydrogénation afin d'obtenir le p-cymène à partir des terpènes [379]. D'où dans ces conditions, les sites acides et la morphologie du charbon actif favorisent la conversion de limonène en p-cymène qui est un composé majeur via (1) isomérisation/déshydrogénation et (2) réactions de disproportionation [378]. En raison de la similitude de la structure moléculaire, le p-cymène est le produit le plus prometteur et le plus précieux obtenu par la déshydrogénation du limonène. C'est un intermédiaire important et précieux dans l'industrie des arômes et des parfums. En outre, le craquage de limonène à la surface des biochars dans ces conditions d'expérimentation, a conduit à la formation du  $\beta$ -terpinène obtenu par les réactions d'isomérisations.

Tableau 4.26 : Effet de la température sur la dégradation de limonène : Analyse GC-MS.

Matériaux	$t_s$ (s)	T (°C)	Temps de rétention	Molécules	Formule chimique	Masse molaire
$C_{AC}$	1,25	400	15,12	p-cymène	$C_{10}H_{14}$	134,21
$C_{dattes}$			15,41	$\beta$ -terpinène	$C_{10}H_{16}$	136,23
$C_{café}$			15,41	$\beta$ -terpinène	$C_{10}H_{16}$	136,23

#### 4.4.3 Synthèse des paramètres et des résultats de craquage

Afin d'évaluer les performances épuratoires des matériaux utilisés, dans les différentes conditions opératoires choisies auparavant, le taux de conversion moyen a été estimé par rapport à la durée d'expérimentation (1 h dans notre cas) (voir tableau 4.27). Malgré la complexité du mélange 2 par rapport au mélange 1, on note une augmentation du taux de conversion de toluène pour tous les matériaux carbonés à un faible débit de flux ( $Q_v=0,1$  Nm<sup>3</sup>/h). Cette observation peut être due à la diminution de la concentration du toluène en passant du mélange 1 au mélange 2. La diminution de la concentration de toluène conduit donc à un meilleur transfert de masse

et par la suite à un meilleur craquage. Le  $C_{AC}$  est nettement plus efficace que les biochars avec un taux de conversion moyen de 91% dans le cas du mélange synthétique 2 suivi par celui de  $C_{café}$  (71%). Ceci peut être expliqué par la structure texturale plus développée de  $C_{AC}$ . En effet, le  $C_{AC}$  est riche en minéraux tel que le Ca et le Fe qui eux-mêmes ont une activité catalytique confirmée pour le craquage du toluène [360]. En outre, le  $C_{dattes}$  assure à la fois les plus faibles taux de conversion de toluène et de limonène dans les diverses conditions opératoires testés. Quel que soit le matériau utilisé, le taux de conversion moyen de limonène demeure important. D'après ces résultats, le temps de séjour a l'impact majeur sur les performances de divers matériaux testés.

Le  $C_{café}$  semble être un adsorbant avec des capacités catalytiques prometteuses qui les rend le meilleur adsorbant de thiophène et le meilleur biochar de craquage de toluène.

Tableau 4.27 : Synthèse des paramètres et des résultats du taux de conversion moyen obtenus pendant 1h dans différentes conditions opératoires.

	Matériau	$H_{lit}$ (cm)	$m_{matériau}$ (g)	$Q_v$ (Nm <sup>3</sup> /h)	T (°C)	$t_s$ (s)	$C_{toluène}$ (ppm)	$X_{toluène}$ moyen (%)	$C_{limonène}$ (ppm)	$X_{limonène}$ moyen (%)
Mélange synthétique 1	$C_{café}$	20	56,00	0,20	500	1,25	9800±100	<b>30,10</b>	-	-
				0,10		2,50		27,75		
	$C_{dattes}$		95,00	0,20		1,25		26,62		
				0,10		2,50		22,33		
	$C_{AC}$		105,20	0,20		1,25		38,75		
				0,10		2,50		<b>78,44</b>		
Mélange synthétique 2	$C_{café}$	20	56,00	0,20	500	1,25	3940±100	26,55	5900±100	76,03
				0,10	2,50	<b>70,60</b>		93,20		
				0,20	400	1,25		31,55		85,90
	$C_{dattes}$		95,00	0,20	500	1,25		26,80		<b>73,16</b>
				0,10	2,50	26,00		80,25		
				0,20	400	1,25		24,25		85,45
	$C_{AC}$		105,20	0,20	500	1,25		51,20		100
				0,10	2,50	<b>90,85</b>		100		
				0,20	400	1,25		45,00		100

#### 4.4.4 Comparaison des résultats de craquage avec la littérature

Une comparaison avec la littérature, les résultats de craquage de toluène sont listés dans le tableau 4.28. Le biochar issu des copeaux de bois (pyrolysé à 700 °C) est utilisé pour des essais de craquage de toluène à 900 °C [380]. Le  $C_{café}$  apparaît donc comme un matériau prometteur pour cette application. De plus, une étude faite par X. Liu et al. [381] pour le reformage catalytique de toluène en présence d'un charbon actif imprégné par le nickel (10% Ni/CA) à

une température de 500 °C indique un taux de conversion de toluène de 24%. Ce résultat est proche de celui trouvé par ce travail dans le cas de  $C_{dattes}$ . Ce taux de conversion reste largement inférieur à celui obtenu à la même température en utilisant le  $C_{café}$ . De fait, les matériaux carbonés utilisés dans cette étude sont prometteurs pour l'étude du craquage de toluène dans un effluent des volatils issus de la pyrolyse des pneus usagés.

Tableau 4.28 : Comparaison de craquage de toluène avec la littérature.

Matériaux	Composé	Température (°C)	Temps de séjour (s)	Temps d'expérience (min)	Taux de conversion (%)	Réf
Char	Toluène	948	1,40	-	68,0	[382]
biochar issu des copeaux de bois	Toluène	900	0,15	40	60,3	[380]
		1000			99,0	
biochar issu des palettes de bois usée	Ethylbenzène	650	0,47	85	53,2	[383]
Charbon de boues d'épuration	Toluène	750	1,50	30	68,8	[360]
NiO/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					85,9	
10% Ni/CA	Toluène	600	-	70	90,0	[381]
		500			24,0	
Char des écorces de pin	Toluène	600	1,30	130	14,0	[384]
		900			94,0	
HP Mo/Q10	Limonène	250	-	-	27,0	[378]
HZSM-5		400	4,50	120	96,1	[385]
Zn/SBA-15					97,0	
$C_{AC}$	Toluène	500	2,50	60	90,85	Ce travail
$C_{café}$					70,60	
$C_{AC}$	Limonène				100,00	
$C_{café}$					93,20	

## 4.5 Analyse des matériaux épuisés

La caractérisation des matériaux après l'adsorption de thiophène et le craquage de toluène est réalisée dans le but d'identifier les propriétés des matériaux impliquées dans le mécanisme réactionnel ou dans le phénomène de désactivation. Ces caractérisations post-désulfuration se concentrent sur les deux matériaux les plus performants : le  $C_{café}$  et le  $C_{AC}$ . La détermination des caractéristiques des matériaux épuisés utilisés à une température de 500 °C et un temps de

séjour de 2,5 s s'est donc développée dans cette section. Les matériaux après tests sont nommés avec le suffixe \_EP-500-1 et \_EP-500-2 pour indiquer leur utilisation antérieure dans les essais de désulfuration avec les milieux synthétiques 1 et 2, respectivement à 500 °C. La caractérisation de ces matériaux (avec trois répétitions des analyses) est résumée par le tableau 4.29.

Le (C<sub>café</sub>)\_EP-500-1 et le (C<sub>AC</sub>)\_EP-500-1 ont montré un gain de poids ainsi qu'une teneur en carbone accrue par rapport aux matériaux frais. Ces résultats indiquent que la désactivation de ceux-ci était une conséquence du dépôt de carbone solide (via polymérisation/cokéfaction) sur les sites actifs à la suite de réactions de craquage [19]. Cet effet était attendu du fait qu'aucun agent de reformage ou d'oxydation n'était mis à disposition pour réagir avec le carbone déposé pendant les essais. Ce phénomène est confirmé par une augmentation au niveau du pourcentage du carbone pour ces deux matériaux.

Le (C<sub>café</sub>)\_EP-500-2 et le (C<sub>AC</sub>)\_EP-500-2 subissent une perte de poids de 2% et 5% respectivement. La variation de pourcentage de perte de masse est en correspondance avec les résultats de la conversion du toluène et de limonène. Ainsi, la conversion élevée du toluène et de limonène est responsable du taux de perte élevé. La perte de poids du lit peut être expliquée ainsi par la réaction du limonène avec la surface de ces matériaux. La teneur en H, N, S des divers matériaux a légèrement diminué après l'utilisation en raison d'une possible volatilisation. Cette volatilisation peut également contribuer aux pertes de masse observées.

Tableau 4.29 : Caractérisation des matériaux épuisés.

Matériaux	Composition chimique (% m sur base sèche)					pH	m (g)
	C	H	N	S	O		
(C <sub>café</sub> )frais	82,72	1,61	2,79	nd	5,90	7,45	56,00
(C <sub>AC</sub> )frais	85,53	0,70	0,27	nd	9,90	7,15	105,20
(C <sub>café</sub> )_EP-500-1	84,26	1,56	2,76	nd	7,42	8,12	56,90
(C <sub>AC</sub> )_EP-500-1	89,27	0,70	0,25	nd	5,26	7,56	106,00
(C <sub>café</sub> )_EP-500-2	78,35	1,53	2,73	nd	10,40	8,60	54,80
(C <sub>AC</sub> )_EP-500-2	87,83	0,64	0,24	nd	7,70	7,80	99,70

Les propriétés texturales jouent aussi un rôle important dans l'activité catalytique de ces matériaux. C'est pourquoi, la porosité des meilleurs matériaux utilisés dans ce travail a été étudiée par adsorption d'azote à 77 K. Comme on observe dans le tableau 4.30, les surfaces spécifiques du (C<sub>café</sub>)\_EP-500-1 et du (C<sub>AC</sub>)\_EP-500-2 ont augmenté après leurs utilisations. Cette augmentation est plus prononcée dans le cas de (C<sub>café</sub>)\_EP-500-1. Elle passe de 49,44



m<sup>2</sup>/g à 104,78 m<sup>2</sup>/g. En effet, le CO<sub>2</sub> produit lors des tests de craquage (<0,03% vol) permet une faible activation de ces matériaux conduisant à une augmentation de leurs volumes microporeux. Ces résultats révèlent que la matière carbonée déposée lors de l'étape de craquage est de nature poreuse. Elle a augmenté la surface des catalyseurs au lieu de bloquer la structure poreuse d'origine du biochar. Cette augmentation de la surface spécifique est suivie d'une diminution de volume des mésopores confirmant ainsi que les mésopores sont plus impliqués dans le mécanisme d'adsorption. Une observation similaire est décrite par un récent travail de Wang et al. [8]. Les résultats montrent que seules les surfaces spécifiques de (C<sub>AC</sub>)\_EP-500-1 et (C<sub>café</sub>)\_EP-500-2 ont diminué. Pour ces deux matériaux les volumes mésoporeux ont légèrement diminué. L'augmentation du volume microporeux de (C<sub>café</sub>)\_EP-500-2 peut être le résultat d'une faible activation en présence du CO<sub>2</sub> produit lors des tests de craquage.

Tableau 4.30 : Propriétés texturales des matériaux frais et épuisés.

<b>Matériaux</b>	<b>SBET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>micro</sub> (t-Plot) (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>més</sub> (BJH) (cm<sup>3</sup>/g)</b>
(C <sub>café</sub> )frais	49,44	0,004	0,026
(C <sub>AC</sub> )frais	816,67	0,200	0,136
(C <sub>café</sub> )_EP-500-1	104,78	0,038	0,013
(C <sub>AC</sub> )_EP-500-1	732,87	0,199	0,099
(C <sub>café</sub> )_EP-500-2	22,82	0,010	0,020
(C <sub>AC</sub> )_EP-500-2	826,58	0,210	0,104

## 4.6 Schéma réactionnel

Sur la base des résultats obtenus dans cette étude et les données de la littérature, un schéma réactionnel général de couple adsorption/craquage a pu être proposé par la figure 4.19.

Les meilleurs matériaux utilisés dans cette étude (C<sub>café</sub> et C<sub>AC</sub>) sont des catalyseurs à base de carbone d'où une composition chimique compliquée. Ces catalyseurs contiennent du K, Ca, et Fe ainsi que des groupes fonctionnels qui peuvent se comporter comme des sites actifs pour l'adsorption ainsi que pour le craquage ex-situ [386]. Le coke produit par le craquage des groupes d'aromatiques peut former de nouveaux groupes fonctionnels qui, à en même temps, peut se fissurer en CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> à haute température [360].

Les matériaux testés semblent catalyser plus la réaction de craquage de limonène. Cette réaction nettement prédominante produit également de quantité non négligeable de H<sub>2</sub> (<0,15% vol) et de CO<sub>2</sub> (<0,03% vol). Ceux-ci peuvent ensuite entrer dans les réactions déméthylations ainsi que les réactions d'activation microporeuse (par le CO<sub>2</sub>) des catalyseurs testés et par la suite

une éventuelle perte de masse. A 500 °C et à faible temps de séjour (1,25 s), l'absence d'hydrogène dans les produits de craquage obtenues pour les deux matrices testées avec tous les matériaux indiquent que les réactions de craquage prédominent sur la réaction de déshydrogénation.

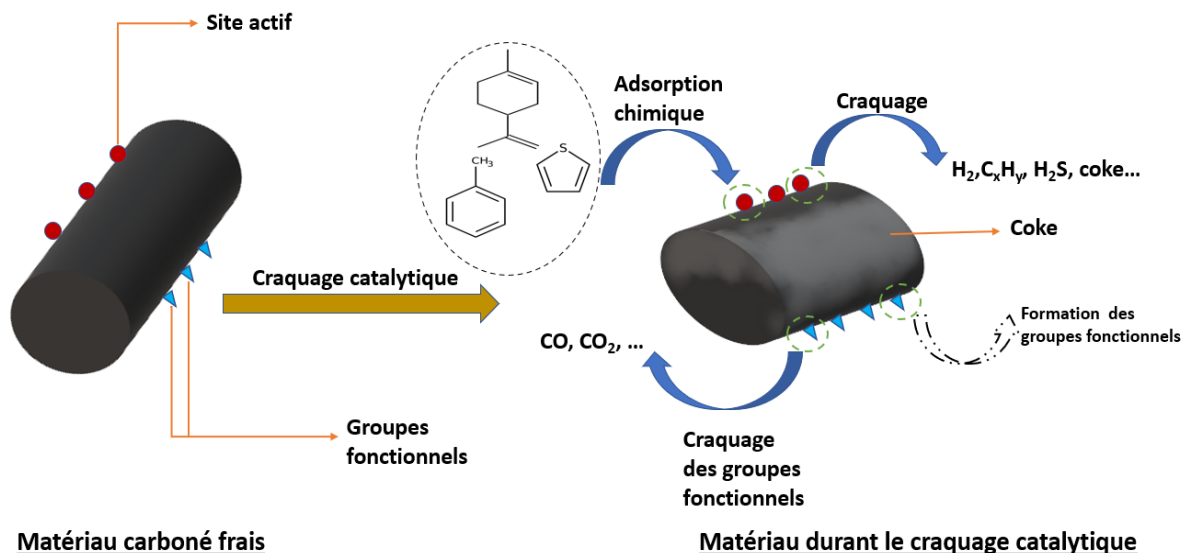


Figure 4.19 : Représentation schématique simplifiée du craquage catalytique.

## 4.7 Etude de la régénération

Dans un objectif de développement durable, la finalité d'une filière de traitement doit être de permettre une destruction du polluant, une réutilisation complète ou partielle de l'adsorbant sans pour autant accroître de manière excessive le coût énergétique. La régénération est un processus d'adsorption inverse. Il existe deux principes de régénération : la désorption de l'adsorbat et la décomposition de l'adsorbat. Un adsorbant compétitif devrait exprimer une bonne capacité de réutilisation et de recyclage pour les applications industrielles [387].

Afin d'observer la régénération, des mesures de gaz en sortie de réacteur ont été réalisées par micro-GC lors de l'oxydation des dépôts carbonés. Les analyses chromatographiques permettent de suivre la production de CO et la consommation en CO<sub>2</sub>. L'analyse micro-GC donne des informations sur la nature du « coke » des catalyseurs, par exemple s'il est localisé en surface ou à l'intérieur des pores. Les dépôts carbonés en surface seront oxydés à plus basse température que ceux contenus à l'intérieur des pores [388].

Utilisé en tant qu'adsorbant, le C<sub>café</sub> a démontré avoir les meilleures capacités désulfurantes. Du point de vue économique et environnemental, il convient de régénérer cet adsorbant afin de pouvoir le réutiliser. Après 10 cycles réalisés dans l'industrie, les carbones activés sont

totallement remplacés [389]. Comme mentionnée dans le chapitre 1 de la thèse, il existe plusieurs types de régénération. Dans cette section, la régénération du (C<sub>café</sub>)\_EP-500-2 utilisé pour l'élimination du thiophène sera analysée. La régénération sous atmosphère inerte et oxydante sera étudiée. La mise en place de la connexion CO<sub>2</sub> au banc d'essai de craquage, décrit précédemment dans le chapitre 3, est développée dans l'annexe C.

#### **4.7.1 Détermination des conditions opératoires optimales de régénération**

Le choix de la température et du type de gaz est crucial pour la régénération, en particulier d'un point de vue économique, mais aussi compte tenu de l'efficacité.

##### **4.7.1.1 Analyse thermogravimétrique**

Le C<sub>café</sub> utilisé dans les tests d'adsorption/craquage a été analysé à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique (ATG) à une vitesse de chauffe de 10 °C/min jusqu'à une température de 800 °C sous deux types d'atmosphère :

- Une atmosphère inerte (avec un débit N<sub>2</sub> = 20 ml/min)
- Une atmosphère mixte avec un débit total de 20 ml/min (50%/50% N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>)

Aucune optimisation de pourcentage du CO<sub>2</sub> n'a été effectuée dans cette étude. Le but était simplement de déterminer la réactivité du C<sub>café</sub> dans les marges de température testées en variant l'atmosphère de la réaction.

La variation de la perte de masse de (C<sub>café</sub>)\_EP-500-2 dans les deux types d'atmosphères expérimentées est illustré par la figure 4.20. Les analyses ATG avec le couple N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> montrent la plus grande perte en masse avec une valeur de 78% contre une perte de 85% dans le cas d'azote seul. Ceci peut être expliqué par le fait que le C<sub>café</sub> est déjà produit à une température (750 °C) inférieure à la température de cette analyse d'où une certaine perte de masse dans ce cas. D'autre part, l'utilisation du CO<sub>2</sub> a entraîné une hausse de la perte de masse vu ses performances de gazéification par rapport à l'azote seul. À partir des courbes ATG, on peut également en déduire que la plage de température de température de 600 à 800 °C pourrait être choisie pour la régénération thermique/oxydative.

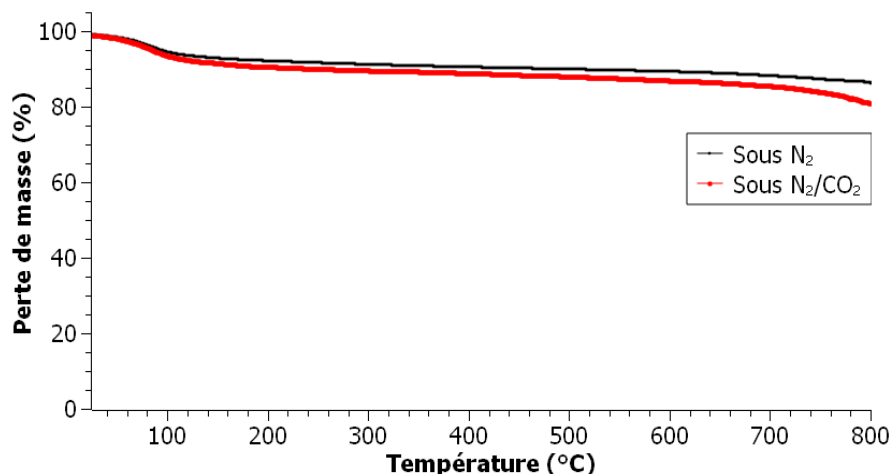


Figure 4.20 : Analyse thermogravimétrique de (C<sub>café</sub>)\_EP-500-2.

#### 4.7.1.2 Optimisation des conditions opératoires de la régénération

Comme une analyse Micro-GC dure 3 minutes, et qu'il faut suffisamment de points pour pouvoir tracer les courbes des différents gaz, il est nécessaire d'ajuster les paramètres de débit de CO<sub>2</sub>, d'azote, et de la température afin de ne pas régénérer le catalyseur brutalement. En utilisant la procédure décrite par Gomez et al. [390], et afin d'assurer une régénération non brutale du catalyseur, un volume de gaz constant (0,08 Nm<sup>3</sup>/h) avec différents rapports CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10%, 15%, 30%, et 50% vol en CO<sub>2</sub>) a été introduit dans le réacteur. La présence d'azote assure l'augmentation de la dispersion du CO<sub>2</sub> dans le milieu catalytique d'où une meilleure gazéification. La concentration des constituants à la désorption est représentée par la figure 4.21. On note que la concentration des divers composés à la désorption augmente progressivement pour atteindre un maximum de désorption à une fraction de 15% vol de CO<sub>2</sub>. Au-delà de cette valeur, la désorption de diverses molécules chute progressivement. L'augmentation de la fraction du CO<sub>2</sub> dans le flux de la régénération signifie que le lit est moins bien régénéré. Ceci est lié à une diminution de la diffusivité de l'agent oxydant dans les pores du matériau.

Dans l'industrie, la régénération s'effectue entre 700 et 900 °C sous atmosphère inerte et/ou oxydante [389]. Cependant, cette gamme des températures est une donnée générale, quel que soit le polluant. Dans notre cas, on a suivi par analyse  $\mu$ -GC la désorption des trois constituants de notre mélange synthétique 2 au cours de temps et en fonction de la température à l'intérieur du lit catalytique (voir figure 4.21b). La plus haute température de désorption est celle de toluène (720 °C) à 15% vol en CO<sub>2</sub>. Ces résultats préliminaires montrent que la désorption d'une grande fraction de thiophène commence à des températures d'environ 550 °C, confirmant

la nature chimique de son processus d'adsorption [391]. La quantité de CO dégagée lors de la régénération oxydative augmente avec la température. En effet, le CO est principalement produit par l'élimination du groupe carbonyle au-dessus de 400 °C et le clivage de la bande éther au-dessus de 700 °C [392]. Dans cette étude la quantité de CO dégagée augmente avec l'élévation de la température et atteint un maximum de 2,2% vol à 720 °C.

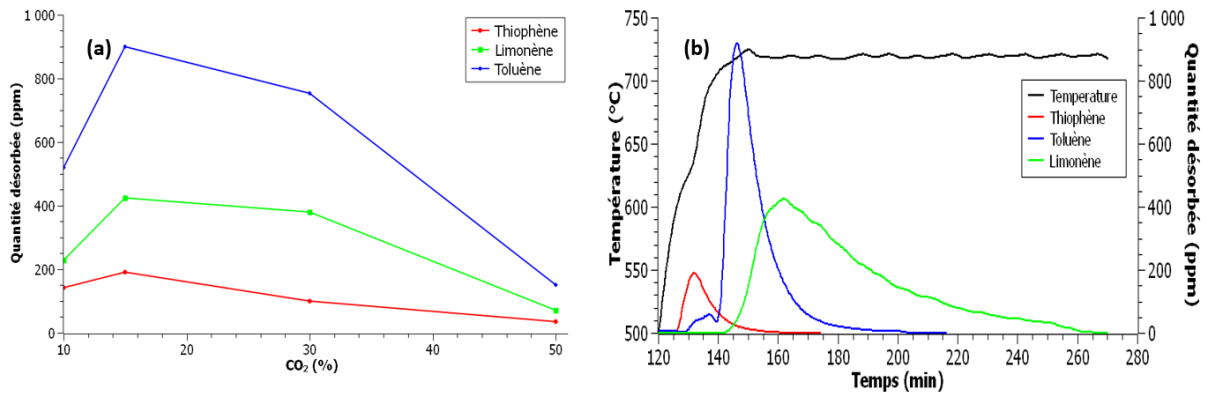


Figure 4.21 : Evolution du cycle de désorption en fonction des conditions opératoires. Ainsi le cycle de régénération a été mené sous forme de divers cycles d'adsorption et désorption selon les étapes suivantes schématisées par la figure 4.22 :

- Adsorption à la température souhaitée (500 °C) ;
- Purge pendant 60 min sous N<sub>2</sub> afin de désorber les espèces faiblement adsorbées ;
- Augmentation de la température depuis la température d'adsorption jusque 720 °C sous un flux d'azote ;
- Isotherme sous 15% vol de CO<sub>2</sub> à 720 °C jusqu'à ce que la concentration des espèces analysées soit nulle ;
- Refroidissement jusqu'à la température d'adsorption (500 °C) ;
- Nouvelle adsorption à la température souhaitée.

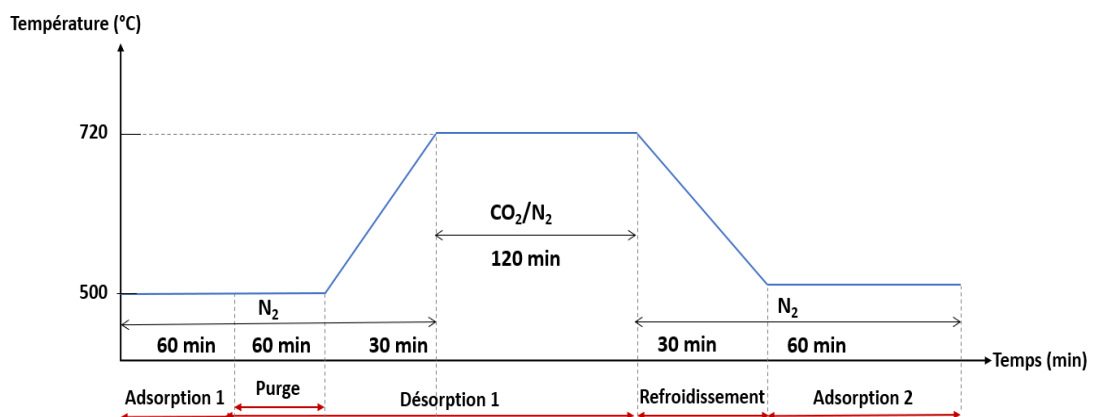


Figure 4.22 : Évolution du cycle d'adsorption et de désorption.

## 4.7.2 Régénération sous CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

La régénération de (C<sub>café</sub>)\_EP-500-2 a été réalisée suivant le protocole décrit dans la section précédente. Les conditions d'adsorption sont celles du milieu synthétique 2 (débit N<sub>2</sub> = 0,1 Nm<sup>3</sup>/h ; t<sub>s</sub> = 2,5 s ; C<sub>thiophène</sub> = 500 ppm). Quinze cycles d'adsorption-désorption ont été effectués sur l'adsorbant pour tester sa régénéralité comme l'illustre la figure 4.23.

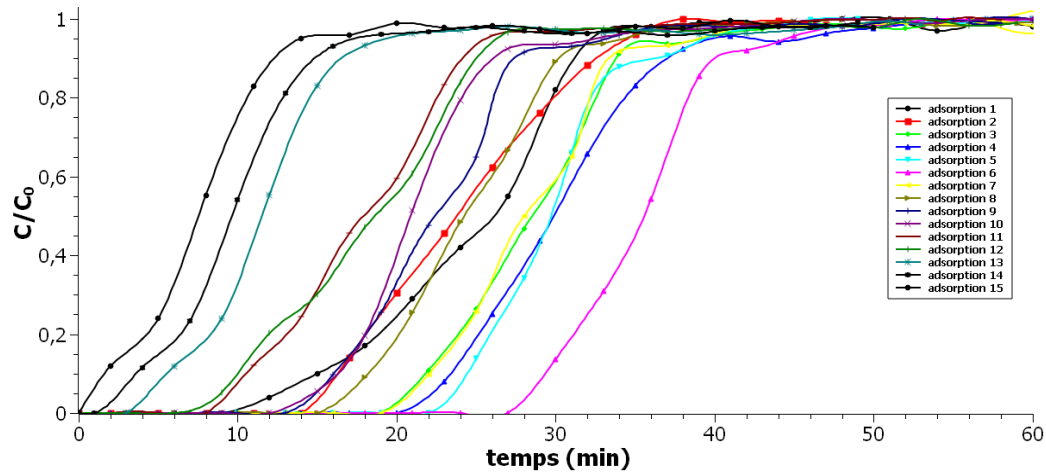


Figure 4.23 : Courbes de perçage successives du thiophène sur le C<sub>café</sub> au cours du 15 cycles  
(C<sub>thiophène</sub>=500 ppm ; m(C<sub>café</sub>) =56 g ; 15 % vol CO<sub>2</sub>)

Les résultats du divers cycles d'adsorption sont présentés dans le tableau 4.31. On note que le temps de percée augmente au fur et à mesure de la régénération et atteint 28 min au bout de la sixième adsorption. La capacité maximale d'adsorption de thiophène (1,84 mg/g) est atteinte au niveau de la sixième adsorption. Au-delà de celle-ci, le temps de la percée (t<sub>p</sub>) et le temps d'épuisement (t) commencent à diminuer. L'adsorbant est totalement épuisé après 15 cycles d'adsorption.

Tableau 4.31 : Résultats des adsorptions successives du thiophène suite à la régénération sous une atmosphère oxydante (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).

	Cycles d'adsorption														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
<b>H (cm)</b>	20														
<b>C (ppm)</b>	500														
<b>Q<sub>v</sub> (Nm<sup>3</sup>/h)</b>	0,10														
<b>t<sub>s</sub> (s)</b>	2,50														
<b>Matériau</b>	(C <sub>café</sub> )_EP-500-2														
<b>t<sub>p</sub> (C/C<sub>0</sub> = 5%) (min)</b>	13,00	15,10	20,45	21,85	22,65	28,10	20,35	16,65	14,65	14,50	9,25	8,90	4,30	2,30	0,85
<b>t (C/C<sub>0</sub> = 95%) (min)</b>	31,80	32,55	38,77	43,17	44,50	46,47	38,81	34,11	33,06	32,43	25,82	23,62	19,74	17,97	14,00
<b>W<sub>s</sub> (mg/g)</b>	1,44	1,49	1,53	1,76	1,81	1,84	1,50	1,28	1,20	1,15	0,93	0,86	0,63	0,55	0,43

### 4.7.3 Régénération sous N<sub>2</sub>

La régénération thermique est l'une des méthodes les plus efficaces pour réaliser la désorption. L'adsorbat est carbonisé et décomposé à haute température et finit par devenir une molécule plus petite que la taille des pores de l'adsorbant et donc y sortir [393]. Dans notre cas et pour des contraintes de ressources disponibles, aucune optimisation de conditions opératoires de la régénération sous azote n'a été faite dans cette étude. Le même schéma de régénération sous CO<sub>2</sub> a été adopté en gardant seulement l'azote. Les résultats de courbes adsorptions successives suite à la régénération thermique sont présentés par la figure 4.24.

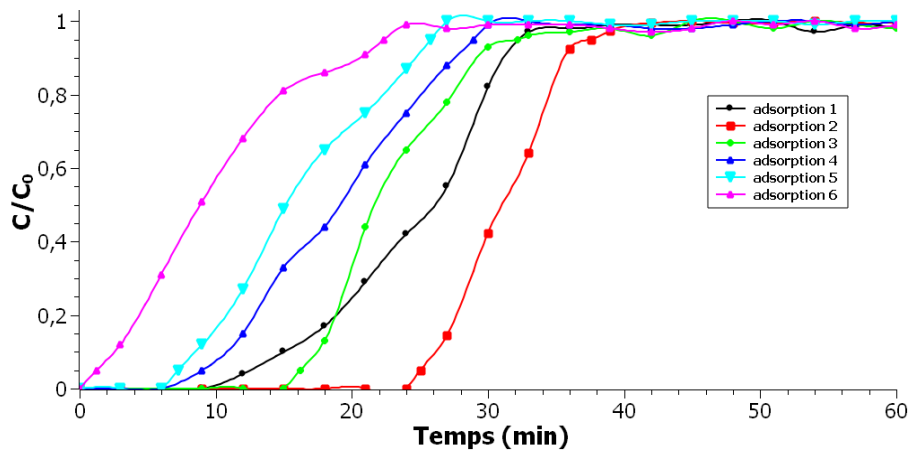


Figure 4.24 : Courbes de perçage successives du thiophène sur le C<sub>café</sub> au cours du 6 cycles (C<sub>thiophène</sub>=500 ppm ; m(C<sub>café</sub>) =56 g ; 100 % N<sub>2</sub>).

Les résultats de divers cycles d'adsorption du thiophène par le (C<sub>café</sub>)\_EP-500-2 sont présentés dans le tableau 4.32. On remarque que le temps de percée augmente de 2 fois environ en passant de la première adsorption à l'état frais à la deuxième adsorption. Au-delà du premier cycle de régénération, le temps de percée diminue progressivement pour atteindre 1 min environ durant le dernier cycle d'adsorption de thiophène.



Tableau 4.32 : Résultats des adsorption successives suite à une régénération sous atmosphère inerte

	Cycles d'adsorption					
	1	2	3	4	5	6
<b>H (cm)</b>	20					
<b>C (ppm)</b>	500					
<b>Qv (Nm<sup>3</sup>/h)</b>	0,10					
<b>t<sub>s</sub> (s)</b>	2,50					
<b>Matériau</b>	(C <sub>café</sub> )_EP-500-2					
<b>t<sub>p</sub> (C/C<sub>0</sub> = 5%) (min)</b>	13,00	25,00	16,20	9,00	7,25	1,25
<b>t (C/C<sub>0</sub> = 95%) (min)</b>	31,80	37,60	32,20	29,00	25,80	22,35
<b>W<sub>s</sub> (mg/g)</b>	1,44	1,63	1,22	0,98	0,88	0,55

#### 4.7.4 Détermination du taux de régénération

Le taux de régénération représente le rapport de la quantité adsorbée par le matériau régénéré n fois sur la quantité adsorbée du même matériau à l'état original à une concentration d'équilibre donnée (Eq 4.1). Il sert comme indicateur de l'efficacité des cycles de régénération. Il peut également être appelé rendement ou performance du procédé de régénération [389] :

$$RE (\%) = \frac{q_n}{q_{original}} \times 100 \quad \text{Eq 4. 1}$$

Avec  $q_n$  : la quantité adsorbée par l'adsorbant régénéré n fois à une concentration d'équilibre donnée ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;  $q_{original}$  : la quantité adsorbée par le matériau frais à une concentration d'équilibre donnée ( $\text{mg.g}^{-1}$ ). Le taux de régénération (RE) calculé par les deux méthodes de régénération (thermique, gazéification) est présenté par la figure 4.25.

On relève que les capacités d'adsorption du thiophène se sont améliorées lors de six premières régénérations avec le couple  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  indiquant que le traitement en milieu oxydant affecte d'une manière positive la porosité ou la chimie de surface du  $\text{C}_{café}$ . En effet, les particules carbonisées sont «réactivées» en les exposant à un agent oxydant, tel que le dioxyde de carbone à haute température. Cet agent brûle les structures de blocage des pores créées pendant la phase de craquage catalytique et développe ainsi une structure plus poreuse. Ainsi l'élimination des résidus débloque les entrées des pores. Ces phénomènes génèrent des taux de régénération

encore supérieurs à 100% [223]. D'après la figure 4.25, on remarque que les performances de  $C_{\text{café}}$  atteignent 90% environ après une régénération oxydative de 7 cycles. Par contre la régénération thermique montre une amélioration de l'adsorption au premier cycle seulement suivi d'une diminution significative dans la suite des cycles de régénération. Au-delà du 2<sup>ème</sup> cycle de régénération thermique, les rendements de régénération ont chuté à 38% (5<sup>ème</sup> cycle) en raison de possibles altérations de la chimie de surface et d'une surface réduite avec des dommages à la structure des pores. D'où la régénération thermique conduit à une baisse rapide des performances de l'adsorbant. Un résultat semblable a été trouvé par Zeng et al. [394].

Bien que le taux de la régénération est élevée, les cycles successifs de chauffage et de refroidissement peuvent conduire à une perte de masse, et très souvent une détérioration significative de la structure des pores de l'adsorbant, réduisant ainsi la capacité d'adsorption finale et l'efficacité de la régénération [395].

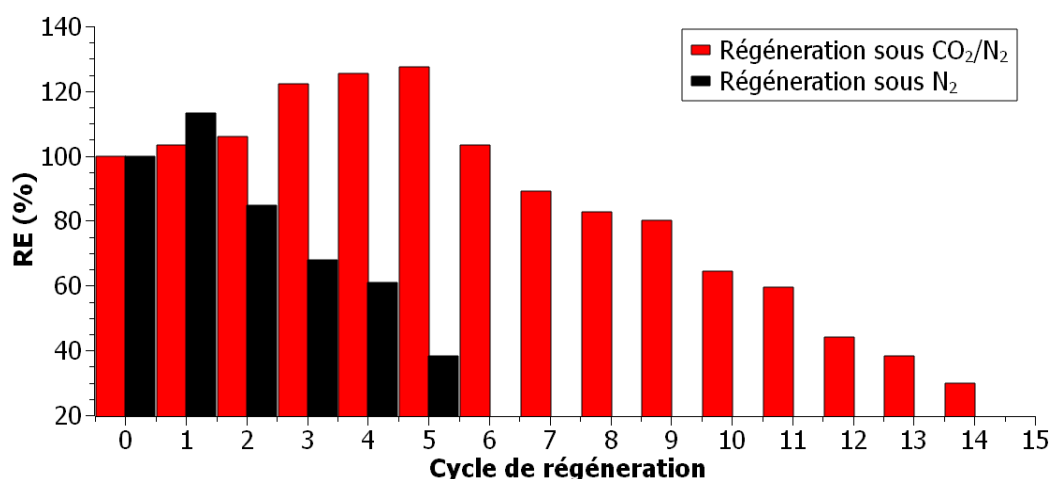


Figure 4.25 : Evolution du taux de régénération en fonction de cycle/méthode de régénération.

## 4.7.5 Caractérisation du matériau régénéré

Le suivi de la masse de  $C_{\text{café}}$  utilisé dans les essais des régénérations ainsi que ses propriétés chimiques et texturales est réalisé dans cette section. Après la quinzième adsorption, l'adsorbant a subi un dernier traitement thermique pour obtenir un total de 15 régénérations pour le CO<sub>2</sub> (noté ( $C_{\text{café}}$ ) RE-15-CO<sub>2</sub>) et 6 régénérations pour l'azote (( $C_{\text{café}}$ ) RE-6-N<sub>2</sub>).

### 4.7.5.1 Analyses préliminaires

L'analyse élémentaire, le pH ainsi que la perte de masse du ( $C_{\text{café}}$ ) frais, ( $C_{\text{café}}$ ) EP-2-500 ( $C_{\text{café}}$ ) RE-15-CO<sub>2</sub> et ( $C_{\text{café}}$ ) RE-6-N<sub>2</sub> sont détaillés dans le tableau 4.33.

La réaction de la surface de biochar avec du CO<sub>2</sub> a légèrement réduit le pourcentage du carbone. Les rapports de H/C, O/C, (O+N)/C suggèrent l'aromaticité, l'hydrophobicité et la polarité du

biochar [396]. La régénération du  $C_{\text{café}}$  par le  $\text{CO}_2$  a comme résultat des rapports O/C et (O+N)/C les plus élevés, ce qui conduit à une faible aromaticité et hydrophobicité par rapport au ( $C_{\text{café}}$ ) frais. L'augmentation de pH du matériau épuisé confirme le procédé d'adsorption. En outre, on relève une perte massique de 14% environ lors de la régénération en présence d'un oxydant ( $\text{CO}_2$ ) contre une diminution de 8% lors de la régénération thermique sous azote seul. Lors de processus à grande échelle, la perte de masse suite à la gazéification doit être ajoutée à d'autres pertes inévitables, telles que la perte survenant lors du chargement et du vidage des lits d'adsorption. Ces pertes de manutention peuvent atteindre de 15 à 20% après 6 cycles [223].

Tableau 4.33 : Caractérisation préliminaire de  $C_{\text{café}}$  épuisé suite aux essais de régénération.

Matériaux	Composition chimique (% m)								pH	m (g)
	C	H	N	S	O	H/C	O/C	(O+N)/C		
( $C_{\text{café}}$ ) frais	82,72	1,61	2,79	nd	5,88	0,019	0,071	0,105	7,45	56,00
( $C_{\text{café}}$ ) EP-2-500	78,35	1,53	2,73	nd	10,39	0,020	0,133	0,167	8,60	55,60
( $C_{\text{café}}$ ) RE-15- $\text{CO}_2$	81,94	1,32	3,07	nd	6,67	0,016	0,081	0,119	11,15	48,12
( $C_{\text{café}}$ ) RE-6- $\text{N}_2$	86,76	1,50	2,94	nd	1,80	0,017	0,021	0,055	9,95	51,56

#### 4.7.5.2 Analyse texturale

L'analyse structurale est résumée dans le tableau 4.14. Les résultats montrent une forte diminution de 96% environ de la surface spécifique du ( $C_{\text{café}}$ ) RE-6- $\text{N}_2$  par rapport à celle du ( $C_{\text{café}}$ ) frais accompagnée d'une régression de volume microporeux. La décomposition des aromatiques sur la surface du  $C_{\text{café}}$  est la principale raison de la cokéfaction. On suppose donc que l'accumulation de coke sur la surface du biochar peut entraîner une perte de son activité [397]. D'autre part on observe une augmentation significative de la surface spécifique du ( $C_{\text{café}}$ ) RE-15- $\text{CO}_2$  suite à la régénération en présence de  $\text{CO}_2$ . La surface spécifique atteint ainsi une valeur significative de 286,89  $\text{m}^2/\text{g}$ . En effet, en présence de  $\text{CO}_2$  la libération de volatils devient plus prononcée conduisant à une augmentation de la surface spécifique, de la porosité et du volume des pores du biochar. Pendant ce temps, une structure des pores développée peut aider l'agent de gazéification de  $\text{CO}_2$  à entrer dans les canaux et à être suffisamment en contact avec les sites actifs, favorisant ainsi la réaction de gazéification. Par conséquent, lors de la régénération du biochar sous atmosphère de  $\text{CO}_2$ , un phénomène de clivage de groupes tels que hydroxyle, méthylène et méthyl...etc. mène à une diminution de la masse du biochar [392]. De plus, on note une destruction complète de la mésoporosité de ( $C_{\text{café}}$ ) RE-6- $\text{N}_2$  par rapport à celle de ( $C_{\text{café}}$ ) RE-15- $\text{CO}_2$  et ceci peut nous conduire à comprendre l'efficacité de la régénération en utilisant un agent oxydant par rapport à la régénération thermique simple.

Tableau 4.34 : Propriétés texturales de  $C_{\text{café}}$  avant et après les tests de régénération.

Matériaux	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{micro}}$ (t-Plot) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{més0}}$ (BJH) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
( $C_{\text{café}}$ ) frais	49,44	0,004	0,026
( $C_{\text{café}}$ )_EP-500-2	22,82	0,010	0,020
( $C_{\text{café}}$ ) RE-15- $\text{CO}_2$	286,89	0,119	0,014
( $C_{\text{café}}$ ) RE-6- $\text{N}_2$	1,92	0,002	nd

Lorsque la régénération est effectuée par les techniques conventionnelles, la diminution du volume des micropores est accompagnée d'un déplacement vers des pores de tailles plus étroites [398]. La figure 4.26 illustre l'analyse DFT de  $C_{\text{café}}$  avant et après la régénération thermique et oxydante. On remarque, dans le cas de ( $C_{\text{café}}$ ) RE-6- $\text{N}_2$ , que la largeur des pores est devenue presque nulle indiquant ainsi que l'obstruction des pores de plus grande taille s'est produite dans une grande mesure. Ceci peut être attribué à l'endommagement de la structure poreuse de l'échantillon en raison de la température de régénération.

Par contre on observe un développement de la microporosité de ( $C_{\text{café}}$ ) RE-15- $\text{CO}_2$ . Le centrage des micropores de 0,59 nm environ est semblable à celui du  $C_{\text{AC}}$  brut. Cette taille de micropores s'avère bénéfique pour l'adsorption du thiophène d'un diamètre critique de 0,53 nm [117]. D'où, sous atmosphère de  $\text{CO}_2$ , la gazéification partielle du squelette carbonée contribue à préserver dans une plus large mesure la structure poreuse. De plus, le coke déposé sur le biochar en raison de la décomposition catalytique pourrait réagir avec le  $\text{CO}_2$  de sorte que l'effet de blocage de la texture serait atténué. D'où la présence du  $\text{CO}_2$  améliore les propriétés texturales du biochar et augmente sa durée de vie.

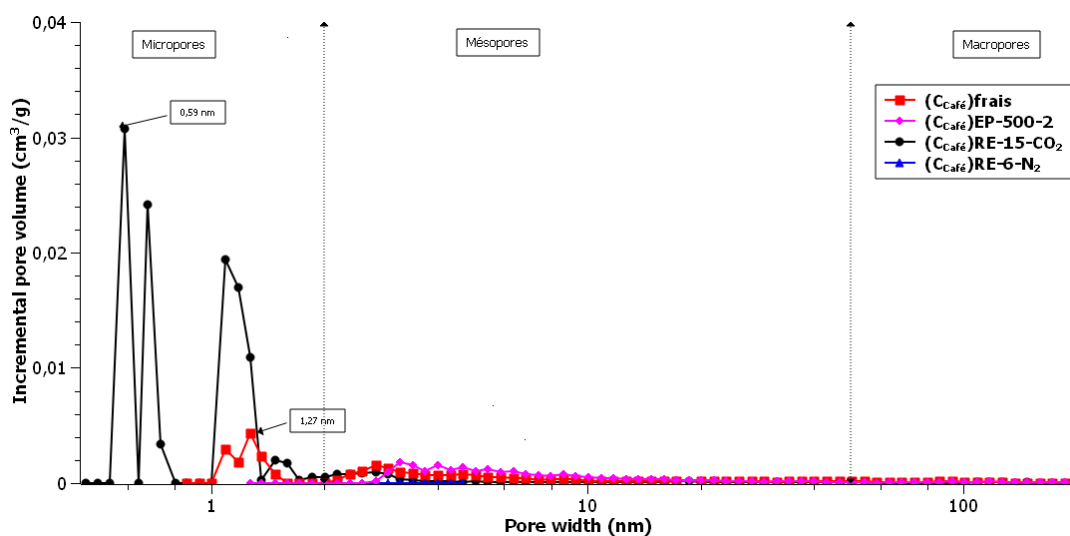


Figure 4.26 : Distribution de la taille des pores de ( $C_{\text{café}}$ ) frais, ( $C_{\text{café}}$ ) EP-2-500, ( $C_{\text{café}}$ ) RE-15- $\text{CO}_2$  et ( $C_{\text{café}}$ ) RE-6- $\text{N}_2$ .

### 4.7.5.3 Analyse MEB

La structure des biochars usés suite aux essais d'adsorption ((C<sub>café</sub>) EP-2-500)) et de régénération ((C<sub>café</sub>) RE-15-CO<sub>2</sub> et (C<sub>café</sub>) RE-6-N<sub>2</sub>) est illustrée par la figure 4.27. On remarque que la surface de C<sub>café</sub> est devenue plus lisse et les pores se sont élargi en raison des substances remplissant les pores pendant les étapes d'adsorption et de désorption successifs. En utilisant le CO<sub>2</sub>, la surface semble avoir une structure poreuse plus large, la taille des pores est plus grande et les micropores sont facilement visible (cas de (C<sub>café</sub>) RE-15-CO<sub>2</sub>). Par contre, on observe une destruction poreuse par élargissement des pores et une perte de structure entre les pores adjacents de biochar de café à la fin de la régénération thermique (cas de (C<sub>café</sub>) RE-6-N<sub>2</sub>).

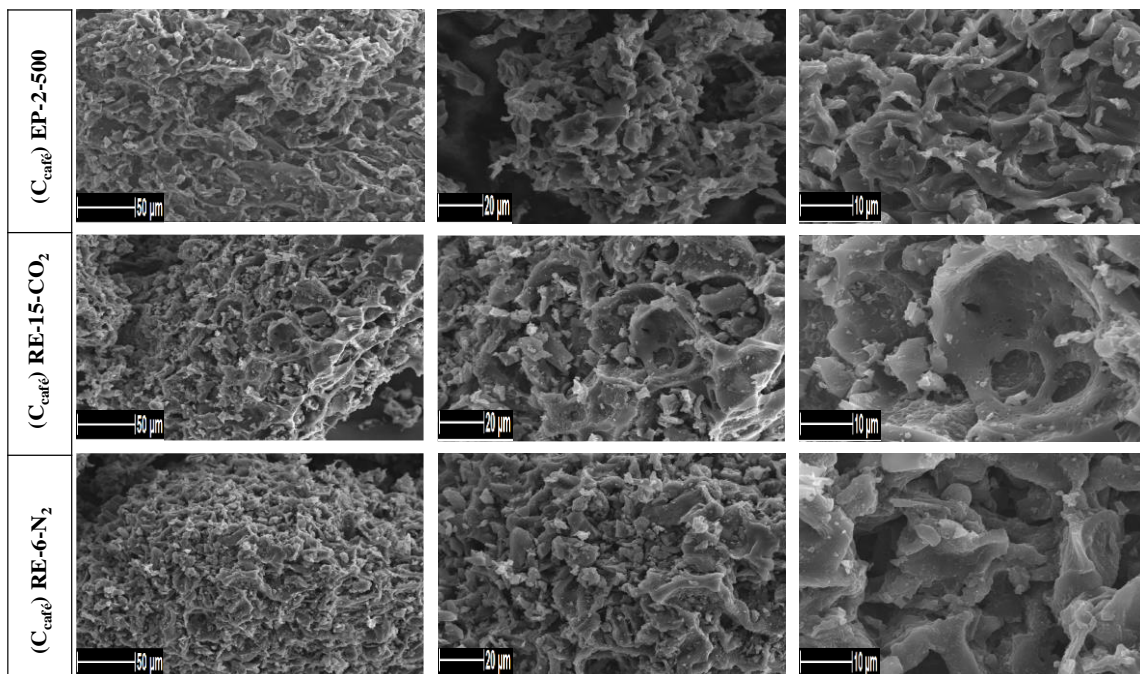


Figure 4.27 : Images MEB de (C<sub>café</sub>) EP-2-500, (C<sub>café</sub>) RE-15-CO<sub>2</sub> et (C<sub>café</sub>) RE-6-N<sub>2</sub>  
(agrandissement : 5000 fois)

### 4.7.6 Comparaison des résultats de la régénération avec la littérature

Selon la littérature, la régénération thermique est la méthode de régénération la plus utilisée et l'une des plus efficaces. En effet, elle présente des avantages tels qu'une efficacité élevée, davantage de cycles de régénération, un fonctionnement simple et aucune utilisation de produits chimiques, ce qui fait du processus de régénération thermique l'un des plus viables sur le plan environnemental [399]. D'autre part, plusieurs références ont aussi utilisé la régénération par gazéification. Cette technique peut être adaptée en utilisant de la vapeur d'eau ou du CO<sub>2</sub> [400]. Dans cette étude, nous avons comparé la régénération thermique à la régénération en utilisant

un agent oxydant (CO<sub>2</sub>). Les résultats de cette comparaison avec la littérature sont présentés dans le tableau 4.35.

Il ressort du tableau ci-dessous que le nombre des cycles de régénération avec le CO<sub>2</sub> sont pertinents pour d'autres études examinées par d'autres travaux. Ainsi, cette recherche a révélé l'utilisation du marc de café comme une matière première brute économique et accessible avec un grand potentiel de production de biochar, des valeurs d'adsorption élevées de thiophène, de bonnes performances de craquage de toluène, et une capacité de régénération prometteuse.

Tableau 4.35 : Comparaisons des cycles de régénération avec la littérature

<b>Matériaux</b>	<b>Température de régénération (°C)</b>	<b>Méthode de régénération</b>	<b>Nombre de cycle de régénération</b>	<b>Réf</b>
Charbon actif	300	Sous 20% O <sub>2</sub> dans l'He	6	[401]
ZnO pure	600	Sous N <sub>2</sub>	5	[402]
ZnO/rGO			8	
Charbon actif	300	Thermique	3	[403]
Charbon actif	300	Sous l'air	7	[404]
Biochar à partir de fumier de poulet	150	Sous N <sub>2</sub>	10	[405]
Biochar	500	Thermique	3	[406]
C <sub>café</sub>	720	15% vol CO <sub>2</sub> dans le N <sub>2</sub>	14	Ce travail
		Sous N <sub>2</sub>	5	

## Conclusion

Ce chapitre s'est intéressé à l'adsorption de thiophène présent dans les volatils issus de la pyrolyse des pneus usagés par différents biochars produits à partir de résidus (marc du café, noyaux des dattes) et le charbon actif commercial. Cette étude a discuté de l'efficacité épuratoire de ces biochars face à la décomposition des goudrons présents dans les HPPU. Deux molécules modèles ont été sélectionnées pour représenter les composés aromatiques (le toluène et le limonène) et apporter une contribution originale aux données de la littérature. Le but de cette étude est de choisir l'adsorbant avec les meilleures capacités désulfurantes. L'effet des conditions opératoires (température, temps de séjour, nature de la composition initiale) a été étudié.

Les résultats ont montré que le biochar de marc de café, et le charbon actif commercial présentent les meilleurs résultats de désulfuration avec des valeurs de 1,44 et 1,08 mg/g respectivement. L'étude des paramètres opératoires a montré que la diminution du temps de séjour a un effet positif sur l'adsorption du thiophène et le craquage du toluène. Un temps de séjour suffisamment élevé peut éviter les limitations diffusionnelles et optimiser la capacité épuratoire des matériaux testés. De même le  $C_{\text{café}}$  et le  $C_{\text{AC}}$  ont présenté les meilleures activités catalytiques de craquage du toluène à 500 °C avec un taux de conversion moyen de 71 et 91% respectivement. En effet, le  $C_{\text{café}}$  peu poreux, est très rapidement désactivé par le dépôt de coke alors que le charbons actif se désactive plus lentement. La grande surface spécifique de  $C_{\text{AC}}$  permet de « stocker » le coke produit, ce qui augmente la durée nécessaire au recouvrement de la surface active. Les résultats montrent également que les mésopores sont moins facilement colmatés par le coke que les micropores.

En se basant sur les performances de ces deux matériaux, le  $C_{\text{café}}$  a prouvé avoir une plus faible capacité du craquage de limonène avec un pourcentage de conversion de 93% par rapport à 100% pour le  $C_{\text{AC}}$ . Ces catalyseurs contiennent du K, Ca, et Fe ainsi que des groupes fonctionnels qui peuvent se comporter comme des sites actifs pour l'adsorption ainsi que pour le craquage ex-situ. Le coke produit par craquage de groupes d'aromatiques peut former de nouveaux groupes fonctionnels qui, en même temps, peuvent se fissurer en CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> à haute température.

Utilisé en tant qu'adsorbant, le  $C_{\text{café}}$  a prouvé avoir les meilleures capacités désulfurantes. Du point de vue économique et environnemental, il convient de régénérer cet adsorbant afin de pouvoir le réutiliser. Deux types de régénérations ont été testés : la régénération thermique et

la régénération en présence d'un agent oxydant : le CO<sub>2</sub>. Le C<sub>café</sub> a montré avoir les meilleures capacités régénératives en présence du CO<sub>2</sub> avec 14 cycles de régénération.



## Conclusions et perspectives

Dans notre problématique nous avons étudié le traitement ex-situ à haute température des polluants issus de la pyrolyse de pneus. Les polluants visés sont : les composés soufrés (thiophène) et les goudrons (le toluène). L'élimination du thiophène est importante dans le contexte de la désulfuration des carburants issus de la pyrolyse des pneus usagés. Cette molécule peut également servir comme modèle pour d'autres espèces soufrées telles que CS<sub>2</sub>, COS ou les mercaptans. D'autre part, comme les goudrons peuvent se condenser à haute température (à partir de 400 °C) entraînant le colmatage et l'encrassement du matériel, le craquage catalytique de ces polluants semble être une solution intéressante, en permettant de récupérer l'énergie contenue dans les goudrons en les transformant en molécules de gaz plus légères et en augmentant ainsi le rendement en gaz pyrolytiques. Dans ce travail, l'utilisation des biochars issus de la pyrolyse de biomasses abondantes pour améliorer la qualité des volatils de pyrolyse de pneus usagés a été proposée. La mise en place d'un processus ex-situ pourrait améliorer le contact entre les volatils de pyrolyse et le biochar à chaud, afin d'augmenter l'efficacité du procédé de pyrolyse de pneus usagés. Cette stratégie peut améliorer non seulement le procédé de désulfuration et de craquage des goudrons mais aussi faciliter la régénération des adsorbants. L'efficacité d'épuration des biochars a été comparée à celle du charbon actif commercial. À notre connaissance, c'est la première fois que l'interaction entre adsorption de composés soufrés à haute température et l'élimination des goudrons sur des biochars & charbon actif dans le même procédé est étudiée, ce qui constitue l'originalité de ce travail et motive notre démarche dans l'optique de maximiser le rendement de désulfuration et du craquage des goudrons. Afin de choisir le meilleur candidat d'adsorption du thiophène, celui-ci doit satisfaire deux critères :

- (i) Une adsorption sélective de thiophène en comparaison aux hydrocarbures aromatiques tel que les goudrons présents dans les volatils issus de la pyrolyse de pneus ;
- (ii) Une bonne capacité de régénération.

La première partie de cette thèse a été consacrée à l'étude de la décomposition thermique de différents résidus agroalimentaires (résidus dattiers, noyaux d'olives et marc du café) en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG). Des informations sur la cinétique chimique (paramètres d'Arrhenius (E<sub>a</sub>, A)) ont pu être obtenues à partir des données ATG. Ces paramètres cinétiques sont la somme des paramètres des processus physiques et de la réaction

chimique qui se produisent simultanément pendant la pyrolyse. La signification physique des paramètres d'Arrhenius est essentiellement interprétée théoriquement en termes de la théorie des collisions moléculaires. L'énergie d'activation,  $E_a$ , est considérée comme étant le seuil d'énergie qui doit être dépassée avant que les molécules puissent se rapprocher suffisamment pour réagir et former des produits. Selon la théorie des collisions des réactions chimiques, les molécules entrent en choc avant de pouvoir réagir, et pour déclencher efficacement une réaction, la collision doit être suffisamment énergétique ( $E_a$ ) pour provoquer une rupture de liaison. Le facteur pré-exponentiel ( $A$ ) représente la fréquence de collision entre les molécules de réactifs.

Plusieurs méthodes cinétiques typiques 'Free-model' ont été utilisées afin d'obtenir des paramètres cinétiques plus précis, notamment la méthode de Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn Wall Ozawa (FWO), le modèle à énergie d'activation distribuée (DAEM) et la méthode de Friedman. L'énergie d'activation ( $E_a$ ) a été déterminée en fonction de taux de conversion  $\alpha$ . Il a été conclu que les noyaux de dattes et d'olives nécessitent plus d'énergie pour démarrer la réaction et se pyrolyser donc un besoin des températures plus élevées.

La détermination de la cinétique de pyrolyse des matériaux lignocellulosiques implique la connaissance des mécanismes de réaction. Mais, le nombre de réactions qui se produisent simultanément dans le processus de pyrolyse est extrêmement élevé, il est pratiquement impossible de développer un modèle cinétique qui peut prendre en compte toutes les réactions en cours. Une compréhension approfondie du comportement de la pyrolyse de ces résidus peut fournir des lignes directrices pour leur utilisation comme une future source de l'énergie.

La décomposition thermique est influencée par des paramètres de fonctionnement tels que la température et la vitesse de chauffage. En se basant sur l'évolution de l'énergie d'activation des résidus testés en fonction de taux de conversion  $\alpha$ , deux biomasses, dont les comportements cinétiques lors de la dégradation thermique sont différents, ont été choisies pour le reste de ce travail : les noyaux de dattes et le marc du café.

Afin d'étudier les voies de valorisation de ces résidus une activation chimique à l'acide phosphorique a été appliquée pour un de ces deux résidus (le marc de café). En effet, le marc de café peut être considéré comme un bon choix comme précurseur pour la production de charbon actif pour les raisons suivantes : sa production abondante par l'industrie du café; et sa capacité validée par littérature pour l'élimination de  $H_2S$ . En effet, une étude a révélé que les groupes fonctionnels de l'azote présents sur la surface du charbon actif issu du marc de café ont un rôle catalytique important dans l'oxydation du sulfure d'hydrogène.

Néanmoins, à notre connaissance aucune étude n'a été menée pour exploiter sa capacité à éliminer les composés soufrés hétérocycliques tel que le thiophène. D'où un autre aspect d'originalité pour le choix de ce résidu. Afin de vérifier les capacités désulfurantes de ce matériau, une étude d'adsorption de thiophène en phase gaz en mode statique aux conditions ambiantes de température et de pression a été menée. Le charbon actif préparé à base du marc de café présente une capacité d'adsorption élevée par rapport à la littérature de 2,23 mmol/g.

Dans la suite des essais de désulfuration en mode dynamique à échelle pilote, nous avons travaillé avec un charbon actif commercial et ainsi comparé ses performances par rapport aux biochars préparés dans le laboratoire (biochar du noyaux de dattes et biochar du marc de café). Vu la complexité de la composition du liquide pyrolytique, on a choisi de travailler avec un liquide pyrolytique synthétique innovant représentatif de l'huile issue de pyrolyse de pneus usagés.

Deux mélanges synthétiques ont été testés : Mélange synthétique 1 (toluène+thiophène) ; mélange synthétique 2 (toluène+thiophène+limonène).

Comme la plupart des études indiquent que la concentration de dipentène dans les huiles pyrolytiques est prédominante, ce composé a attiré le plus notre attention. Le dl-limonène présent dans les huiles pyrolytiques de pneus usagées provient essentiellement de la dégradation thermique du polyisoprène ; il est un composant majoritaire. D'où l'idée innovante d'ajouter cette molécule au mélange synthétique 1.

Pour cela, une unité pilote « cracker » a été spécialement conçue afin d'assurer le procédé de désulfuration et du craquage ex-situ. Les conditions opératoires de fonctionnement du cracker ont été optimisées.

Le but de cette étude est de choisir l'adsorbant avec les meilleures capacités désulfurantes. L'effet des conditions opératoires (température, temps de séjour, nature de la composition initiale de la matrice gazeuse) a été étudié. Les résultats ont montré que le  $C_{\text{café}}$  et le charbon actif commercial présentent les meilleurs résultats de désulfuration avec des valeurs de 1,44 et 1,08 mg/g respectivement. La diminution du temps de séjour a un effet positif sur l'adsorption du thiophène. Un temps de séjour suffisamment élevé peut éviter les limitations diffusionnelles et optimiser la capacité épuratoire des divers matériaux carbonés testés. De même, le  $C_{\text{café}}$  et le  $C_{\text{AC}}$  ont présentés les meilleures activités catalytiques pour le craquage du toluène à 500 °C avec un taux de conversion moyen de 78 et 91% respectivement. En effet, le  $C_{\text{café}}$  peu poreux, est très rapidement désactivé par le dépôt de coke alors que le charbon actif se désactive plus lentement. La surface spécifique supérieure de charbon actif permet de « stocker » le coke

produit, ce qui augmente la durée nécessaire au recouvrement de la surface active. Les résultats montrent également que les mésopores sont moins facilement colmatés par le coke que les micropores. En se basant sur les performances de ces deux matériaux, le  $C_{\text{café}}$  a prouvé avoir une plus faible capacité de craquage de limonène avec un pourcentage de conversion de 93% par rapport à 100% pour le  $C_{\text{AC}}$ . On note que la température affecte d'une manière significative la dégradation de limonène. Dans toutes les expériences catalytiques, une variété de produits a été détectée tel que: p-cymène,  $\beta$ -terpinène,  $\alpha$ -phellandrène. On remarque que le  $C_{\text{AC}}$  a un comportement différent du  $C_{\text{café}}$  et du  $C_{\text{dattes}}$  en termes de catalyse de la réaction de décomposition du limonène. A 400 °C, le  $C_{\text{AC}}$  favorise plus les réactions de déshydrogénation afin d'obtenir le p-cymène. D'où dans ces conditions, les sites acides favorisent la conversion de limonène en p-cymène qui est un composé majeur via les réactions de (1) isomérisation/déshydrogénation et (2) disproportionation. L'augmentation de la température à 500 °C, implique une disparition du p-cymène contre une apparition de  $\alpha$ -phellandrène (terpènes). Cela peut être expliqué par des réactions d'isomérisation. Ainsi on peut conclure qu'à 400 °C, le limonène a une tendance à se dégrader plus en p-cymène alors qu'à 500 °C il a une tendance à se dégrader plus en terpènes semblables au limonène.

Le schéma réactionnel proposé implique que les catalyseurs à base de carbone contiennent du K, Ca, et Fe ainsi que des groupes fonctionnels qui peuvent se comporter comme des sites actifs pour l'adsorption ainsi que pour le craquage.

Le coke produit par craquage de groupes d'aromatiques peut former de nouveaux groupes fonctionnels qui, à en même temps, peuvent se fissurer en CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> à haute température. Les matériaux testés semblent catalyser plus la réaction de craquage de limonène que celle des goudrons (toluène). Utilisé en tant qu'adsorbant, le  $C_{\text{café}}$  a prouvé avoir les meilleures capacités désulfurantes à haute température. Du point de vue économique et environnementale, il convient de régénérer cet adsorbant afin de pouvoir le réutiliser. Deux types de régénérations ont été testés : la régénération thermique et la régénération en présence d'un agent oxydant (CO<sub>2</sub>). Le  $C_{\text{café}}$  assure avoir les meilleures capacités régénératives en présence du CO<sub>2</sub> avec 14 cycles de régénération. Ces résultats sont prometteurs par rapport à ceux présentés par la littérature.

D'un point de vue industriel, la catalyse ex-situ semble techniquement la plus difficile à mettre en place et a probablement le coût le plus élevé en raison de la présence d'un régénérateur supplémentaire, d'un réacteur ex-situ et de ses composants auxiliaires tels qu'un ou des cyclone(s), etc. Cependant, sur le long terme, ce mode de traitement semble être le plus

approprié pour la pyrolyse catalytique de pneus usagés. L'activité du catalyseur est conservée sur une période beaucoup plus longue car il n'est pas en contact avec les minéraux de pneus permettant un nombre plus important de cycles de régénération que celui d'une opération in-situ. Toutefois, la quantité et la qualité des huiles pyrolytiques obtenus dans le traitement ex-situ pourraient différer de celle du traitement in-situ.

Une étude paramétrique plus étendue (effet de la concentration initiale, effet de la hauteur du lit catalytique) devrait être réalisée afin d'identifier les conditions opératoires permettant une performance optimale de ces matériaux. Afin d'améliorer le rendement de désulfuration, une étude d'imprégnation du biochar par des métaux à la fois adéquats pour la désulfuration et le craquage peut être menée.

Les essais de craquage des goudrons réalisés durant cette thèse peuvent également être complétés. L'identification quantitative des produits de craquage de limonène peut également être étudiée par GC-MS. La régénération des biochars après craquage des goudrons pourrait faire l'objet de travaux de recherche visant, dans le cas présent, à éliminer le dépôt de coke. L'injection du CO<sub>2</sub> au cours même du traitement catalytique pourrait être une solution adéquate permettant de favoriser la gazéification du coke.

Pour évaluer la possibilité d'utiliser le C<sub>café</sub> comme catalyseur pour l'épuration des volatils issus de la pyrolyse de pneus usagés, son activité catalytique pour la désulfuration et le craquage de goudrons réels (et non plus de molécules modèles) devra être étudiée. Pour cela, le réacteur catalytique « cracker » pourrait être placé en sortie du pyrolyseur des pneus usagés.

Pour évaluer la viabilité économique de l'implémentation des biochars issus de la pyrolyse de biomasses comme matériaux actifs pour l'épuration des volatils issus de la pyrolyse des déchets pneumatiques, une étude technico-économique devrait être réalisée.

## Références bibliographiques

- [1] T.-C. Chen, Y.-H. Shen, W.-J. Lee, C.-C. Lin, et M.-W. Wan, « The study of ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to the utilization of pyrolysis oil from waste tires », *J. Clean. Prod.*, vol. 18, n° 18, p. 1850-1858, déc. 2010, doi: 10.1016/j.jclepro.2010.07.019.
- [2] D. Czajczyńska, R. Krzyżyńska, H. Jouhara, et N. Spencer, « Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review », *Energy*, vol. 134, p. 1121-1131, sept. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.05.042.
- [3] E. Bocci et E. Prospero, « Recycling of reclaimed fibers from end-of-life tires in hot mix asphalt », *J. Traffic Transp. Eng. Engl. Ed.*, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jtte.2019.09.006.
- [4] M. Sienkiewicz, J. Kucinska-Lipka, H. Janik, et A. Balas, « Progress in used tyres management in the European Union: A review », *Waste Manag.*, vol. 32, n° 10, p. 1742-1751, 2012.
- [5] L. Ajam, M. Belgaied, et S. Jomaa, « Mechanical and environmental study of the valorization of waste tires in bituminous concrete applied in Tunisia », *Int. J. Pavement Res. Technol.*, p. 1-11, 2020.
- [6] Y. Pan, D. Yang, K. Sun, X. Wang, Y. Zhou, et Q. Huang, « Pyrolytic transformation behavior of hydrocarbons and heteroatom compounds of scrap tire volatiles », *Fuel*, vol. 276, p. 118095, sept. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118095.
- [7] V. Torretta, E. C. Rada, M. Ragazzi, E. Trulli, I. A. Istrate, et L. I. Cioca, « Treatment and disposal of tyres: Two EU approaches. A review », *Waste Manag.*, vol. 45, p. 152-160, 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.04.018.
- [8] F. Wang, N. Gao, C. Quan, et G. López, « Investigation of hot char catalytic role in the pyrolysis of waste tires in a two-step process », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 146, p. 104770, mars 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2019.104770.
- [9] P. T. Williams, « Pyrolysis of waste tyres: a review », *Waste Manag.*, vol. 33, n° 8, p. 1714-1728, 2013.
- [10] C. Sathiskumar et S. Karthikeyan, « Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products—a review », *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 22, p. e00125, 2019.
- [11] K. Jadav, S. Pandian, A. Sircar, et D. Subramanian, « Investigation of nano catalyst to enhance fuel quality in waste tyre pyrolysis », *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.*, p. 1-10, 2019.
- [12] G.-G. Choi, S.-J. Oh, et J.-S. Kim, « Non-catalytic pyrolysis of scrap tires using a newly developed two-stage pyrolyzer for the production of a pyrolysis oil with a low sulfur content », *Appl. Energy*, vol. 170, p. 140-147, mai 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.02.119.
- [13] R. Alkhatib, K. Loubar, S. Awad, E. Mounif, et M. Tazerout, « Effect of heating power on the scrap tires pyrolysis derived oil », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 116, p. 10-17, nov. 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2015.10.014.
- [14] N. S. More et P. R. Gogate, « Intensified approach for desulfurization of simulated fuel containing thiophene based on ultrasonic flow cell and oxidizing agents », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 51, p. 58-68, mars 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.10.019.
- [15] R. Wallace, S. Suresh, E. H. Fini, et T. J. Bandosz, « Efficient Air Desulfurization Catalysts Derived from Pig Manure Liquefaction Char », *C—Journal Carbon Res.*, vol. 3, n° 4, Art. n° 4, déc. 2017, doi: 10.3390/c3040037.

- [16] M. Gholizadeh, X. Hu, et Q. Liu, « Progress of using biochar as a catalyst in thermal conversion of biomass », *Rev. Chem. Eng.*, vol. 1, n° ahead-of-print, 2019.
- [17] X. Tan *et al.*, « Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions », *Chemosphere*, vol. 125, p. 70-85, avr. 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.
- [18] L. Chao, C. Zhang, L. Zhang, M. Gholizadeh, et X. Hu, « Catalytic pyrolysis of tire waste: Impacts of biochar catalyst on product evolution », *Waste Manag.*, vol. 116, p. 9-21, 2020.
- [19] G. Ravenni, O. H. Elhami, J. Ahrenfeldt, U. B. Henriksen, et Y. Neubauer, « Adsorption and decomposition of tar model compounds over the surface of gasification char and active carbon within the temperature range 250–800 °C », *Appl. Energy*, vol. 241, p. 139-151, mai 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.03.032.
- [20] S. Kordoghli, « Mise au point d'un combustible innovant à partir des déchets de pneus usagés par pyrolyse », 2016.
- [21] M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, et A. Elkilani, « Chapter 12 - Clean Fuels », in *Fundamentals of Petroleum Refining*, M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, et A. Elkilani, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2010, p. 303-324.
- [22] I. Hita, M. Arabiourrutia, M. Olazar, J. Bilbao, J. M. Arandes, et P. Castaño, « Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, p. 745-759, 2016.
- [23] W. M. Lewandowski, K. Januszewicz, et W. Kosakowski, « Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type—A review », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 140, p. 25-53, juin 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.03.018.
- [24] S. T. Kumaravel, A. Murugesan, et A. Kumaravel, « Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel for diesel engines – A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, p. 1678-1685, juill. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.03.035.
- [25] B. Danon, P. Van Der Gryp, C. E. Schwarz, et J. F. Görgens, « A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 112, p. 1-13, 2015.
- [26] C. Dębek et J. Walendziewski, « Hydrorefining of oil from pyrolysis of whole tyres for passenger cars and vans », *Fuel*, vol. 159, p. 659-665, 2015.
- [27] J. D. Martínez, M. Lapuerta, R. García-Contreras, R. Murillo, et T. García, « Fuel properties of tire pyrolysis liquid and its blends with diesel fuel », *Energy Fuels*, vol. 27, n° 6, p. 3296-3305, 2013.
- [28] M. R. Islam, M. Parveen, H. Haniu, et M. R. I. Sarker, « Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: a Solution of Energy and Environment », *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, p. 89-96, 2010, doi: 10.7763/IJESD.2010.V1.18.
- [29] D. MAGDALENA PANTEA, « SEPARATION ET PURIFICATION DU dl-LIMONÈNE OBTENU PAR PYROLYSE SOUS VIDE DES PNEUMATIQUES HORS D'USAGE », 1997.
- [30] B. Danon, P. van der Gryp, C. E. Schwarz, et J. F. Görgens, « A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 112, p. 1-13, mars 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2014.12.025.
- [31] H. Pakdel, C. Roy, H. Aubin, G. Jean, et S. Coulombe, « Formation of dl-limonene in used tire vacuum pyrolysis oils », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, n° 9, p. 1646-1649, sept. 1991, doi: 10.1021/es00021a018.
- [32] M. Stanciulescu et M. Ikura, « Limonene ethers from tire pyrolysis oil: Part 2: Continuous flow experiments », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 78, n° 1, p. 76-84, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.04.006.

- [33] A.-M. Al-Lal, D. Bolonio, A. Llamas, M. Lapuerta, et L. Canoira, « Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: Lube oils, tires and plastics », *Fuel*, vol. 150, p. 208-216, juin 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.02.034.
- [34] J. D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M. V. Navarro, et A. M. Mastral, « Waste tyre pyrolysis—A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, p. 179-213, 2013.
- [35] E. Aylón *et al.*, « Emissions from the combustion of gas-phase products at tyre pyrolysis », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 79, n° 1-2, p. 210-214, 2007.
- [36] H. Hu *et al.*, « The fate of sulfur during rapid pyrolysis of scrap tires », *Chemosphere*, vol. 97, p. 102-107, févr. 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.037.
- [37] E. Rodríguez, A. Gutiérrez, R. Palos, M. J. Azkoiti, J. M. Arandes, et J. Bilbao, « Cracking of Scrap Tires Pyrolysis Oil in a Fluidized Bed Reactor under Catalytic Cracking Unit Conditions. Effects of Operating Conditions », *Energy Fuels*, vol. 33, n° 4, p. 3133-3143, avr. 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b00292.
- [38] Y. Sorunmu, P. Billen, et S. Spataru, « A review of thermochemical upgrading of pyrolysis bio-oil: Techno-economic analysis, life cycle assessment, and technology readiness », *GCB Bioenergy*, vol. 12, n° 1, p. 4-18, 2020, doi: 10.1111/gcbb.12658.
- [39] D. Shepherd, « Technology readiness level (TRL) assessment of cladding alloys for advanced nuclear fuels », 2015.
- [40] M. Solis et S. Silveira, « Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment », *Waste Manag.*, vol. 105, p. 128-138, mars 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.01.038.
- [41] G. Perkins, T. Bhaskar, et M. Konarova, « Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 90, p. 292-315, juill. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.03.048.
- [42] M. Solis, *Potential of chemical recycling to improve the recycling of plastic waste*. 2018.
- [43] J. Han et H. Kim, « The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, n° 2, p. 397-416, 2008.
- [44] S. Luo et Y. Feng, « The production of fuel oil and combustible gas by catalytic pyrolysis of waste tire using waste heat of blast-furnace slag », *Energy Convers. Manag.*, vol. 136, p. 27-35, mars 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2016.12.076.
- [45] J. D. Martínez, F. Campuzano, N. Cardona-Urbe, C. N. Arenas, et D. Muñoz-Lopera, « Waste tire valorization by intermediate pyrolysis using a continuous twin-auger reactor: Operational features », *Waste Manag.*, vol. 113, p. 404-412, juill. 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.06.019.
- [46] J. G. Speight, « Chapter 6 - Catalytic Cracking », in *The Refinery of the Future*, J. G. Speight, Éd. Boston: William Andrew Publishing, 2011, p. 181-208.
- [47] D. Dayton, « Review of the literature on catalytic biomass tar destruction: Milestone completion report », National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2002.
- [48] R. Le Van Mao, H. Yan, A. Muntasar, et N. Al-Yassir, « Chapter 7 - Blending of Non-Petroleum Compounds with Current Hydrocarbon Feeds to Use in the Thermo-Catalytic Steam-Cracking Process for the Selective Production of Light Olefins », in *New and Future Developments in Catalysis*, S. L. Suib, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2013, p. 143-173.
- [49] Q. Lu, H. Guo, M. Zhou, M. Cui, C. Dong, et Y. Yang, « Selective preparation of monocyclic aromatic hydrocarbons from catalytic cracking of biomass fast pyrolysis vapors over Mo<sub>2</sub>N/HZSM-5 catalyst », *Fuel Process. Technol.*, vol. 173, p. 134-142, mai 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.01.017.



- [50] V. Mikáczó, A. Zsemeri, Z. Siménfalvi, et Á. B. Palotás, « Investigation of Tyre Recycling Possibilities with Cracking Process », in *Vehicle and Automotive Engineering*, K. Jármái et B. Bolló, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 155-169.
- [51] M. Ruiz Bailon, « Traitement physique et catalytique des vapeurs de Pyrolyse Flash : vers une double valorisation matière-énergie », 2018.
- [52] G. H. Richter, « Physical chemistry of the hydrocarbons. Volume II », *J. Chem. Educ.*, vol. 30, n° 11, p. 593, nov. 1953, doi: 10.1021/ed030p593.1.
- [53] D. Decroocq, *Le craquage catalytique des coupes lourdes*. Editions TECHNIP, 1978.
- [54] F. V. Antwerpen, « Thermoform catalytic cracking », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 36, n° 8, p. 694-698, 1944.
- [55] « Full Text PDF ». Consulté le: mai 06, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie800376d>.
- [56] T. R. Brown, « A techno-economic review of thermochemical cellulosic biofuel pathways », *Bioresour. Technol.*, vol. 178, p. 166-176, févr. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.09.053.
- [57] C. G. Pernalete, J. van Baten, J. C. Urbina, et J. F. Arévalo, « A molecular reconstruction feed characterization and CAPE OPEN implementation strategy to develop a tool for modeling HDT reactors for light petroleum cuts », in *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 37, K. V. Gernaey, J. K. Huusom, et R. Gani, Éd. Elsevier, 2015, p. 359-364.
- [58] B. S. S. Phanisankar, N. Vasudeva Rao, et J. E. Manikanta, « Conversion of waste plastic to fuel products », *Mater. Today Proc.*, mars 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.880.
- [59] I. Hita, A. Gutiérrez, M. Olazar, J. Bilbao, J. M. Arandes, et P. Castaño, « Upgrading model compounds and Scrap Tires Pyrolysis Oil (STPO) on hydrotreating NiMo catalysts with tailored supports », *Fuel*, vol. 145, p. 158-169, 2015.
- [60] I. Hita, E. Rodríguez, M. Olazar, J. Bilbao, J. M. Arandes, et P. Castaño, « Prospects for Obtaining High Quality Fuels from the Hydrocracking of a Hydrotreated Scrap Tires Pyrolysis Oil », *Energy Fuels*, vol. 29, n° 8, p. 5458-5466, août 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b01181.
- [61] E. Rodríguez, R. Palos, A. Gutiérrez, J. M. Arandes, et J. Bilbao, « Production of Non-Conventional Fuels by Catalytic Cracking of Scrap Tires Pyrolysis Oil », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, n° 13, p. 5158-5167, avr. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b00632.
- [62] C. Saulnier, « Modélisation numérique tridimensionnelle de l'écoulement réactif triphasique gaz-goutte-particule au sein d'un réacteur à lit fluidisé FCC », PhD Thesis, 2006.
- [63] M. Berchtold, J. Fimberger, A. Reichhold, et P. Pucher, « Upgrading of heat carrier oil derived from liquid-phase pyrolysis via fluid catalytic cracking », *Fuel Process. Technol.*, vol. 142, p. 92-99, févr. 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.09.028.
- [64] A. Gupta et D. Subba Rao, « Effect of feed atomization on FCC performance: simulation of entire unit », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, n° 20, p. 4567-4579, oct. 2003, doi: 10.1016/S0009-2509(03)00341-5.
- [65] S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, et M. K. Aroua, « A review on pyrolysis of plastic wastes », *Energy Convers. Manag.*, vol. 115, p. 308-326, mai 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.037.
- [66] « Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil », *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 119, p. 239-252, avr. 2017, doi: 10.1016/j.ibiod.2016.09.017.
- [67] K. Ragaert, L. Delva, et K. Van Geem, « Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste », *Waste Manag.*, vol. 69, p. 24-58, nov. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.

- [68] E. T. C. Vogt et B. M. Weckhuysen, « Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, n° 20, p. 7342-7370, 2015.
- [69] M. HERVY, « Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la purification du syngas : lien entre propriétés physico-chimiques, procédé de fonctionnalisation et efficacité du traitement », 2016.
- [70] M. R. Islam, M. Parveen, H. Haniu, et M. I. Sarker, « Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment », *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, vol. 1, n° 1, p. 89, 2010.
- [71] R. Serefentse, W. Ruwona, G. Danha, et E. Muzenda, « A review of the desulphurization methods used for pyrolysis oil », *Procedia Manuf.*, vol. 35, p. 762-768, janv. 2019, doi: 10.1016/j.promfg.2019.07.013.
- [72] H. Aydın et C. İlkılıç, « Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods », *Fuel*, vol. 102, p. 605-612, 2012.
- [73] N. Jantaraksa, P. Prasassarakich, P. Reubroycharoen, et N. Hinchiranan, « Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil », *Energy Convers. Manag.*, vol. 95, p. 424-434, 2015.
- [74] M. A. Betiha, A. M. Rabie, H. S. Ahmed, A. A. Abdelrahman, et M. F. El-Shahat, « Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review », *Egypt. J. Pet.*, déc. 2017, doi: 10.1016/j.ejpe.2017.10.006.
- [75] R. Dehghan et M. Anbia, « Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review », *Fuel Process. Technol.*, vol. 167, p. 99-116, 2017.
- [76] R. Liu, Y. Zhang, J. Ding, R. Wang, et M. Yu, « Ion exchange resin immobilised 12-tungstophosphoric acid as an efficient and recoverable catalyst for the oxidative removal of organosulfur targeting at clean fuel », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 174, p. 84-88, mars 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.10.004.
- [77] B. Sun, X. Yu, L. Wang, L. Feng, et C. Li, « Enhanced visible light photocatalytic oxidative desulfurization by BiOBr-graphene composite », *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 44, n° 9, p. 1074-1081, sept. 2016, doi: 10.1016/S1872-5813(16)30049-4.
- [78] M. Aslam Abdullah, N. Rao, et A. Singh, « NOVEL METHODS OF DEEP DESULFURIZATION: A REVIEW. », *Pet. Coal*, vol. 61, n° 4, 2019.
- [79] G.-G. Choi, S.-J. Oh, et J.-S. Kim, « Clean pyrolysis oil from a continuous two-stage pyrolysis of scrap tires using in-situ and ex-situ desulfurization », *Energy*, vol. 141, p. 2234-2241, déc. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.12.015.
- [80] T.-C. Chen, Y.-H. Shen, W.-J. Lee, C.-C. Lin, et M.-W. Wan, « An economic analysis of the continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to oil recovered from waste tires », *J. Clean. Prod.*, vol. 39, p. 129-136, janv. 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2012.09.001.
- [81] M. A. Safa, R. Al-Majren, T. Al-Shamary, J.-II. Park, et X. Ma, « Removal of sulfone compounds formed in oxidative desulfurization of middle distillate », *Fuel*, vol. 194, p. 123-128, avr. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.01.003.
- [82] B. Pawelec, R. M. Navarro, J. Miguel Campos-Martin, et J. L. G. Fierro, « Retracted article: Towards near zero- sulfur liquid fuels : a perspective review », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, n° 1, p. 23-42, 2011, doi: 10.1039/C0CY00049C.
- [83] A. Shawky, R. M. Mohamed, I. A. Mkhallid, N. S. Awwad, et H. A. Ibrahim, « One-pot synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-coupled Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> nanocomposite photocatalyst for enhanced photooxidative desulfurization of thiophene under visible light irradiation », *Appl. Nanosci.*, nov. 2019, doi: 10.1007/s13204-019-01212-0.

- [84] X. Zhang, H. Song, C. Sun, C. Chen, F. Han, et X. Li, « Photocatalytic oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels over sodium doped graphitic carbon nitride nanosheets under visible light irradiation », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 226, p. 34-43, mars 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.01.011.
- [85] P. Trongkaew, « Desulfurization of pyrolysis oil from waste tires via photocatalytic oxidation using titanium dioxide », Thesis, Chulalongkorn University, 2010.
- [86] R. K. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano, et M. C. Chattopadhyaya, « Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, n° 1, p. 239-259, mars 2014, doi: 10.1016/j.jece.2013.12.019.
- [87] A.-M. Al-Lal, D. Bolonio, A. Llamas, M. Lapuerta, et L. Canoira, « Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: Lube oils, tires and plastics », *Fuel*, vol. 150, p. 208-216, 2015.
- [88] W. Ahmad, « Sulfur in petroleum: petroleum desulfurization techniques », in *Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering*, IGI Global, 2016, p. 1-52.
- [89] S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, et F. Diehl, « On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 278, n° 2, p. 143-172, janv. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2004.10.012.
- [90] A. Zhou, X. Ma, et C. Song, « Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 87, n° 3-4, p. 190-199, 2009.
- [91] T. A. Saleh, G. I. Danmaliki, et T. D. Shuaib, « Nanocomposites and hybrid materials for adsorptive desulfurization », in *Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering*, IGI Global, 2016, p. 129-153.
- [92] L.-M. SUN, F. MEUNIER, N. BRODU, et M.-H. MANERO, « Adsorption - Aspects théoriques », *Ref: TIP452WEB - « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique »*, déc. 10, 2016. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/adsorption-j2730/> (consulté le juin 15, 2018).
- [93] M. Boulhout, *Etude de l'adsorption de composés organiques sur des matériaux poreux de type Metal Organic Framework (MOF)*. Aix-Marseille, 2012.
- [94] M. Ziolek et P. Decyk, « Zeolites as catalysts for decomposition of sulfur organic compounds », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 84, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, et W. Hölderich, Éd. Elsevier, 1994, p. 1579-1586.
- [95] A. Chica, K. Strohmaier, et E. Iglesia, « Adsorption, desorption, and conversion of thiophene on H-ZSM5 », *Langmuir*, vol. 20, n° 25, p. 10982-10991, 2004.
- [96] S. Dang *et al.*, « Competitive adsorption mechanism of thiophene with benzene in FAU zeolite: The role of displacement », *Chem. Eng. J.*, vol. 328, p. 172-185, nov. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.07.011.
- [97] C. Laborde-Boutet, G. Joly, A. Nicolaos, M. Thomas, et P. Magnoux, « Selectivity of Thiophene/Toluene Competitive Adsorptions onto NaY and NaX Zeolites », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n° 20, p. 6758-6764, sept. 2006, doi: 10.1021/ie060168e.
- [98] J. Weitkamp, M. Schwark, et S. Ernst, « Removal of thiophene impurities from benzene by selective adsorption in zeolite ZSM-5 », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, n° 16, p. 1133-1134, 1991.
- [99] C. Yu, J. Qiu, Z. Zhao, Y. Sun, X. Li, et Y. Zhou, « Adsorption and oxidation of thiophene over activated carbon-based catalysts », 2006, vol. 232.

- [100] L.-Q. Yao, L.-P. Gao, L. B. B. Tuo, Q.-F. Cha, et Z.-D. Dong, « Chemical modification of activated carbon surface and its adsorption property of organic sulfur complexes », *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 34, n° 6, p. 749-752, 2006.
- [101] C. Yu, J. S. Qiu, Y. F. Sun, X. H. Li, G. Chen, et Z. B. Zhao, « Adsorption removal of thiophene and dibenzothiophene from oils with activated carbon as adsorbent: effect of surface chemistry », *J. Porous Mater.*, vol. 15, n° 2, p. 151-157, 2008.
- [102] Z. Li *et al.*, « Adsorption of thiophene, dibenzothiophene, and 4,6-dimethyl dibenzothiophene on activated carbons », *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 2-3, p. 227-243, 2016, doi: 10.1177/0263617415623439.
- [103] A. J. Hernández-Maldonado, S. D. Stamatidis, R. T. Yang, A. Z. He, et W. Cannella, « New sorbents for desulfurization of diesel fuels via  $\pi$  complexation: layered beds and regeneration », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, n° 3, p. 769-776, 2004.
- [104] A. Takahashi, F. H. Yang, et R. T. Yang, « New Sorbents for Desulfurization by  $\pi$ -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, n° 10, p. 2487-2496, mai 2002, doi: 10.1021/ie0109657.
- [105] A. J. Hernández-Maldonado, F. H. Yang, G. Qi, et R. T. Yang, « Desulfurization of transportation fuels by  $\pi$ -complexation sorbents: Cu (I)-, Ni (II)-, and Zn (II)-zeolites », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 56, n° 1-2, p. 111-126, 2005.
- [106] J. Zhang, Y. Liu, S. Tian, Y. Chai, et C. Liu, « Reactive adsorption of thiophene on Ni/ZnO adsorbent: Effect of ZnO textural structure on the desulfurization activity », *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 19, n° 3, p. 327-332, 2010.
- [107] J. G. Park *et al.*, « Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 81, n° 3-4, p. 244-250, 2008.
- [108] X. Meng, H. Huang, et L. Shi, « Reactive Mechanism and Regeneration Performance of NiZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Diatomite Adsorbent by Reactive Adsorption Desulfurization », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 18, p. 6092-6100, mai 2013, doi: 10.1021/ie303514y.
- [109] I. B. Karime, « Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique », PhD Thesis, 2014.
- [110] T. Nunthaprechachan, S. Pengpanich, et M. Hunsom, « Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon », *Chem. Eng. J.*, vol. 228, p. 263-271, juill. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.04.067.
- [111] P. B. Balbuena, C. Lastoskie, K. E. Gubbins, et N. Quirke, « Theoretical Interpretation and Classification of Adsorption Isotherms for Simple Fluids », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 80, M. Suzuki, Éd. Elsevier, 1993, p. 27-34.
- [112] M. Thommes *et al.*, « Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, n° 9-10, p. 1051-1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [113] L. Ming SUN, F. MEUNIER, N. BRODU, et M.-H. MANERO, « Adsorption », 2016, Consulté le: janv. 23, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.inrs.fr/header/recherche.html?queryStr=adsorption&rechercher=OK>.
- [114] L.-M. SUN et F. MEUNIER, « Adsorption: Aspects théoriques », *Tech. Ing. Technol. Eau*, vol. 2, n° J2730, 2003.
- [115] T. A. Saleh et G. I. Danmaliki, « Influence of acidic and basic treatments of activated carbon derived from waste rubber tires on adsorptive desulfurization of thiophenes », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 60, p. 460-468, mars 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2015.11.008.
- [116] Y. Shi, X. Zhang, et G. Liu, « Activated Carbons Derived from Hydrothermally Carbonized Sucrose: Remarkable Adsorbents for Adsorptive Desulfurization », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 9, p. 2237-2246, sept. 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00670.

- [117] C. Yu, X. Fan, L. Yu, T. J. Bandosz, Z. Zhao, et J. Qiu, « Adsorptive removal of thiophenic compounds from oils by activated carbon modified with concentrated nitric acid », *Energy Fuels*, vol. 27, n° 3, p. 1499-1505, 2013, doi: 10.1021/ef400029b.
- [118] H. Song, X. Wan, M. Dai, J. Zhang, F. Li, et H. Song, « Deep desulfurization of model gasoline by selective adsorption over Cu–Ce bimetal ion-exchanged Y zeolite », *Fuel Process. Technol.*, vol. 116, p. 52-62, déc. 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2013.04.017.
- [119] F. Tian, Q. Shen, Z. Fu, Y. Wu, et C. Jia, « Enhanced adsorption desulfurization performance over hierarchically structured zeolite Y », *Fuel Process. Technol.*, vol. 128, p. 176-182, déc. 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.07.018.
- [120] L. Fei, J. Rui, R. Wang, Y. Lu, et X. Yang, « Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of thiophene and benzothiophene onto NiCeY zeolites », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 37, p. 23011-23020, 2017, doi: 10.1039/C7RA00415J.
- [121] L. Wang, Y. Chen, L. Du, S. Li, H. Cai, et W. Liu, « Nickel-heteropolyacids supported on silica gel for ultra-deep desulfurization assisted by Ultrasound and Ultraviolet », *Fuel*, vol. 105, p. 353-357, mars 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.06.021.
- [122] S. Xun *et al.*, « Synthesis of metal-based ionic liquid supported catalyst and its application in catalytic oxidative desulfurization of fuels », *Fuel*, vol. 136, p. 358-365, nov. 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.07.029.
- [123] D. M. Abd El-Aty, T. Zaki, S. M. Tawfik, O. S. El-Dine, S. I. Hassan, et S. H. Ahmed, « Effect of the Synthesis Conditions on The Desulfurization Power of Mesoporous Alumina », *Egypt. J. Chem.*, vol. 59, n° 3, p. 381-396, 2016.
- [124] A. Srivastav et V. C. Srivastava, « Adsorptive desulfurization by activated alumina », *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, n° 2, p. 1133-1140, oct. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.088.
- [125] J. H. Kim, X. Ma, A. Zhou, et C. Song, « Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism », *Catal. Today*, vol. 111, n° 1, p. 74-83, janv. 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2005.10.017.
- [126] Y. Shi, X. Zhang, L. Wang, et G. Liu, « MOF-derived porous carbon for adsorptive desulfurization », *AIChE J.*, vol. 60, n° 8, p. 2747-2751, 2014, doi: 10.1002/aic.14525.
- [127] C. M. Granadeiro *et al.*, « Influence of a porous MOF support on the catalytic performance of Eu-polyoxometalate based materials: desulfurization of a model diesel », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, n° 5, p. 1515-1522, févr. 2016, doi: 10.1039/C5CY01110H.
- [128] G. Zhao, Y. Fang, W. Dai, et N. Ma, « Copper-containing porous carbon derived from MOF-199 for dibenzothiophene adsorption », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 35, p. 21649-21654, avr. 2017, doi: 10.1039/C7RA02946B.
- [129] G.-G. Choi, S.-J. Oh, et J.-S. Kim, « Clean pyrolysis oil from a continuous two-stage pyrolysis of scrap tires using in-situ and ex-situ desulfurization », *Energy*, vol. 141, p. 2234-2241, 2017.
- [130] R. Yuwapornpanit et S. Jitkarnka, « Cu-doped catalysts and their impacts on tire-derived oil and sulfur removal », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 111, p. 200-208, janv. 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2014.11.009.
- [131] S. Muenpol et S. Jitkarnka, « Effects of Fe supported on zeolites on structures of hydrocarbon compounds and petrochemicals in waste tire-derived pyrolysis oils », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 117, p. 147-156, 2016.
- [132] A. Hooshmand Ahoor et N. Zandi-Atashbar, « Fuel production based on catalytic pyrolysis of waste tires as an optimized model », *Energy Convers. Manag.*, vol. 87, p. 653-669, nov. 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.07.033.

- [133] J. Shah, M. R. Jan, et F. Mabood, « Catalytic conversion of waste tyres into valuable hydrocarbons », *J. Polym. Environ.*, vol. 15, n° 3, p. 207-211, juill. 2007, doi: 10.1007/s10924-007-0062-7.
- [134] C. İlkılıç et H. Aydın, « Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine », *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, n° 5, p. 1129-1135, 2011.
- [135] O. Arpa, R. Yumrutas, et A. Demirbas, « Production of diesel-like fuel from waste engine oil by pyrolytic distillation », *Appl. Energy*, vol. 87, n° 1, p. 122-127, janv. 2010, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.05.042.
- [136] T. A. Saleh, K. O. Sulaiman, S. A. AL-Hammadi, H. Dafalla, et G. I. Danmaliki, « Adsorptive desulfurization of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene over activated carbon manganese oxide nanocomposite: with column system evaluation », *J. Clean. Prod.*, vol. 154, p. 401-412, 2017.
- [137] P. Jeevanandam, K. J. Klabunde, et S. H. Tetzler, « Adsorption of thiophenes out of hydrocarbons using metal impregnated nanocrystalline aluminum oxide », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 79, n° 1-3, p. 101-110, avr. 2005, doi: 10.1016/j.micromeso.2004.10.029.
- [138] C. Sathiskumar et S. Karthikeyan, « Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products –a review », *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 22, p. e00125, déc. 2019, doi: 10.1016/j.susmat.2019.e00125.
- [139] N. A. Dũng, W. Tanglumert, S. Wongkasemjit, et S. Jitkarnka, « Roles of ruthenium on catalytic pyrolysis of waste tire and the changes of its activity upon the rate of calcination », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 87, n° 2, p. 256-262, 2010, doi: 10.1016/j.jaap.2010.01.004.
- [140] M. Arabiourrutia, M. Olazar, R. Aguado, G. López, A. Barona, et J. Bilbao, « HZSM-5 and HY Zeolite Catalyst Performance in the Pyrolysis of Tires in a Conical Spouted Bed Reactor », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, n° 20, p. 7600-7609, oct. 2008, doi: 10.1021/ie800376d.
- [141] S. Boxiong, W. Chunfei, G. Binbin, et W. Rui, « Pyrolysis of waste tyres with zeolite USY and ZSM-5 catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 73, n° 1-2, p. 150-157, 2007.
- [142] S. Boxiong, W. Chunfei, L. Cai, G. Binbin, et W. Rui, « Pyrolysis of waste tyres: The influence of USY catalyst/tyre ratio on products », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 78, n° 2, p. 243-249, 2007.
- [143] N. A. Dũng, R. Klaewkla, S. Wongkasemjit, et S. Jitkarnka, « Light olefins and light oil production from catalytic pyrolysis of waste tire », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 86, n° 2, p. 281-286, 2009.
- [144] S. Kordoghli, M. Paraschiv, R. Kuncser, M. Tazerout, et F. Zagrouba, « Catalysts' influence on thermochemical decomposition of waste tires », *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 36, n° 5, p. 1560-1567, 2017.
- [145] J. Shah, M. R. Jan, et F. Mabood, « Recovery of value-added products from the catalytic pyrolysis of waste tyre », *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, n° 4, p. 991-994, 2009.
- [146] C. Witpathomwong, R. Longloilert, S. Wongkasemjit, et S. Jitkarnka, « Improving light olefins and light oil production using Ru/MCM-48 in catalytic pyrolysis of waste tire », *Energy Procedia*, vol. 9, p. 245-251, 2011.
- [147] X. Zhang, T. Wang, L. Ma, et J. Chang, « Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives », *Waste Manag.*, vol. 28, n° 11, p. 2301-2310, 2008.
- [148] R. Miandad, M. A. Barakat, M. Rehan, A. S. Aburiazaiza, J. Gardy, et A. S. Nizami, « Effect of advanced catalysts on tire waste pyrolysis oil », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 116, p. 542-552, mai 2018, doi: 10.1016/j.psep.2018.03.024.

- [149] Z. He *et al.*, « Light olefin production from catalytic pyrolysis of waste tires using nano-HZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 129, p. 66-71, janv. 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2017.12.002.
- [150] P. González-García, « Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, p. 1393-1414, févr. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.04.117.
- [151] M. Inyang et E. Dickenson, « The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review », *Chemosphere*, vol. 134, p. 232-240, sept. 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.072.
- [152] M. Tripathi, J. N. Sahu, et P. Ganesan, « Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 55, p. 467-481, mars 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.10.122.
- [153] A. V. Bridgwater, « Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading », *Biomass Bioenergy*, vol. 38, p. 68-94, 2012.
- [154] P. Liu, W.-J. Liu, H. Jiang, J.-J. Chen, W.-W. Li, et H.-Q. Yu, « Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution », *Bioresour. Technol.*, vol. 121, p. 235-240, oct. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.06.085.
- [155] W. Song et M. Guo, « Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 94, p. 138-145, mars 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.11.018.
- [156] J.-Y. Kim, S. Oh, et Y.-K. Park, « Overview of biochar production from preservative-treated wood with detailed analysis of biochar characteristics, heavy metals behaviors, and their ecotoxicity », *J. Hazard. Mater.*, vol. 384, p. 121356, févr. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121356.
- [157] A. Mukherjee, A. R. Zimmerman, et W. Harris, « Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars », *Geoderma*, vol. 163, n° 3, p. 247-255, juill. 2011, doi: 10.1016/j.geoderma.2011.04.021.
- [158] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, et A. Gómez-Barea, « Characterization and prediction of biomass pyrolysis products », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, n° 5, p. 611-630, sept. 2011, doi: 10.1016/j.pecs.2011.01.001.
- [159] O. Ioannidou et A. Zabaniotou, « Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, n° 9, p. 1966-2005, déc. 2007, doi: 10.1016/j.rser.2006.03.013.
- [160] J. A. Ruiz, M. C. Juárez, M. P. Morales, P. Muñoz, et M. A. Mendivil, « Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, p. 174-183, févr. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.10.021.
- [161] M. Ahmad *et al.*, « Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review », *Chemosphere*, vol. 99, p. 19-33, mars 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.071.
- [162] Y.-H. Lee, H.-W. Park, J.-H. Lee, H.-W. Seo, et S.-Y. Lee, « The photodynamic therapy on *Streptococcus mutans* biofilms using erythrosine and dental halogen curing unit », *Int. J. Oral Sci.*, vol. 4, n° 4, p. 196-201, 2012.
- [163] X. Gai *et al.*, « Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate », *PLoS ONE*, vol. 9, n° 12, p. e113888, déc. 2014, doi: 10.1371/journal.pone.0113888.
- [164] M. Keiluweit, P. S. Nico, M. G. Johnson, et M. Kleber, « Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar) », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 4, p. 1247-1253, févr. 2010, doi: 10.1021/es9031419.

- [165] Z. Liu, F.-S. Zhang, et J. Wu, « Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment », *Fuel*, vol. 89, n° 2, p. 510-514, févr. 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.08.042.
- [166] F. Karaosmanoğlu, A. Işığigür-Ergüdenler, et A. Sever, « Biochar from the Straw-Stalk of Rapeseed Plant », *Energy Fuels*, vol. 14, n° 2, p. 336-339, mars 2000, doi: 10.1021/ef9901138.
- [167] P. Zhang, H. Sun, L. Yu, et T. Sun, « Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars », *J. Hazard. Mater.*, vol. 244-245, p. 217-224, janv. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.11.046.
- [168] F. Hao *et al.*, « Molecular Structure of Corncob-Derived Biochars and the Mechanism of Atrazine Sorption », *Agron. J.*, vol. 105, n° 3, p. 773-782, 2013, doi: 10.2134/agronj2012.0311.
- [169] G. N. Kasozi, A. R. Zimmerman, P. Nkedi-Kizza, et B. Gao, « Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars) », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 16, p. 6189-6195, 2010.
- [170] M. B. Ahmed *et al.*, « Sorption of hydrophobic organic contaminants on functionalized biochar: Protagonist role of  $\pi$ - $\pi$  electron-donor-acceptor interactions and hydrogen bonds », *J. Hazard. Mater.*, vol. 360, p. 270-278, 2018.
- [171] S.-Y. Oh, J.-G. Son, et P. C. Chiu, « Biochar-mediated reductive transformation of nitro herbicides and explosives », *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 32, n° 3, p. 501-508, 2013, doi: 10.1002/etc.2087.
- [172] Y. Dai, N. Zhang, C. Xing, Q. Cui, et Q. Sun, « The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review », *Chemosphere*, vol. 223, p. 12-27, mai 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.161.
- [173] E. Rosales, J. Meijide, M. Pazos, et M. A. Sanromán, « Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: From batch assays to continuous-flow systems », *Bioresour. Technol.*, vol. 246, p. 176-192, déc. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.084.
- [174] C. AYRAL, « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif - Recherche Google », 2009. .
- [175] B. Sajjadi, W.-Y. Chen, et N. O. Egiebor, « A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications », *Rev. Chem. Eng.*, vol. 0, n° 0, sept. 2018, doi: 10.1515/revce-2017-0113.
- [176] J. Lee, X. Yang, H. Song, Y. S. Ok, et E. E. Kwon, « Effects of carbon dioxide on pyrolysis of peat », *Energy*, vol. 120, p. 929-936, 2017.
- [177] Y.-J. Zhang, Z.-J. Xing, Z.-K. Duan, Meng Li, et Y. Wang, « Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 315, p. 279-286, oct. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.07.126.
- [178] I. M. Lima, A. A. Boateng, et K. T. Klasson, « Physicochemical and adsorptive properties of fast-pyrolysis bio-chars and their steam activated counterparts », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 85, n° 11, p. 1515-1521, 2010, doi: 10.1002/jctb.2461.
- [179] X. Tan *et al.*, « Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage », *Bioresour. Technol.*, vol. 227, p. 359-372, mars 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.12.083.
- [180] A. U. Rajapaksha, M. Vithanage, S. S. Lee, D.-C. Seo, D. C. W. Tsang, et Y. S. Ok, « Steam activation of biochars facilitates kinetics and pH-resilience of sulfamethazine



- sorption », *J. Soils Sediments*, vol. 16, n° 3, p. 889-895, mars 2016, doi: 10.1007/s11368-015-1325-x.
- [181] D. Feng, Y. Zhang, Y. Zhao, S. Sun, et J. Gao, « Improvement and maintenance of biochar catalytic activity for in-situ biomass tar reforming during pyrolysis and H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> gasification », *Fuel Process. Technol.*, vol. 172, p. 106-114, 2018.
- [182] D.-W. Cho, S.-H. Cho, H. Song, et E. E. Kwon, « Carbon dioxide assisted sustainability enhancement of pyrolysis of waste biomass: A case study with spent coffee ground », *Bioresour. Technol.*, vol. 189, p. 1-6, août 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.04.002.
- [183] T. Zhang, W. P. Walawender, L. T. Fan, M. Fan, D. Daugaard, et R. C. Brown, « Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO<sub>2</sub> activation », *Chem. Eng. J.*, vol. 105, n° 1, p. 53-59, déc. 2004, doi: 10.1016/j.cej.2004.06.011.
- [184] S.-H. Jung et J.-S. Kim, « Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO<sub>2</sub> », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 107, p. 116-122, mai 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.02.011.
- [185] Z. Wang, J. Wu, T. He, et J. Wu, « Corn stalks char from fast pyrolysis as precursor material for preparation of activated carbon in fluidized bed reactor », *Bioresour. Technol.*, vol. 167, p. 551-554, sept. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.05.123.
- [186] M. Hernández Rodríguez *et al.*, « Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 1, p. 1161-1170, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2017.12.045.
- [187] I. Ghouma, M. Jeguirim, S. Dorge, L. Limousy, C. Matei Ghimbeu, et A. Ouederni, « Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO<sub>2</sub> at ambient temperature », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 18, n° 1, p. 63-74, janv. 2015, doi: 10.1016/j.crci.2014.05.006.
- [188] J. F. González, S. Román, J. M. Encinar, et G. Martínez, « Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 85, n° 1-2, p. 134-141, mai 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.11.035.
- [189] M. G. Plaza, A. S. González, C. Pevida, J. J. Pis, et F. Rubiera, « Valorisation of spent coffee grounds as CO<sub>2</sub> adsorbents for postcombustion capture applications », *Appl. Energy*, vol. 99, p. 272-279, nov. 2012, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.05.028.
- [190] H. Zhao, Q. Yu, M. Li, et S. Sun, « Preparation and water vapor adsorption of “green” walnut-shell activated carbon by CO<sub>2</sub> physical activation », *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 1-2, p. 60-76, mars 2020, doi: 10.1177/0263617419900849.
- [191] M. A. Bahri, L. Calvo, M. A. Gilarranz, et J. J. Rodriguez, « Diuron Multilayer Adsorption on Activated Carbon from CO<sub>2</sub> Activation of Grape Seeds », *Chem. Eng. Commun.*, vol. 203, n° 1, p. 103-113, janv. 2016, doi: 10.1080/00986445.2014.934447.
- [192] M. Danish et T. Ahmad, « A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 87, p. 1-21, mai 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.02.003.
- [193] T. J. Bandoz, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, 1st Edition., vol. Volume 7. 2006.
- [194] J. Donald, Y. Ohtsuka, et C. C. Xu, « Effects of activation agents and intrinsic minerals on pore development in activated carbons derived from a Canadian peat », *Mater. Lett.*, vol. 65, n° 4, p. 744-747, 2011.
- [195] M. H. Essa, M. A. Al-Zahrani, et S. Nesaratnam, « Optimisation of activated carbon production from date pits », *Int. J. Environ. Eng.*, vol. 5, n° 3, p. 325-338, janv. 2013, doi: 10.1504/IJEE.2013.054708.
- [196] J. Sanchez, *Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation*. 2011.

- [197] M. A. Yahya, Z. Al-Qodah, et C. W. Z. Ngah, « Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 46, p. 218-235, juin 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.02.051.
- [198] S. Yorgun et D. Yıldız, « Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 53, p. 122-131, août 2015, doi: 10.1016/j.jtice.2015.02.032.
- [199] V. O. Njoku, Md. A. Islam, M. Asif, et B. H. Hameed, « Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated langsat empty fruit bunch », *J. Environ. Manage.*, vol. 154, p. 138-144, mai 2015, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.02.002.
- [200] Y. Sun, H. Li, G. Li, B. Gao, Q. Yue, et X. Li, « Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation », *Bioresour. Technol.*, vol. 217, p. 239-244, oct. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.03.047.
- [201] Y. Kan, Q. Yue, D. Li, Y. Wu, et B. Gao, « Preparation and characterization of activated carbons from waste tea by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation in different atmospheres for oxytetracycline removal », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 71, p. 494-500, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jtice.2016.12.012.
- [202] B. S. Girgis et A.-N. A. El-Hendawy, « Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 52, n° 2, p. 105-117, avr. 2002, doi: 10.1016/S1387-1811(01)00481-4.
- [203] S. M. Yakout et G. Sharaf El-Deen, « Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones », *Arab. J. Chem.*, vol. 9, p. S1155-S1162, nov. 2016, doi: 10.1016/j.arabjc.2011.12.002.
- [204] G. Zhu *et al.*, « Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues », *Fuel Process. Technol.*, vol. 144, p. 255-261, avr. 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2016.01.007.
- [205] R. C. Bansal et M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, CRC. 2005.
- [206] C. Liu *et al.*, « Fast Microwave Synthesis of Hierarchical Porous Carbons from Waste Palm Boosted by Activated Carbons for Supercapacitors », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 3, Art. n° 3, mars 2019, doi: 10.3390/nano9030405.
- [207] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, et A. Shamiri, « A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 89, n° 2, p. 143-151, nov. 2010, doi: 10.1016/j.jaap.2010.07.006.
- [208] H. P. Boehm, « Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons », *Carbon*, vol. 32, n° 5, p. 759-769, 1994, doi: 10.1016/0008-6223(94)90031-0.
- [209] I. N. Ermolenko, I. P. Lyubliner, et N. V. Gulko, « Chemically modified carbon fibers and their applications », 1990, Consulté le: oct. 03, 2020. [En ligne]. Disponible sur: [http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig\\_q=RN:21078472](http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:21078472).
- [210] K. Kutics et M. Suzuki, « Adsorption of organics on surface modified activated carbon fibers », *Proc. 2nd Korea-Jpn. Symp. Sep Technol.*, 1990.
- [211] S.-H. Pak, M.-J. Jeon, et Y.-W. Jeon, « Study of sulfuric acid treatment of activated carbon used to enhance mixed VOC removal », *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 113, p. 195-200, sept. 2016, doi: 10.1016/j.ibiod.2016.04.019.

- [212] A. Miyazaki, K. Shibazaki, Y. Nakano, M. Ogawa, et I. Balint, « Efficient catalytic reduction of concentrated nitric acid on the adsorption sites of activated carbon », *Chem. Lett.*, vol. 33, n° 4, p. 418-419, 2004, doi: 10.1246/cl.2004.418.
- [213] M. A. Montes-Morán, D. Suárez, J. A. Menéndez, et E. Fuente, « On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview », *Carbon*, vol. 42, n° 7, p. 1219-1225, 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2004.01.023.
- [214] M. G. Plaza *et al.*, « Different approaches for the development of low-cost CO<sub>2</sub> adsorbents », *J. Environ. Eng.*, vol. 135, n° 6, p. 426-432, 2009, doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000009.
- [215] C. Yang, S. Yang, H. Fan, Y. Wang, et J. Shangguan, « Tuning the ZnO-activated carbon interaction through nitrogen modification for enhancing the H<sub>2</sub>S removal capacity », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 555, p. 548-557, nov. 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.08.014.
- [216] K. Kante, C. Nieto-Delgado, J. R. Rangel-Mendez, et T. J. Bandoz, « Spent coffee-based activated carbon: Specific surface features and their importance for H<sub>2</sub>S separation process », *J. Hazard. Mater.*, vol. 201-202, p. 141-147, janv. 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.053.
- [217] M. D. Argyle et C. H. Bartholomew, « Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review », *Catalysts*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, mars 2015, doi: 10.3390/catal5010145.
- [218] S. Cheng, L. Wei, X. Zhao, et J. Julson, « Application, Deactivation, and Regeneration of Heterogeneous Catalysts in Bio-Oil Upgrading », *Catalysts*, vol. 6, n° 12, Art. n° 12, déc. 2016, doi: 10.3390/catal6120195.
- [219] J. Zhou, J. Zhao, J. Zhang, T. Zhang, M. Ye, et Z. Liu, « Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: A review », *Chin. J. Catal.*, vol. 41, n° 7, p. 1048-1061, juill. 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(20)63552-5.
- [220] D. Xin-hui, C. Srinivasakannan, et L. Jin-sheng, « Process optimization of thermal regeneration of spent coal based activated carbon using steam and application to methylene blue dye adsorption », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, n° 4, p. 1618-1627, juill. 2014, doi: 10.1016/j.jtice.2013.10.019.
- [221] F. K. Yuen et B. H. Hameed, « Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 149, n° 1, p. 19-27, juill. 2009, doi: 10.1016/j.cis.2008.12.005.
- [222] K. Y. Foo et B. H. Hameed, « A rapid regeneration of methylene blue dye-loaded activated carbons with microwave heating », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 98, p. 123-128, nov. 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2012.07.006.
- [223] F. Salvador, N. Martin-Sanchez, R. Sanchez-Hernandez, M. J. Sanchez-Montero, et C. Izquierdo, « Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 202, p. 259-276, janv. 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.02.045.
- [224] M. J. Lashaki *et al.*, « Effect of adsorption and regeneration temperature on irreversible adsorption of organic vapors on beaded activated carbon », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 7, p. 4083-4090, 2012.
- [225] G. I. Danmaliki et T. A. Saleh, « Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon », *Chem. Eng. J.*, vol. 307, p. 914-927, 2017.
- [226] M. Seredych, J. Rawlins, et T. J. Bandoz, « Investigation of the Thermal Regeneration Efficiency of Activated Carbons Used in the Desulfurization of Model Diesel Fuel », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 24, p. 14097-14104, déc. 2011, doi: 10.1021/ie202159a.

- [227] M. El Gamal, H. A. Mousa, M. H. El-Naas, R. Zacharia, et S. Judd, « Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 197, p. 345-359, mai 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.01.015.
- [228] E. Sabio, E. González, J. F. González, C. M. González-García, A. Ramiro, et J. Gañan, « Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol », *Carbon*, vol. 42, n° 11, p. 2285-2293, janv. 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2004.05.007.
- [229] B. Feng et S. K. Bhatia, « Variation of the pore structure of coal chars during gasification », *Carbon*, vol. 41, n° 3, p. 507-523, janv. 2003, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00357-3.
- [230] N. Kraiem, M. Lajili, L. Limousy, R. Said, et M. Jeguirim, « Energy recovery from Tunisian agri-food wastes: Evaluation of combustion performance and emissions characteristics of green pellets prepared from tomato residues and grape marc », *Energy*, vol. 107, p. 409-418, juill. 2016, doi: 10.1016/j.energy.2016.04.037.
- [231] K. A. Motghare, A. P. Rathod, K. L. Wasewar, et N. K. Labhsetwar, « Comparative study of different waste biomass for energy application », *Waste Manag.*, vol. 47, p. 40-45, 2016.
- [232] I. Y. Mohammed, Y. A. Abakr, F. K. Kazi, S. Yusup, I. Alshareef, et S. A. Chin, « Comprehensive Characterization of Napier Grass as a Feedstock for Thermochemical Conversion », *Energies*, vol. 8, n° 5, p. 3403-3417, avr. 2015, doi: 10.3390/en8053403.
- [233] GIFruits, « Groupement Interprofessionnel des Fruits – Tunisie –www.gifruits.com. Accessed 2016 January », 2017. <http://gifruits.com/?p=3048&lang=fr> (consulté le août 01, 2018).
- [234] ONH, « Office National de l’Huile », <http://www.onh.com.tn/>, 2016 2015. .
- [235] S. I. Mussatto, L. M. Carneiro, J. P. A. Silva, I. C. Roberto, et J. A. Teixeira, « A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds », *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, n° 2, p. 368-374, janv. 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.07.063.
- [236] J. Cai *et al.*, « Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, p. 2705-2715, févr. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.113.
- [237] M. Fernandez-Lopez, G. J. Pedrosa-Castro, J. L. Valverde, et L. Sanchez-Silva, « Kinetic analysis of manure pyrolysis and combustion processes », *Waste Manag.*, vol. 58, p. 230-240, déc. 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2016.08.027.
- [238] A. Pratap, T. Lilly Shanker Rao, K. N. Lad, et H. D. Dhurandhar, « Isoconversional vs. Model fitting methods », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 89, n° 2, p. 399-405, août 2007, doi: 10.1007/s10973-006-8160-7.
- [239] M. Heydari, M. Rahman, et R. Gupta, « Kinetic study and thermal decomposition behavior of lignite coal », *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2015, 2015.
- [240] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, et N. Sbirrazzuoli, « ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data », *Thermochim. Acta*, vol. 520, n° 1, p. 1-19, juin 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [241] R. K. Singh, D. Pandey, T. Patil, et A. N. Sawarkar, « Pyrolysis of banana leaves biomass: Physico-chemical characterization, thermal decomposition behavior, kinetic and thermodynamic analyses », *Bioresour. Technol.*, vol. 310, p. 123464, août 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123464.
- [242] S. Sobek et S. Werle, « Solar pyrolysis of waste biomass: Part 2 kinetic modeling and methodology of the determination of the kinetic parameters for solar pyrolysis of sewage sludge », *Renew. Energy*, vol. 153, p. 962-974, juin 2020, doi: 10.1016/j.renene.2020.02.061.

- [243] S. Vyazovkin, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Springer, 2015.
- [244] Y. Pan, R. A. Birdsey, O. L. Phillips, et R. B. Jackson, « The structure, distribution, and biomass of the world's forests », *Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst.*, vol. 44, p. 593-622, 2013.
- [245] J. J. Pena, « Study of chars prepared from biomass wastes: material and energy recovery », PhD Thesis, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2018.
- [246] R. Nasser *et al.*, « Chemical Analysis of Different Parts of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Using Ultimate, Proximate and Thermo-Gravimetric Techniques for Energy Production », *Energies*, vol. 9, n° 5, p. 374, mai 2016, doi: 10.3390/en9050374.
- [247] R. Kaur, P. Gera, M. K. Jha, et T. Bhaskar, « Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis », *Bioresour. Technol.*, vol. 250, p. 422-428, févr. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.11.077.
- [248] R. K. Liew *et al.*, « Production of activated carbon as catalyst support by microwave pyrolysis of palm kernel shell: a comparative study of chemical versus physical activation », *Res. Chem. Intermed.*, vol. 44, n° 6, p. 3849-3865, juin 2018, doi: 10.1007/s11164-018-3388-y.
- [249] J. Feroso et O. Mašek, « Thermochemical decomposition of coffee ground residues by TG-MS: A kinetic study », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 130, p. 358-367, 2018.
- [250] F. Sánchez et G. San Miguel, « Improved fuel properties of whole table olive stones via pyrolytic processing », *Biomass Bioenergy*, vol. 92, p. 1-11, sept. 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.06.001.
- [251] G. Luo, D. S. Chandler, L. C. A. Anjos, R. J. Eng, P. Jia, et F. L. P. Resende, « Pyrolysis of whole wood chips and rods in a novel ablative reactor », *Fuel*, vol. 194, p. 229-238, avr. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.01.010.
- [252] V. Dhyani et T. Bhaskar, « A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass », *Renew. Energy*, vol. 129, p. 695-716, déc. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.04.035.
- [253] H. Aouled Mhemed, J. Largeau, S. Kordoghli, M. Marin Gallego, F. Zagrouba, et M. Tazerout, « Kinetic Study of Lignocellulosic Biomasses Pyrolysis Using Thermogravimetric Analysis », *Int. J. Biomass Renew.*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, juin 2020.
- [254] K. Jayaraman, I. Gokalp, S. Petrus, V. Belandria, et S. Bostyn, « Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gasification using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 132, p. 225-236, juin 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.02.003.
- [255] P. Ghorbannezhad, M. D. Firouzabadi, A. Ghasemian, P. J. de Wild, et H. J. Heeres, « Sugarcane bagasse ex-situ catalytic fast pyrolysis for the production of Benzene, Toluene and Xylenes (BTX) », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 131, p. 1-8, mai 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.02.019.
- [256] H. Wang, X. Wang, Y. Cui, Z. Xue, et Y. Ba, « Slow pyrolysis polygeneration of bamboo (*Phyllostachys pubescens*): Product yield prediction and biochar formation mechanism », *Bioresour. Technol.*, vol. 263, p. 444-449, sept. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.05.040.
- [257] I.-Y. Eom *et al.*, « Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass », *Bioresour. Technol.*, vol. 104, p. 687-694, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2011.10.035.
- [258] F. Guo, K. Peng, S. Liang, X. Jia, X. Jiang, et L. Qian, « Evaluation of the catalytic performance of different activated biochar catalysts for removal of tar from biomass pyrolysis », *Fuel*, vol. 258, p. 116204, déc. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116204.

- [259] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, Y.-C. Song, W.-Y. Li, et J. Feng, « Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion », *Fuel*, vol. 208, p. 377-409, nov. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.07.036.
- [260] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, C. M. Michailof, P. A. Pilavachi, et A. A. Lappas, « A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 105, p. 143-150, janv. 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2013.10.013.
- [261] X. Yuan, T. He, H. Cao, et Q. Yuan, « Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods », *Renew. Energy*, vol. 107, p. 489-496, juill. 2017, doi: 10.1016/j.renene.2017.02.026.
- [262] H. Hadoun, Z. Sadaoui, N. Souami, D. Sahel, et I. Toumert, « Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, p. 1-7, sept. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.04.054.
- [263] A. B. Fadhil, M. A. Alhayali, et L. I. Saeed, « Date (Phoenix dactylifera L.) palm stones as a potential new feedstock for liquid bio-fuels production », *Fuel*, vol. 210, p. 165-176, déc. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.08.059.
- [264] A. Ronda, M. A. Martín-Lara, M. Calero, et G. Blázquez, « Complete use of an agricultural waste: Application of untreated and chemically treated olive stone as biosorbent of lead ions and reuse as fuel », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 104, p. 740-751, déc. 2015, doi: 10.1016/j.cherd.2015.10.021.
- [265] M. A. Martín-Lara, A. Ronda, G. Blázquez, A. Pérez, et M. Calero, « Pyrolysis kinetics of the lead-impregnated olive stone by non-isothermal thermogravimetry », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 113, p. 448-458, janv. 2018, doi: 10.1016/j.psep.2017.11.015.
- [266] K. Slopiecka, P. Bartocci, et F. Fantozzi, « Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis », *Appl. Energy*, vol. 97, p. 491-497, sept. 2012, doi: 10.1016/j.apenergy.2011.12.056.
- [267] H. E. Kissinger, « Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis », *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 57, n° 4, p. 217-221, 1956.
- [268] N. G. Rahmat, J. F. Fatriansyah, D. Dhaneswara, et A. P. S. Kaban, « Study of Zeolite Usage in Thermal Degradation Process of Polypropylene Pyrolysis », *Mater. Sci. Forum*, vol. 1000, p. 331-336, juill. 2020, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1000.331.
- [269] H. E. Kissinger, « Reaction kinetics in differential thermal analysis », *Anal. Chem.*, vol. 29, n° 11, p. 1702-1706, 1957.
- [270] H. L. Friedman, « Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic », *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 6, n° 1, p. 183-195, janv. 1964, doi: 10.1002/polc.5070060121.
- [271] K. Miura et T. Maki, « A Simple Method for Estimating  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the Distributed Activation Energy Model », *Energy Fuels*, vol. 12, n° 5, p. 864-869, sept. 1998, doi: 10.1021/ef970212q.
- [272] F. Zaman, N. Akhtar, Y. Guan, et Y. Huang, « Thermal degradation kinetic analysis and conversion of Aesculus indica to porous carbon », *Ind. Crops Prod.*, vol. 153, p. 112555, oct. 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112555.
- [273] F. Guo, Y. Dong, Z. Lv, P. Fan, S. Yang, et L. Dong, « Pyrolysis kinetics of biomass (herb residue) under isothermal condition in a micro fluidized bed », *Energy Convers. Manag.*, vol. 93, p. 367-376, 2015.
- [274] R. Kaur, P. Gera, M. K. Jha, et T. Bhaskar, « Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor ( *Ricinus communis* ) residue using thermogravimetric analysis », *Bioresour. Technol.*, vol. 250, p. 422-428, févr. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.11.077.

- [275] B. Khiari *et al.*, « Kenaf stems: Thermal characterization and conversion for biofuel and biochar production », *Fuel*, vol. 262, p. 116654, févr. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116654.
- [276] F. C. R. Lopes, K. Tannous, et Y. J. Rueda-Ordóñez, « Combustion reaction kinetics of guarana seed residue applying isoconversional methods and consecutive reaction scheme », *Bioresour. Technol.*, vol. 219, p. 392-402, nov. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.07.099.
- [277] L. Xu, Y. Jiang, et L. Wang, « Thermal decomposition of rape straw: Pyrolysis modeling and kinetic study via particle swarm optimization », *Energy Convers. Manag.*, vol. 146, p. 124-133, août 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2017.05.020.
- [278] C. Setter, F. T. M. Silva, M. R. Assis, C. H. Ataíde, P. F. Trugilho, et T. J. P. Oliveira, « Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions », *Fuel*, vol. 261, p. 116420, févr. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116420.
- [279] Z. Ma, D. Chen, J. Gu, B. Bao, et Q. Zhang, « Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods », *Energy Convers. Manag.*, vol. 89, p. 251-259, janv. 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2014.09.074.
- [280] L. D. M. S. Borel, T. S. Lira, J. A. Ribeiro, C. H. Ataíde, et M. A. S. Barrozo, « Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification », *Ind. Crops Prod.*, vol. 121, p. 388-395, oct. 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.05.051.
- [281] M. A. Lopez-Velazquez, V. Santes, J. Balmaseda, et E. Torres-Garcia, « Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 99, p. 170-177, janv. 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2012.09.016.
- [282] M. Hu *et al.*, « Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and isoconversional method », *Energy Convers. Manag.*, vol. 118, p. 1-11, juin 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.03.058.
- [283] S. Ceylan, « Kinetic analysis on the non-isothermal degradation of plum stone waste by thermogravimetric analysis and integral Master-Plots method », *Waste Manag. Res.*, vol. 33, n° 4, p. 345-352, avr. 2015, doi: 10.1177/0734242X15574590.
- [284] A. Soria-Verdugo *et al.*, « Comparison of wood pyrolysis kinetic data derived from thermogravimetric experiments by model-fitting and model-free methods », *Energy Convers. Manag.*, vol. 212, p. 112818, mai 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.112818.
- [285] H. Merdun et Z. B. Laougé, « Kinetic and thermodynamic analyses during co-pyrolysis of greenhouse wastes and coal by TGA », *Renew. Energy*, vol. 163, p. 453-464, janv. 2021, doi: 10.1016/j.renene.2020.08.120.
- [286] R. K. Mishra et K. Mohanty, « Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis », *Bioresour. Technol.*, vol. 251, p. 63-74, 2018.
- [287] A. Chandrasekaran, S. Ramachandran, et S. Subbiah, « Determination of kinetic parameters in the pyrolysis operation and thermal behavior of *Prosopis juliflora* using thermogravimetric analysis », *Bioresour. Technol.*, vol. 233, p. 413-422, 2017.
- [288] A. H. F. Tahir, A. H. M. J. Al-Obaidy, et F. H. Mohammed, « Biochar from date palm waste, production, characteristics and use in the treatment of pollutants: A Review », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 737, p. 012171, mars 2020, doi: 10.1088/1757-899X/737/1/012171.
- [289] A. Hai, G. Bharath, K. R. Babu, H. Taher, Mu. Naushad, et F. Banat, « Date seeds biomass-derived activated carbon for efficient removal of NaCl from saline solution », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 129, p. 103-111, sept. 2019, doi: 10.1016/j.psep.2019.06.024.

- [290] Y. A. Alhamed et H. S. Bamufleh, « Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl<sub>2</sub> », *Fuel*, vol. 88, n° 1, p. 87-94, janv. 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2008.07.019.
- [291] H. S. Bamufleh, « Single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl<sub>2</sub> », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 365, n° 2, p. 153-158, août 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.05.054.
- [292] N. Pasupulety, H. Driss, A. A. Al-Zahrani, M. A. Daous, et L. A. Petrov, « On the role of texture and physicochemical characteristics on adsorption capacity of granular activated carbon », *Bulg. Chem. Commun.*, vol. 51, n° 3, p. 414-418, 2019, doi: 10.34049/bcc.51.3.5070.
- [293] Yuliusman *et al.*, « Production of Activated Carbon from Coffee Grounds Using Chemical and Physical Activation Method », *Adv. Sci. Lett.*, vol. 23, n° 6, p. 5751-5755, juin 2017, doi: 10.1166/asl.2017.8822.
- [294] J.-J. Drosbeke, J. Fine, et G. Saporta, *Plans d'expériences: applications à l'entreprise*. Editions technip, 1997.
- [295] S. Vivier, « Stratégies d'optimisation par la méthode des Plans d'Expériences, et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par Eléments Finis », PhD Thesis, Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I, 2002.
- [296] S. Das et S. Mishra, « Box-Behnken statistical design to optimize preparation of activated carbon from Limonia acidissima shell with desirability approach », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, n° 1, p. 588-600, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jece.2016.12.034.
- [297] A. I. Khuri et S. Mukhopadhyay, « Response surface methodology », *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat.*, vol. 2, n° 2, p. 128-149, 2010.
- [298] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*. John Wiley & sons, 2017.
- [299] A. Machrouhi *et al.*, « Statistical optimization of activated carbon from Thapsia transtagana stems and dyes removal efficiency using central composite design », *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 4, n° 4, p. 544-553, déc. 2019, doi: 10.1016/j.jsamd.2019.09.002.
- [300] M. Seredych, C. T. Wu, P. Brender, C. O. Ania, C. Vix-Guterl, et T. J. Bandosz, « Role of phosphorus in carbon matrix in desulfurization of diesel fuel using adsorption process », *Fuel*, vol. 92, n° 1, p. 318-326, févr. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.08.007.
- [301] F. Bouhamed, Z. Elouear, et J. Bouzid, « Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 43, n° 5, p. 741-749, sept. 2012, doi: 10.1016/j.jtice.2012.02.011.
- [302] N. Md-Desa, Z. A. Ghani, S. Abdul-Talib, et C. Tay, « OPTIMIZATION OF ACTIVATED CARBON PREPARATION FROM SPENT MUSHROOM FARMING WASTE (SMFW) VIA BOX-BEHNKEN DESIGN OF RESPONSE SURFACE METHODOLOGY », *Malays. J. Anal. Sci.*, vol. 20, n° 3, p. 461-468, 2016.
- [303] T. Mahmood, R. Ali, A. Naeem, M. Hamayun, et M. Aslam, « Potential of used Camellia sinensis leaves as precursor for activated carbon preparation by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; optimization using response surface methodology », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 109, p. 548-563, juill. 2017, doi: 10.1016/j.psep.2017.04.024.
- [304] S. Choojit et C. Sangwichien, « PREPARATION OF ACTIVATED CARBON PRODUCTION FROM OIL PALM EMPTY FRUIT BUNCH AND ITS APPLICATION », p. 20, 2018.
- [305] M. Danish *et al.*, « Optimization of banana trunk-activated carbon production for methylene blue-contaminated water treatment », *Appl. Water Sci.*, vol. 8, n° 1, p. 9, mars 2018, doi: 10.1007/s13201-018-0644-7.



- [306] R. Salehi, F. Dadashian, M. Abedi, et B. Hasani, « Optimization of chemical activation of cotton fabrics for activated carbon fabrics production using response surface methodology », *J. Text. Inst.*, vol. 109, n° 12, p. 1586-1594, déc. 2018, doi: 10.1080/00405000.2018.1436235.
- [307] T. Senthilkumar, S. K. Chattopadhyay, et L. R. Miranda, « Optimization of Activated Carbon Preparation from Pomegranate Peel ( *Punica granatum* Peel) Using RSM », *Chem. Eng. Commun.*, vol. 204, n° 2, p. 238-248, févr. 2017, doi: 10.1080/00986445.2016.1262358.
- [308] Z. Hajamini, M. A. Sobati, S. Shahhosseini, et B. Ghobadian, « Waste fish oil (WFO) esterification catalyzed by sulfonated activated carbon under ultrasound irradiation », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 94, p. 141-150, févr. 2016, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.10.101.
- [309] M. Molina-Sabio et F. Rodríguez-Reinoso, « Role of chemical activation in the development of carbon porosity », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, n° 1, p. 15-25, juill. 2004, doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.04.007.
- [310] Z. Jiang *et al.*, « Activated carbons chemically modified by concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils », *Langmuir*, vol. 19, n° 3, p. 731-736, 2003.
- [311] G. Hotová, V. Slovák, O. S. G. P. Soares, J. L. Figueiredo, et M. F. R. Pereira, « Oxygen surface groups analysis of carbonaceous samples pyrolysed at low temperature », *Carbon*, vol. 134, p. 255-263, août 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.03.067.
- [312] T. A. Saleh et G. I. Danmaliki, « Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene from fuels by rubber tyres-derived carbons: Kinetics and isotherms evaluation », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 102, p. 9-19, juill. 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.02.005.
- [313] H. N. Tran, H.-P. Chao, et S.-J. You, « Activated carbons from golden shower upon different chemical activation methods: synthesis and characterizations », *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 1-2, p. 95-113, 2018.
- [314] H. P. Boehm, « Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment », *Carbon*, vol. 40, n° 2, p. 145-149, 2002.
- [315] Y. N. Chaiw, K. K. Ang, T. Lee, et X. Y. Lim, « INVESTIGATION OF THE COFFEE WASTE-DERIVED ADSORBENT », *J. Eng. Sci. Technol.*, n° 2, p. 16, 2016.
- [316] L. G. Sorokhaibam, V. M. Bhandari, M. S. Salvi, S. Jain, S. D. Hadawale, et V. V. Ranade, « Development of Newer Adsorbents: Activated Carbons Derived from Carbonized *Cassia fistula* », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, n° 47, p. 11844-11857, déc. 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b02945.
- [317] K. S. W. Sing, « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 54, n° 11, p. 2201-2218, janv. 1982, doi: 10.1351/pac198254112201.
- [318] S. K. Ramasahayam, A. L. Clark, Z. Hicks, et T. Viswanathan, « Spent coffee grounds derived P, N co-doped C as electrocatalyst for supercapacitor applications », *Electrochimica Acta*, vol. 168, p. 414-422, juin 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.193.
- [319] Yuliusman *et al.*, « Production of Activated Carbon from Coffee Grounds Using Chemical and Physical Activation Method », *Adv. Sci. Lett.*, vol. 23, n° 6, p. 5751-5755, juin 2017, doi: 10.1166/asl.2017.8822.
- [320] M. S. İzgi, C. Saka, O. Baytar, G. Saraçoğlu, et Ö. Şahin, « Preparation and Characterization of Activated Carbon from Microwave and Conventional Heated Almond Shells Using Phosphoric Acid Activation », *Anal. Lett.*, vol. 52, n° 5, p. 772-789, mars 2019, doi: 10.1080/00032719.2018.1495223.

- [321] P. Edinger, D. Grimekis, K. Panopoulos, S. Karellas, et C. Ludwig, « Adsorption of thiophene by activated carbon: A global sensitivity analysis », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, n° 4, p. 4173-4184, août 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.07.041.
- [322] P. Baeza, G. Aguila, G. Vargas, J. Ojeda, et P. Araya, « Adsorption of thiophene and dibenzothiophene on highly dispersed Cu/ZrO<sub>2</sub> adsorbents », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 111, p. 133-140, 2012.
- [323] Y. S. Ho et G. McKay, « Pseudo-second order model for sorption processes », *Process Biochem.*, vol. 34, n° 5, p. 451-465, juill. 1999, doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [324] N. R. Abdul Manap, R. Shamsudin, M. N. Maghpor, M. A. Abdul Hamid, et A. Jalar, « Adsorption isotherm and kinetic study of gas-solid system of formaldehyde on oil palm mesocarp bio-char: Pyrolysis effect », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 1, p. 970-983, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2017.12.067.
- [325] W. J. Weber et J. C. Morris, « Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution », *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, n° 2, p. 31-60, 1963.
- [326] L. Largitte et R. Pasquier, « A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 109, p. 495-504, mai 2016, doi: 10.1016/j.cherd.2016.02.006.
- [327] A. A. Olajire, J. J. Abidemi, A. Lateef, et N. U. Benson, « Adsorptive desulphurization of model oil by Ag nanoparticles-modified activated carbon prepared from brewer's spent grains », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, n° 1, p. 147-159, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jece.2016.11.033.
- [328] I. Langmuir, « THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, n° 11, p. 2221-2295, nov. 1916, doi: 10.1021/ja02268a002.
- [329] G. P. Jeppu et T. P. Clement, « A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects », *J. Contam. Hydrol.*, vol. 129, p. 46-53, 2012.
- [330] Y. N. Prajapati et N. Verma, « Fixed bed adsorptive desulfurization of thiophene over Cu/Ni-dispersed carbon nanofiber », *Fuel*, vol. 216, p. 381-389, mars 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.11.132.
- [331] B. Boulinguez et P. Le Cloirec, « Adsorption/Desorption of Tetrahydrothiophene from Natural Gas onto Granular and Fiber-Cloth Activated Carbon for Fuel Cell Applications », *Energy Fuels*, vol. 23, n° 2, p. 912-919, févr. 2009, doi: 10.1021/ef800757u.
- [332] T. A. Saleh, S. A. Al-Hammadi, A. Tanimu, et K. Alhooshani, « Ultra-deep adsorptive desulfurization of fuels on cobalt and molybdenum nanoparticles loaded on activated carbon derived from waste rubber », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 513, p. 779-787, 2018.
- [333] T. A. Saleh, « Simultaneous adsorptive desulfurization of diesel fuel over bimetallic nanoparticles loaded on activated carbon », *J. Clean. Prod.*, vol. 172, p. 2123-2132, janv. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.11.208.
- [334] G. I. Danmaliki et T. A. Saleh, « Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon », *Chem. Eng. J.*, vol. 307, p. 914-927, janv. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.08.143.
- [335] L. Cedeño Caero, J. F., N. A., et A. Gutiérrez-Alejandre, « Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process », *Catal. Today*, vol. 116, n° 4, p. 562-568, sept. 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.06.031.
- [336] J. Zhang, A. Wang, X. Li, et X. Ma, « Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]3PMo12O40 », *J. Catal.*, vol. 279, n° 2, p. 269-275, avr. 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2011.01.016.

- [337] G. I. Danmaliki et T. A. Saleh, « Influence of conversion parameters of waste tires to activated carbon on adsorption of dibenzothiophene from model fuels », *J. Clean. Prod.*, vol. 117, p. 50-55, mars 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.01.026.
- [338] S. Haji et C. Erkey, « Removal of Dibenzothiophene from Model Diesel by Adsorption on Carbon Aerogels for Fuel Cell Applications », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, n° 26, p. 6933-6937, déc. 2003, doi: 10.1021/ie030518m.
- [339] G. I. Danmaliki, T. A. Saleh, et A. A. Shamsuddeen, « Response surface methodology optimization of adsorptive desulfurization on nickel/activated carbon », *Chem. Eng. J.*, vol. 313, p. 993-1003, avr. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.10.141.
- [340] T.-C. Chen, Y.-H. Shen, W.-J. Lee, C.-C. Lin, et M.-W. Wan, « The study of ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to the utilization of pyrolysis oil from waste tires », *J. Clean. Prod.*, vol. 18, n° 18, p. 1850-1858, 2010.
- [341] S. P. Sohi, E. Krull, E. Lopez-Capel, et R. Bol, « Chapter 2 - A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil », in *Advances in Agronomy*, vol. 105, Academic Press, 2010, p. 47-82.
- [342] M. Hervy *et al.*, « H<sub>2</sub>S removal from syngas using wastes pyrolysis chars », *Chem. Eng. J.*, vol. 334, p. 2179-2189, févr. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.11.162.
- [343] D. Fuentes-Cano, A. Gómez-Barea, S. Nilsson, et P. Ollero, « Decomposition kinetics of model tar compounds over chars with different internal structure to model hot tar removal in biomass gasification », *Chem. Eng. J.*, vol. 228, p. 1223-1233, juill. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.03.130.
- [344] M. Tizzaoui, K. Loubar, M. Tazerout, J. F. Largeau, et A. Liazid, « GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE: PURIFICATION DU GAS DE SYNTHÈSE PAR TRAITEMENT CATALYTIQUE DES GOUDRONS SUR UN LIT DE CHARBON », 2015.
- [345] R. C. Santos *et al.*, « THIOPHENE CRACKING USING MAGNESIUM MODIFIED BETA ZEOLITE », *J. Eng. Exact Sci.*, vol. 4, n° 4, p. 0378-0382, 2018.
- [346] R. Brion-Roby, « Traitement d'eaux contaminées par l'arsenic et par le molybdène à partir d'un nouvel adsorbant de chitosane », PhD Thesis, Université du Québec à Rimouski, 2017.
- [347] G. Crini et P. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté, 2007.
- [348] Z. Z. Chowdhury, S. B. A. Hamid, et S. M. Zain, « Evaluating Design Parameters for Breakthrough Curve Analysis and Kinetics of Fixed Bed Columns for Cu(II) Cations Using Lignocellulosic Wastes », *BioResources*, vol. 10, n° 1, Art. n° 1, 2015.
- [349] B. Saha, S. Kumar, et S. Sengupta, « Green synthesis of nano silver on TiO<sub>2</sub> catalyst for application in oxidation of thiophene », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 199, p. 332-341, mai 2019, doi: 10.1016/j.ces.2018.12.063.
- [350] B. Saha, S. Sengupta, et R. Selvin, « Comparative studies of extraction ability of organic solvents to extract thiophene from model fuel », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 55, n° 6, p. 1123-1132, avr. 2020, doi: 10.1080/01496395.2019.1580292.
- [351] M. Królikowski et A. Lipińska, « Separation of thiophene, or benzothiophene from model fuel using glycols. Liquid-liquid phase equilibria and oxidative desulfurization study », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 482, p. 11-23, mars 2019, doi: 10.1016/j.fluid.2018.10.017.
- [352] W. L. McCabe, J. C. Smith, et P. Harriott, *Unit operations of chemical engineering*, vol. 5. McGraw-hill New York, 1967.
- [353] F. Delachaux, « Étude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NO<sub>x</sub> et CO en présence d'eau: application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés », PhD Thesis, Université de Lorraine, 2018.

- [354] F. Ji, C. Li, J. Xu, et P. Liu, « Dynamic adsorption of Cu(II) from aqueous solution by zeolite/cellulose acetate blend fiber in fixed-bed », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 434, p. 88-94, oct. 2013, doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.05.045.
- [355] T. A. Milne, R. J. Evans, et N. Abatzoglou, « Biomass gasifier "Tars": their nature, formation, and conversion », National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO (US), 1998.
- [356] M. Hervy, « Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la purification de syngas: lien entre propriétés physico-chimiques, procédé de fonctionnalisation et efficacité du traitement », PhD Thesis, 2016.
- [357] M. Llompert, L. Sanchez-Prado, J. Pablo Lamas, C. Garcia-Jares, E. Roca, et T. Dagnac, « Hazardous organic chemicals in rubber recycled tire playgrounds and pavers », *Chemosphere*, vol. 90, n° 2, p. 423-431, 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.07.053.
- [358] V. K. Matrapazi et A. Zabaniotou, « Experimental and feasibility study of spent coffee grounds upscaling via pyrolysis towards proposing an eco-social innovation circular economy solution », *Sci. Total Environ.*, vol. 718, p. 137316, mai 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137316.
- [359] M. I. Al-Wabel, A. Al-Omran, A. H. El-Naggar, M. Nadeem, et A. R. A. Usman, « Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes », *Bioresour. Technol.*, vol. 131, p. 374-379, mars 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.12.165.
- [360] Q. Huang, P. Lu, B. Hu, Y. Chi, et J. Yan, « Cracking of Model Tar Species from the Gasification of Municipal Solid Waste Using Commercial and Waste-Derived Catalysts », *Energy Fuels*, vol. 30, n° 7, p. 5740-5748, juill. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00711.
- [361] A. Reffas, « Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café », 2010.
- [362] X. Tang, Z. Wang, N. Ripepi, B. Kang, et G. Yue, « Adsorption Affinity of Different Types of Coal: Mean Isosteric Heat of Adsorption », *Energy Fuels*, vol. 29, n° 6, p. 3609-3615, juin 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00432.
- [363] F. J. Sotomayor, K. A. Cychosz, et M. Thommes, « Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: concepts and case studies », *Acc Mater Surf Res*, vol. 3, n° 2, p. 36-37, 2018.
- [364] L. Qi, X. Tang, Z. Wang, et X. Peng, « Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach », *Int. J. Min. Sci. Technol.*, vol. 27, n° 2, p. 371-377, mars 2017, doi: 10.1016/j.ijmst.2017.01.005.
- [365] Z. Li, K. Wang, J. Song, Q. Xu, et N. Kobayashi, « Preparation of activated carbons from polycarbonate with chemical activation using response surface methodology », *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 16, n° 2, p. 359-366, avr. 2014, doi: 10.1007/s10163-013-0196-8.
- [366] T. Li, H. Tian, J. Chen, et L. Cheng, « Application of low pressure gas adsorption to the characterization of pore size distribution of shales: An example from Southeastern Chongqing area, China », *J. Nat. Gas Geosci.*, vol. 1, n° 3, p. 221-230, juin 2016, doi: 10.1016/j.jnggs.2016.07.001.
- [367] W. Yang *et al.*, « Shale-gas accumulation and pore structure characteristics in the lower Cambrian Niutitang shales, Cen-gong Block, South China », *Aust. J. Earth Sci.*, vol. 66, n° 2, p. 289-303, févr. 2019, doi: 10.1080/08120099.2018.1544172.
- [368] R. W. Coughlin et F. S. Ezra, « Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 2, n° 4, p. 291-297, 1968.

- [369] J. B. Park *et al.*, « Adsorption and thermal decomposition of 2-octylthieno[3,4-b]thiophene on Au(111) », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 384, n° 1, p. 143-148, oct. 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.06.020.
- [370] G.-Y. Oh, Y.-W. Ju, M.-Y. Kim, H.-R. Jung, H. J. Kim, et W.-J. Lee, « Adsorption of toluene on carbon nanofibers prepared by electrospinning », *Sci. Total Environ.*, vol. 393, n° 2, p. 341-347, avr. 2008, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.01.005.
- [371] N. Mohan, G. K. Kannan, S. Upendra, R. Subha, et N. S. Kumar, « Breakthrough of toluene vapours in granular activated carbon filled packed bed reactor », *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, n° 2, p. 777-781, sept. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.079.
- [372] A. Cabrera-Codony, E. Santos-Clotas, C. O. Ania, et M. J. Martín, « Competitive siloxane adsorption in multicomponent gas streams for biogas upgrading », *Chem. Eng. J.*, vol. 344, p. 565-573, juill. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.03.131.
- [373] Y. Yang, G. Lv, J. Li, W. Guo, et Y. Zhang, « Synthesis of ceria nanorods as adsorbent for the adsorption desulfurization of gasoline fuel », *J. Alloys Compd.*, vol. 747, p. 189-196, mai 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.026.
- [374] C. Delitala, E. Cadoni, D. Delpiano, D. Meloni, S. Melis, et I. Ferino, « Liquid-phase thiophene adsorption on MCM-22 zeolite and activated carbon », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 110, n° 2, p. 197-215, avr. 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.06.018.
- [375] S. V. Patil, L. G. Sorokhaibam, V. M. Bhandari, D. J. Killedar, et V. V. Ranade, « Investigating role of sulphur specific carbon adsorbents in deep desulphurization », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, n° 3, p. 1495-1505, sept. 2014, doi: 10.1016/j.jece.2014.07.009.
- [376] X. Han *et al.*, « Effect of olefin and aromatics on thiophene adsorption desulfurization over modified NiY zeolites by metal Pd », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 78, p. 75006-75013, 2016, doi: 10.1039/C6RA15914A.
- [377] G. Bakhtiari, M. Bazmi, et S. J. Royaei, « High Efficiency Desulfurization of Gas Condensate by Adsorption Method on Improved Zeolite », *Afinidad*, vol. 73, n° 574, Art. n° 574, juin 2016, Consulté le: août 17, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/312014>.
- [378] C. P. Tavera Ruiz *et al.*, « Transformation of dl Limonene into Aromatic Compounds Using Supported Heteropolyacid Catalysts », *Catal. Lett.*, vol. 149, n° 1, p. 328-337, janv. 2019, doi: 10.1007/s10562-018-2606-y.
- [379] M. Kamitsou, G. D. Panagiotou, K. S. Triantafyllidis, K. Bourikas, A. Lycourghiotis, et C. Kordulis, « Transformation of  $\alpha$ -limonene into p-cymene over oxide catalysts: A green chemistry approach », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 474, p. 224-229, mars 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2013.06.001.
- [380] E. Cordioli, F. Patuzzi, et M. Baratieri, « Thermal and Catalytic Cracking of Toluene Using Char from Commercial Gasification Systems », *Energies*, vol. 12, n° 19, Art. n° 19, janv. 2019, doi: 10.3390/en12193764.
- [381] X. Liu, X. Yang, C. Liu, P. Chen, X. Yue, et S. Zhang, « Low-temperature catalytic steam reforming of toluene over activated carbon supported nickel catalysts », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 65, p. 233-241, 2016.
- [382] L. Abdelouahed, O. Authier, G. Mauviel, J. P. Corriou, G. Verdier, et A. Dufour, « Detailed Modeling of Biomass Gasification in Dual Fluidized Bed Reactors under Aspen Plus », *Energy Fuels*, vol. 26, n° 6, p. 3840-3855, juin 2012, doi: 10.1021/ef300411k.
- [383] M. Hervy *et al.*, « Catalytic cracking of ethylbenzene as tar surrogate using pyrolysis chars from wastes », *Biomass Bioenergy*, vol. 117, p. 86-95, oct. 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2018.07.020.

- [384] S. Mani, J. R. Kastner, et A. Juneja, « Catalytic decomposition of toluene using a biomass derived catalyst », *Fuel Process. Technol.*, vol. 114, p. 118-125, oct. 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2013.03.015.
- [385] J. Du, H. Xu, J. Shen, J. Huang, W. Shen, et D. Zhao, « Catalytic dehydrogenation and cracking of industrial dipentene over M/SBA-15 (M=Al, Zn) catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 296, n° 2, p. 186-193, déc. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.08.030.
- [386] L.-J. Yan, Y.-H. Bai, X.-J. Kong, et F. Li, « Effects of alkali and alkaline earth metals on the formation of light aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 122, p. 169-174, 2016.
- [387] S.-Y. Wang *et al.*, « Regeneration of magnetic biochar derived from eucalyptus leaf residue for lead(II) removal », *Bioresour. Technol.*, vol. 186, p. 360-364, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.03.139.
- [388] A. Margeriat, « Conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse et molécules modèles », phdthesis, Université de Lyon, 2017.
- [389] M. Miguet, « Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire », PhD Thesis, 2015.
- [390] A. Gomez, R. Silbermann, et N. Mahinpey, « A comprehensive experimental procedure for CO<sub>2</sub> coal gasification: Is there really a maximum reaction rate? », *Appl. Energy*, vol. 124, p. 73-81, juill. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.02.077.
- [391] F. Di Gregorio, F. Parrillo, E. Salzano, F. Cammarota, et U. Arena, « Removal of naphthalene by activated carbons from hot gas », *Chem. Eng. J.*, vol. 291, p. 244-253, mai 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.01.081.
- [392] S. Gao, J. Zhao, Z. Wang, J. Wang, Y. Fang, et J. Huang, « Effect of CO<sub>2</sub> on pyrolysis behaviors of lignite », *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 41, n° 3, p. 257-264, mars 2013, doi: 10.1016/S1872-5813(13)60017-1.
- [393] Y. Hu, « Research and development of regeneration technology of activated carbon », *Coal Chem Ind*, vol. 41, p. 136-139, 2018.
- [394] S. Zeng, Y.-K. Choi, et E. Kan, « Iron-activated bermudagrass-derived biochar for adsorption of aqueous sulfamethoxazole: Effects of iron impregnation ratio on biochar properties, adsorption, and regeneration », *Sci. Total Environ.*, vol. 750, p. 141691, janv. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141691.
- [395] B. Cabal, B. Tsyntsarski, T. Budinova, N. Petrov, J. B. Parra, et C. O. Ania, « Improved phenol adsorption on carbons after mild temperature steam reactivation », *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, n° 2, p. 1289-1295, juill. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.041.
- [396] P. D. Dissanayake *et al.*, « Sustainable gasification biochar as a high efficiency adsorbent for CO<sub>2</sub> capture: A facile method to designer biochar fabrication », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 124, p. 109785, mai 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.109785.
- [397] S. Hosokai, K. Kumabe, M. Ohshita, K. Norinaga, C.-Z. Li, et J. Hayashi, « Mechanism of decomposition of aromatics over charcoal and necessary condition for maintaining its activity », *Fuel*, vol. 87, n° 13, p. 2914-2922, oct. 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2008.04.019.
- [398] C. O. Ania, J. B. Parra, J. A. Menéndez, et J. J. Pis, « Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 85, n° 1, p. 7-15, oct. 2005, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.06.013.
- [399] E. M. Nigri, A. Bhatnagar, et S. D. F. Rocha, « Thermal regeneration process of bone char used in the fluoride removal from aqueous solution », *J. Clean. Prod.*, vol. 142, p. 3558-3570, janv. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.10.112.
- [400] T. Dutta *et al.*, « Recycling and regeneration of carbonaceous and porous materials through thermal or solvent treatment », *Chem. Eng. J.*, vol. 364, p. 514-529, mai 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.01.049.

- [401] J. Carratalá-Abril, M. A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, et D. Cazorla-Amorós, « Regeneration of activated carbons saturated with benzene or toluene using an oxygen-containing atmosphere », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, n° 6, p. 2190-2198, mars 2010, doi: 10.1016/j.ces.2009.12.017.
- [402] H. S. Song *et al.*, « Enhanced adsorption of hydrogen sulfide and regeneration ability on the composites of zinc oxide with reduced graphite oxide », *Chem. Eng. J.*, vol. 253, p. 264-273, oct. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.05.058.
- [403] M. Yu, Y. Han, J. Li, et L. Wang, « CO<sub>2</sub>-activated porous carbon derived from cattail biomass for removal of malachite green dye and application as supercapacitors », *Chem. Eng. J.*, vol. 317, p. 493-502, juin 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.02.105.
- [404] Y.-S. Jeong, Y.-K. Choi, et J.-S. Kim, « Three-stage air gasification of waste polyethylene: In-situ regeneration of active carbon used as a tar removal additive », *Energy*, vol. 166, p. 335-342, janv. 2019, doi: 10.1016/j.energy.2018.10.086.
- [405] M.-V. Nguyen et B.-K. Lee, « A novel removal of CO<sub>2</sub> using nitrogen doped biochar beads as a green adsorbent », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 104, p. 490-498, nov. 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.04.007.
- [406] A. A. Lawal *et al.*, « One-step steam pyrolysis for the production of mesoporous biochar from oil palm frond to effectively remove phenol in facultatively treated palm oil mill effluent », *Environ. Technol. Innov.*, vol. 18, p. 100730, mai 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.100730.
- [407] A. C. R. Lim, B. L. F. Chin, Z. A. Jawad, et K. L. Hii, « Kinetic Analysis of Rice Husk Pyrolysis Using Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Method », *Procedia Eng.*, vol. 148, p. 1247-1251, janv. 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.486.
- [408] Y. Xiang, Y. Xiang, et L. Wang, « Thermal decomposition kinetic of hybrid poplar sawdust as biomass to biofuel », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 3, p. 3303-3308, sept. 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.07.009.
- [409] Q. Zhang, M. Luo, L. Yan, A. Yang, et X. Hui, « Kinetic Analysis of Low-Rank Coal Pyrolysis by Model-Free and Model-Fitting Methods », *Journal of Chemistry*, 2019. <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2019/9075862/> (consulté le mars 11, 2020).
- [410] E. Bañón, A. Marcilla, A. N. García, P. Martínez, et M. León, « Kinetic model of the thermal pyrolysis of chrome tanned leather treated with NaOH under different conditions using thermogravimetric analysis », *Waste Manag.*, vol. 48, p. 285-299, févr. 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.10.012.
- [411] S. Ceylan, « Kinetic analysis on the non-isothermal degradation of plum stone waste by thermogravimetric analysis and integral Master-Plots method », *Waste Manag. Res.*, vol. 33, p. 345-352, mars 2015, doi: 10.1177/0734242x15574590.
- [412] C. Gai, Y. Dong, et T. Zhang, « The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions », *Bioresour. Technol.*, vol. 127, p. 298-305, janv. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.09.089.
- [413] J. Cai *et al.*, « Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, p. 309-322, sept. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.03.072.
- [414] E. Weiland, « Caractérisation des propriétés texturales et de transport de supports de catalyseurs : apport de la RMN du <sup>129</sup>Xe », phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015.
- [415] H. Alloul, « Surfaces moléculaires hétérogènes: un outil vers le control [ie contrôle] du mouillage et des morphologies d'auto-assemblage de nano objets », PhD Thesis, 2012.
- [416] B. Jabłońska, A. V. Kityk, M. Busch, et P. Huber, « The structural and surface properties of natural and modified coal gangue », *J. Environ. Manage.*, vol. 190, p. 80-90, avr. 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.12.055.

- [417] T. Benamor, « Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée », PhD Thesis, Mulhouse, 2011.
- [418] R. Bardestani, G. S. Patience, et S. Kaliaguine, « Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 97, n° 11, p. 2781-2791, nov. 2019, doi: 10.1002/cjce.23632.
- [419] M. Włodarczyk-Stasiak et J. Jamroz, « Specific surface area and porosity of starch extrudates determined from nitrogen adsorption data », *J. Food Eng.*, vol. 93, n° 4, p. 379-385, août 2009, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2009.01.041.
- [420] H. N. Tran, H.-P. Chao, et S.-J. You, « Activated carbons from golden shower upon different chemical activation methods: synthesis and characterizations », *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 1-2, p. 95-113, 2018.
- [421] S. Ma *et al.*, « Effects of pressure and residence time on limonene production in waste tires pyrolysis process », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, p. 104899, août 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104899.



# **Annexes**

# Annexe A : Caractérisation des précurseurs

## A.1 Broyage des biomasses

Les biomasses utilisées dans cette étude sont séchées à l'étuve à 105°C, refroidis puis broyées à l'aide d'un broyeur à bille modèle Retsch MM400 (Voir Figure A. 1) puis stockés dans des boîtes à l'abri de l'humidité pour prochaine utilisation.



Figure A. 1 : Broyeur à billes

## A.2 L'analyse ATG

La thermogravimétrie est une technique d'analyse qui permet de suivre l'évolution de la masse d'un système en fonction de la température ou du temps dans une atmosphère gazeuse contrôlée. Elle trouve son application dans des domaines variés en l'occurrence la détermination de la stabilité thermique, la mise en évidence des impuretés dans un constituant, le suivi des réactions d'oxydation et de réduction mais aussi l'évaluation du taux d'hydratation, celui des produits volatils, de carbone fixe et de cendres. Par ailleurs il est l'outil principal de calcul des paramètres cinétiques (énergie d'activation, ordre de la réaction, facteur de

fréquence) et de détermination des mécanismes réactionnels liés aux transformations thermiques.

Dans ce cadre l'appareil utilisé est le STSYS Evolution 1750 (Figure A. 2) qui est une gamme de matériels dénommée SETSYS Evolution, développée par SETARAM. Il est conçu pour être simple, d'utilisation robuste, performant et répond aux normes de sécurité en vigueur. Il est composé d'une structure intégrante : le contrôleur, le four, les circuits gaz et leurs pilotages et les éléments de sécurité. Il intègre une structure permettant d'accueillir diverses têtes de mesure (TG, DTA, DSC, TG-DTA, TG-DSC, TMA) et un logiciel multitâche pilotant un ou plusieurs appareils.



Figure A. 2 : Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Ainsi la TG donne des informations sur la température à laquelle le processus de la dégradation commence et s'achève, et le temps nécessaire, tandis que la courbe de DTG fournit des informations sur les températures critiques et la manière dont la dégradation a lieu.

Les noyaux de dattes, les bâtons de dattes, les noyaux d'olives et le marc de café utilisés dans cette étude ont été collectés de la Tunisie. Pour toutes les biomasses utilisées, la composition lignocellulosique a été extraite de l'analyse thermogravimétrique.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un STSYS Evolution 1750, qui est une gamme d'équipements dénommée SETSYS Evolution, développée par SETARAM. Les expériences TG ont été réalisées sous une atmosphère inerte de N<sub>2</sub> (100 ml / min) [407], [261] à quatre vitesses de chauffage de 5, 10, 15 et 20 °C/min [408], [409], [410],

Dans tous les cas, 10 mg environ d'échantillons en poudre ont été traités thermiquement [411], [273], [412]. Pour toutes les biomasses utilisées, la composition lignocellulosique a été extraite d'une analyse thermogravimétrique. Toutes les analyses ont été effectuées en trois répétitions, Les incertitudes étaient inférieures à 5 %.

### A.3 Détermination du pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique (ou valeur calorifique) est couramment utilisé comme mesure du contenu énergétique. Il existe deux types de valeur calorifique fréquemment utilisés, à savoir un pouvoir calorifique supérieur (PCS) et un pouvoir calorifique inférieur (PCI). Le PCS est défini comme étant la quantité totale de chaleur disponible dans la biomasse, y compris la chaleur latente de vaporisation de l'eau dans le carburant et les produits de réaction. Le PCI n'inclut pas la chaleur latente de vaporisation de l'eau. La méthode standard pour la détermination du PCS d'une biomasse consiste à utiliser un calorimètre à bombe à oxygène conforme à la norme ASTM D5865-13 [413]. La mesure du PCS des résidus a été faite en utilisant une bombe calorimétrique de type Parr6200 CALORIMETER (Voir Figure A. 3). Cette technique consiste à brûler une petite masse de biomasse en présence d'oxygène à l'intérieur d'un récipient scellé et par la suite la chaleur dégagée par la combustion est mesurée.



Figure A. 3 : Une bombe calorimétrique.

Cette analyse a concerné les échantillons suivants :

- Résidus des dattes, noyaux d'olives, et marc du café.

## A.4 Détermination du taux du cendres

Les cendres sont obtenues après la combustion d'un matériau. Exprimé en pourcentage, le taux de cendres correspond au rapport de la masse du résidu obtenu après combustion à la masse initiale de l'échantillon. Dans notre cas un échantillon de 1 g est placé dans un four à Moufle (Voir Figure A. 4) jusqu'à une température de 900 °C pendant 4 h.



Figure A. 4 :Four à moufle

Cette analyse élémentaire a concerné les échantillons suivants :

- Résidus des dattes, noyaux d'olives, et marc du café ;
- Biochar du marc du café, biochar des noyaux des dattes, charbon actif commercial et charbon actif à base du marc du café (CA-MC).

## A.5 Analyse Élémentaire CHNSO

Cette analyse consiste à déterminer les pourcentages massiques en carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre contenus dans les échantillons solides suivis. Ces échantillons sont tout d'abord pesés à l'aide d'une microbalance puis déposés sur le passeur d'un analyseur de type « Flash EA 1112 Series» (Thermo Scientific). L'échantillon est par la suite oxydé thermiquement sous un flux d'air, les produits de décomposition sont détectés à l'aide d'un catharomètre. L'analyseur est géré par un logiciel « EA 1112 » qui permet d'obtenir le pourcentage des différents composés. Cette analyse élémentaire a concerné les échantillons suivants :

- Résidus des dattes, noyaux d'olives, et marc du café ;
- Biochar du marc du café, char des noyaux des dattes, charbon actif commercial et charbon actif à base du marc du café (CA-MC).



Figure A. 5: Analyseur CHNSO

## A.6 Fluorescence X

La composition en minéraux des échantillons solides suivis a été déterminée au moyen de la technique de spectrométrie de fluorescence atomique (appelée aussi spectrométrie de fluorescence X). C'est une technique qui repose sur l'émission d'un rayonnement caractéristique par les atomes après ionisation. On irradie tout d'abord l'échantillon soit par un faisceau de rayons X, soit par bombardement avec un faisceau de particules, généralement des électrons ayant suffisamment d'énergie pour que les atomes ainsi ionisés émettent un rayonnement de fluorescence également dans le domaine des rayons X en revenant à son état fondamental. Dans notre cas, ces analyses ont été effectuées au moyen d'un spectromètre de marque EDX-800HS2 (Shimadzu, USA).

Cette analyse a concerné les échantillons suivants :

- Résidus des dattes, noyaux d'olives, et marc du café ;
- Biochar du marc du café, biochar des noyaux des dattes, charbon actif commercial et charbon actif à base du marc du café (CA-MC).



Figure A. 6 : Spectromètre



# Annexe B : Caractéristiques des matières premières, du biochar, et de charbon actif, adsorption

## B.1 Préparation du charbon actif

Des échantillons du marc de café épuisé ont été séchés dans une étuve à une température de 50 °C pendant 48 heures. Une quantité de 100 g de marc de café séché (MC) a été mélangée avec une solution d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  à différentes concentrations (85, 50, et 67,5 %m). Le rapport d'imprégnation (Eq B.1), défini comme la masse d'imprégnant ( $H_3PO_4$ )/masse de précurseur (marc de café), est de 0,5, 1 et 1,5. Le mélange a été laissé à température ambiante pendant 24 h puis séché dans l'étuve à 105 °C pendant 2 h. Ensuite, le mélange est introduit dans un réacteur rotatif en quartz (Carbolite HTR 11/150) et chauffé de la température ambiante à la température souhaitée (400-500 °C) à une vitesse de chauffage de 5 °C/min pendant 120 min (voir Figure B. 1). Enfin, les charbons actifs obtenus ont été refroidis jusqu'à température ambiante à l'intérieur du réacteur en présence d'un flux d'azote puis lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la neutralisation du pH de l'eau de rinçage, CA-MC est par la suite séché à 105 °C pendant 24 h à l'étuve. Les charbons actifs résultants sont refroidis dans des dessiccateurs, tamisés et stockés dans des bouteilles hermétiques pour complément d'étude.

$$\text{Taux d'imprégnation} \left( \frac{g}{g} \right) = \frac{\text{masse de l'agent activant}}{\text{masse de précurseur}} \quad \text{Eq B. 1}$$



Figure B. 1: Réacteur rotatif en quartz de préparation du charbon actif



## **B.2 Caractérisation thermique**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est réalisée à l'aide d'un STSYS Evolution 1750 (SETARAM, France). Pour cette analyse, 6 mg d'échantillon de poudre est traité thermiquement sous une atmosphère inerte de N<sub>2</sub> (20 ml/min) à 5 °C/min. L'échantillon est placé dans un creuset en alumine et chauffé de la température ambiante à 800 °C pour évaluer la décomposition thermique du matériau lignocellulosique et mesurer la perte de masse.

Cette analyse a concerné les échantillons suivants :

- Marc du café ;
- Biochar du marc du café, biochar des noyaux de dattes, charbon actif commercial et charbon actif à base du marc du café (CA-MC).

## **B.3 Chimie de surface de biochar et de charbon actif**

### **B.3.1 Détermination des pH de point de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>)**

Diverses solutions de pH allant de 2 à 10 ont été préparées en mélangeant 0,1 g de charbon actif avec 20 ml d'une solution de NaCl 0,1M. La valeur du pH a été ajustée en ajoutant une solution aqueuse de NaOH ou HCl. Les bouteilles ont été agitées à 25 °C pendant 24 h. Les dispersions ont ensuite été laissées se déposer et le pH a été déterminé et attribué comme pH final [301].

Cette analyse a concerné les échantillons suivants :

- Biochar du marc du café, biochar des noyaux de dattes, charbon actif commercial et charbon actif à base du marc du café (CA-MC).

### **B.3.2 Titration de Boehm**

La surface carbonée des biochars ou des CA peut porter différents hétéroatomes (O, H, S, Cl, N) et des groupements fonctionnels de surface (carboxyles, anhydrides carboxyliques, lactones, hydroxyles, carbonyles et quinones principalement). Selon les fonctions de surface en présence, le CA possédera un caractère plus ou moins acide et présentera une affinité chimique variable selon le polluant à adsorber. Les groupes acides et les sites basiques sur les surfaces adsorbants ont été déterminés par le titrage de Boehm.

Une masse d'adsorbant de 0,5 g (m) est mélangée avec 25 ml (V<sub>o</sub>) de NaOH (0,05 M), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,05 M), NaHCO<sub>3</sub> (0,05 M) et HCl (0,05 M) respectivement dans des fioles de 100 ml. Les flacons ont été agités pendant 48 h à l'aide d'un incubateur à agitation orbitale (S300R-Firstek)

à 150 tr / min. Les mélanges ont été derrière filtrés. Des volumes de 10 ml ( $V_a$ ) ont ensuite été prélevée à partir des filtrats. Les aliquotes de la base réactionnelle  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaOH}$  ont été acidifiées par l'addition de 20, 30 et 20 ml ( $V_{\text{HCl}}$ ) de  $\text{HCl}$  (0,05 M), respectivement, puis titrées avec le  $\text{NaOH}$  (0,05 M). Pendant ce temps, l'aliquote de l'acide réactionnel  $\text{HCl}$  a été titrée directement avec le  $\text{NaOH}$  (0,05 M). Le point d'équilibre a été déterminé en utilisant le rouge de méthyle (0,1%) comme étant un indicateur coloré.

Le nombre total de groupes acides (c'est-à-dire carboxyliques, phénoliques et lactoniques) et carboxyliques sur les adsorbants a été calculé comme étant le nombre de moles neutralisées par le  $\text{NaOH}$  et le  $\text{NaHCO}_3$ , respectivement. Le nombre de groupes phénoliques est la différence entre le nombre de moles neutralisées par le  $\text{NaOH}$  et le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Tandis que le nombre de groupes lactoniques est la différence entre les moles neutralisées par le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et le  $\text{NaHCO}_3$ . Enfin, le nombre total de sites basiques d'adsorbants a été calculé comme le nombre de moles neutralisées par  $\text{HCl}$  [313].

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2V_0 \left[ V_a C_0 - \left( \frac{V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}} - V_{t(\text{NaOH})} C_{t(\text{NaOH})}}{2} \right) \right]}{mV_a} \quad \text{Eq B. 2}$$

$$n_{(\text{NaOH}/\text{NaHCO}_3)} = \frac{2V_0 \left[ V_a C_0 - (V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}} - V_{t(\text{NaOH})} C_{t(\text{NaOH})}) \right]}{mV_a} \quad \text{Eq B. 3}$$

$$n_{(\text{HCl})} = \frac{2V_0 \left[ V_a C_0 - V_{t(\text{NaOH})} C_{t(\text{NaOH})} \right]}{mV_a} \quad \text{Eq B. 4}$$

où  $V_0$  (ml) est le volume de la solution du  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , et  $\text{HCl}$  ajoutée initialement;  $C_0$  (M) est la concentration du  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , et  $\text{HCl}$  lorsque  $V_0$  est extrait;  $V_{\text{HCl}}$  (ml) et  $C_{\text{HCl}}$  (M) sont le volume et la concentration de la solution de  $\text{HCl}$  ajoutée aux aliquotes prélevées sur  $V_0$ , respectivement;  $V_a$  (ml) est le volume d'aliquote prélevé sur  $V_0$ ;  $m$  (g) est la masse d'adsorbants; et  $V_t$  ( $\text{NaOH}$ ) (ml) et  $C_t$  ( $\text{NaOH}$ ) (M) sont respectivement la concentration et le volume du titrant dans le titrage arrière.

Cette analyse a concerné les échantillons suivants :

- Biochar du marc du café, biochar des noyaux des dattes, charbon actif commercial et charbon actif à base du marc du café (CA-MC).

## B.4 Propriétés texturales : Isotherme d'adsorption d'azote ( $\text{N}_2$ )

Dans son état normal, toute surface solide est recouverte d'un film adsorbé qu'il est nécessaire d'éliminer, en désorbant les molécules adsorbées à température élevée et à basse pression.

Avant de procéder à la mesure, on procède donc à un dégazage en chauffant l'échantillon sous un vide poussé ( $\approx 10^{-4}$  mm Hg) et une température de dégazage de 350 °C. Pour la mesure, une quantité d'azote (déterminée par la mesure de sa pression, de son volume et de sa température) est mise en présence d'une masse connue d'échantillon. Lorsque le système atteint son équilibre (P, V et T stabilisés), la quantité de gaz restante est déterminée, et la différence donne la quantité adsorbée. La précision des mesures de quantité de gaz adsorbé dépend de celle du « volume mort » qui environne l'échantillon. La quantité adsorbée est obtenue par différence entre la quantité initiale de gaz et la quantité restante, cette dernière doit être aussi faible que possible devant la première. Lorsque la surface totale à mesurer est faible, du fait de la tension de vapeur élevée de l'azote ( $\approx 775$  mm Hg), la quantité adsorbée est faible devant celle qui est introduite dans le volume mort. D'où il sera conseillé de travailler avec un gaz avec une tension de vapeur plus faible (exemple : le krypton ( $\approx 3$  mm Hg)).

Cette analyse a concerné les échantillons suivants :

- Biochar du marc du café, biochar des noyaux de dattes, charbon actif commercial et charbon actif à base du marc du café (CA-MC).

#### **B.4.1 Calcul de la surface spécifique $S_{BET}$**

L'isotherme d'adsorption/désorption représente le volume de gaz adsorbé par l'échantillon en fonction de la pression relative ( $P/P_0$ ). L'allure des isothermes ainsi que la présence et la forme d'une hystérésis sont caractéristiques des différents phénomènes de physisorption qui existent entre l'adsorbat et l'adsorbant.

La « classification de Brunauer, L, Deming, W, Deming et Teller » appelée couramment classification BDDT est comme suit :

- Isotherme de type I : présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation  $P/P_0=1$ , Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores.
- Isotherme de type II et III : Ce type d'isotherme très répandu est caractéristique des solides non poreux ou macroporeux.
- Isotherme de type IV et V : Ce type d'isotherme est relatif aux matériaux mésoporeux.
- Isotherme type VI : Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

La surface spécifique correspond à la surface accessible aux molécules de gaz, regroupant ainsi la surface interne composée par la porosité de solide et la surface externe. Cette valeur

caractéristique est déterminée par la méthode proposée par BRUNAUER, EMMETT et TELLER dite BET.

Les hypothèses sur lesquelles est basée la méthode du BET sont les suivantes :

- L'adsorption aboutit à la formation d'une monocouche puis d'une multicouche d'épaisseur infinie lorsque la pression augmente ;
- La surface est homogène, tous les sites ont la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles ;
- Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

L'équation qui permet de calculer la surface spécifique est la suivante :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_{mono} \times C} + C - \frac{1}{V_{mono} \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Eq B. 5}$$

Avec

V : le volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre P (cm<sup>3</sup>/g STP<sup>16</sup>) ;

V<sub>mono</sub> : le volume correspondant à une monocouche de molécules adsorbé (cm<sup>3</sup>/g STP) ;

P<sub>0</sub> : la pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience ;

C : une constante exprimée par l'équation suivante : C = exp((E<sub>1</sub> - E<sub>L</sub>)/RT) ;

Avec E<sub>1</sub> : correspond à l'enthalpie d'adsorption de la monocouche sur le solide (J/mol) ;

E<sub>L</sub> : correspond à l'enthalpie de liquéfaction du gaz (J/mole) ;

R : constante des gaz parfaits (J/K.mol) ;

T : température absolue (K).

Les fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont caractérisées par une valeur élevée de la constante C. Le domaine de validité de l'équation Eq B. 5 se restreint aux faibles pressions relatives. Généralement, ce domaine est limité entre 0,05 et 0,35. Connaissant V<sub>mono</sub>, on peut alors déterminer la surface spécifique S<sub>BET</sub> avec la relation suivante :

$$S_{BET} = n \times N \times \sigma = \frac{V_{mono} \times N \times \sigma}{V_M} \quad \text{Eq B. 6}$$

Avec

n : le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche ;

N : Nombre d'Avogadro (6,025 × 10<sup>23</sup> molécules. mol<sup>-1</sup>) ;

---

<sup>16</sup> STP : Conditions standards de température et de pression 25 °C et 1 bar.

$V_M$  : volume molaire normal (22,4 L/mol pour les gaz parfaits) ;

$\sigma$  : surface occupée par une molécule de gaz.

Si le gaz utilisé est l'azote, à 77 K,  $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$ ,  $V_M = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , et la relation devient :

$$S_{\text{BET}} = 4,35 \times V_M \quad \text{Eq B. 7}$$



Figure B. 2: Micromeritics Smart VacPrep (Test BET).

#### B.4.2 Calcul de volume total

L'adsorption complète permet de connaître une caractéristique supplémentaire: le volume total poreux de l'échantillon ; et, le phénomène inverse, la désorption, donne accès à la distribution poreuse de ce même échantillon.

Le volume poreux,  $V_p$ , est obtenu en convertissant le volume d'azote  $V_{N_2}$  adsorbé à la saturation ( $P/P_0 \approx 1$ ), exprimé en volume de gaz dans les conditions standard, en volume d'azote liquide à partir de la densité du liquide [414].

$$V_t = V_p + V_s = \left( V_{N_2} \times \frac{\rho_{N_2 \text{ gaz}}}{\rho_{N_2 \text{ liquide}}} \right) + \frac{m_s}{\rho_s} \quad \text{Eq B. 8}$$

Avec

$V_t$  : volume total en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;

$V_p$  : le volume d'azote en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;

$V_{N_2}$  : le volume d'azote gazeux total adsorbé dans les pores du matériau, à la pression d'équilibre  $P$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  STP);

$m_s$  : masse de solide ;

$\rho_s$  : masse volumique de solide.

### B.4.3 Calcul de volume microporeux

La microporosité d'un solide peut être étudiée par la méthode de De Boer, connue sous le nom de la méthode de t-plot [415]. La méthode de t-plot consiste à tracer ce que l'on appelle le t-plot, c'est-à-dire la quantité de gaz adsorbé ( $V$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )) par rapport à l'épaisseur statistique de film ( $t$ ). On suppose qu'après le remplissage des micropores, mais avant le début de la condensation capillaire, la quantité de gaz adsorbée est proportionnelle à la surface disponible [416]. L'épaisseur  $t$  de la couche adsorbée calculée avec la relation de Harkins et Jura est définie par :

$$t = \left( \frac{0,1399}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{1/2} \quad \text{Eq B. 9}$$

L'application de la méthode  $t$  permet la détermination de la surface dite externe (non due aux micropores) et de  $V_{\text{microporeux}}$ .

$$V\left(\frac{P}{P_0}\right) = V_{\text{micro}} + \left( s \times t \left( \frac{P}{P_0} \right) \right) \quad \text{Eq B. 10}$$

Avec

$V$  : quantité de gaz adsorbée ;

$t$  : épaisseur de film adsorbé;

$s$  : la pente proportionnelle à la surface extérieure.

### B.4.4 Calcul de volume mésoporeux

Dans le cadre de ce travail, la distribution en taille de pore des matériaux synthétisés a été déterminée par la méthode dite de BJH (Barett-Joyner-Halenda) appliquée à la branche de désorption [417]. La méthode BJH permet d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon des pores. La théorie BJH met en œuvre deux hypothèses fondamentales qui sont ;

- la forme des pores est cylindrique ;
- la quantité adsorbée résulte à la fois de l'adsorption physique par les parois des pores et la condensation capillaire dans les mésopores.

La méthode de BJH considère donc le rayon de pore comme la somme de l'épaisseur de la multicouche (t) et de rayon de courbure moyen obtenu à partir de l'équation Kelvin [418] :

$$r_K - t = - \frac{2 \times \gamma \times V_M}{R \times T \times \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)} \quad \text{Eq B. 11}$$

Où

t : est l'épaisseur de la couche adsorbée calculée avec la relation de Harkins et Jura ( voir Eq B. 9) ;

$r_K$  : est le rayon de courbure moyen formé dans les mésopores, rayon de Kelvin;

$P/P_0$  : la pression relative en équilibre avec un rayon de courbure moyen;

$\gamma$  : est la tension superficielle de l'adsorbat sous forme liquide ( $8,85 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ );

$V_M$  : est le volume molaire du liquide;

R : la constante de gaz universelle;

T : est la température (77,35 K).

Le diamètre de pore est défini par :

$$d = 2 \times r_K \quad \text{Eq B. 12}$$

Le BJH calcule le changement d'épaisseur du film adsorbé à partir de la diminution de la pression relative dans la branche de désorption. Chaque décrétement est considéré comme résultant de l'évacuation des plus gros pores du condensat capillaire, ainsi que la désorption d'une certaine quantité d'azote sur les parois des pores déjà ouverts d'où une réduction d'épaisseur de la couche physiquement adsorbée [419]. En partant de l'état où tous les pores sont remplis, et en analysant la i -ème diminution de volume due à la désorption, le diamètre moyen ( $d_{pi}$ ) de l'ouverture de pore équivalente dans l'étape de désorption considérée peut être calculé (équation de Kelvin + épaisseur de la couche adsorbée) ainsi que son volume ( $v_{pi}$ ) et sa surface ( $S_{pi}$ ) peuvent être déterminés (pour un cylindre ouvert double face,  $S_{pi} = v_{pi} / (4d_{pi})$ ).

Cette théorie donne une équation particulière corrélant le volume et le rayon des pores, qui est résolue par itération numérique [416].

Les calculs sont longs et complexes mais ils sont maintenant réalisés de façon automatique par voie informatique à partir des données directement saisies lors des mesures.

## B.5 Nombre d'iode

L'indice d'iode (ASTM D4607-14) est la quantité d'iode adsorbée (mg) par 1,0 g de carbone.

Trois doses de carbone pesées ont été transférées dans trois fioles Erlenmeyer, et à chaque fiole,

10 ml d'une solution de HCl à 5 %m ont été ajoutés. Le mélange a été porté à ébullition pendant 1,0 min pour éliminer toute trace de soufre, puis refroidi à température ambiante.

Ensuite, 50 ml d'une solution d'iode 0,1 N ont été ajoutés à chaque ballon. Les flacons ont été immédiatement bouchés, agités vigoureusement pendant 30 s et immédiatement filtrés. Une portion aliquote de 25 ml de chaque filtrat a été directement titrée avec une solution de thiosulfate de sodium 0,1 N normalisée ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle. Le point final a été déterminé en ajoutant 2 ml d'amidon jusqu'à ce que la solution devienne incolore. L'expérience de titrage a été menée en double et les valeurs moyennes ont été prises en compte. On s'est assuré que les normalités de filtrat (C) déterminées à partir de l'équation (Eq B. 13) ne se situaient pas dans l'intervalle de 0,08 à 0,04 N. La quantité d'iode adsorbée par gramme de carbone (X/M ; mg/g) a été calculée à l'aide de l'équation (Eq B.14). L'indice d'iode est la valeur de X/M à la concentration résiduelle en iode (C) de 0,02 N [420].

$$C = \frac{N1S}{F} \quad \text{Eq B. 13}$$

$$\frac{X}{M} = \frac{A - DF \cdot B \cdot S}{M} \quad \text{Eq B. 14}$$

Où N1 est la normalité du thiosulfate de sodium (N) ; F est la quantité de filtrat (ml) ; et S la quantité de thiosulfate de sodium (ml). De plus, nous avons  $A = 0,1 * 12693,0$ ;  $B = N1 * 126,93$ ; et  $DF = (I+H) / F$ , où DF désigne le facteur de dilution, I représente la quantité d'iode (ml) et H est la quantité de HCl à 5 % utilisée (ml).

## B.6 Nombre de bleu de méthylène (BM)

Le nombre de BM est défini comme la quantité (mg) de MB adsorbée par 1,0 g de carbone et la méthode de Barton (1987) a été utilisée pour la déterminer. Environ 0,1 g des échantillons de carbone ont été ajoutés à des erlenmeyers contenant 25 ml à une concentration en BM de 1000 mg/L. Les flacons ont été recouverts d'un para film et agités à l'aide d'un incubateur à agitation orbitale à 150 tr/min à 24 °C pendant 24 h. La concentration en MB a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre JENWAY6300 UV-Vis (voir Figure B. 3) à une longueur d'onde maximale de 665 nm [420]. La quantité de BM adsorbée à l'équilibre.  $q_e$  (mg/g), est représenté par l'équation ci-dessous :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq B. 15}$$



Où  $C_0$  est la concentration initiale en bromure de méthyle (mg/l).  $C_e$  : est la concentration à l'équilibre de MB (mg/l),  $m$  (g) est la masse de l'adsorbant et  $V$  (l) est le volume de la solution. Tous les produits chimiques utilisés étaient de qualité analytique et l'eau distillée désionisée était utilisée dans toutes les expériences.



Figure B. 3 : Spectrophotomètre

La courbe d'étalonnage du spectrophotomètre est représentée par la Figure B. 4.

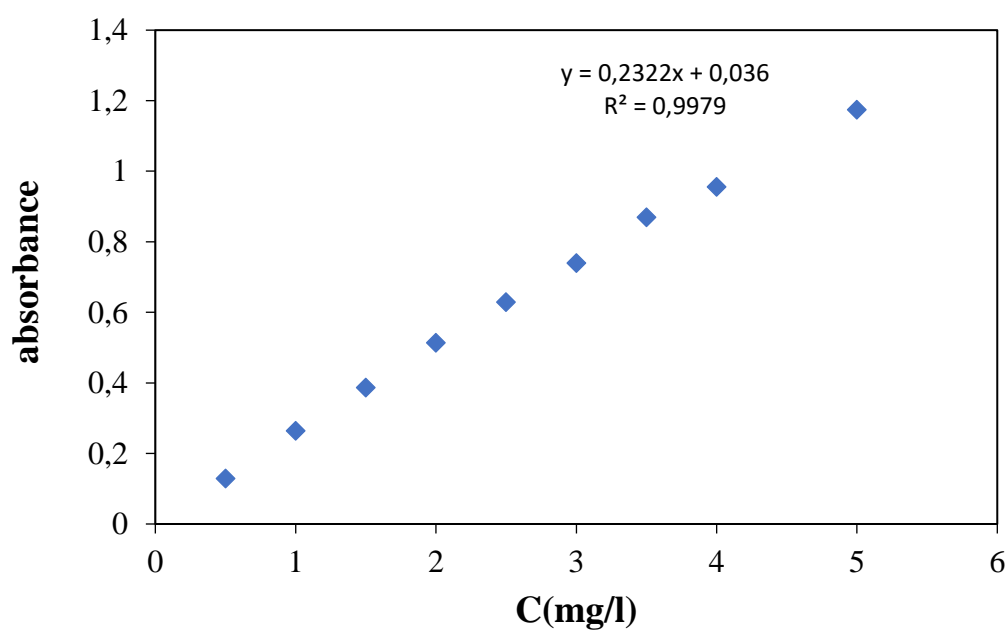


Figure B. 4 : Courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène.

## B.7 Montage de l'adsorption de thiophène

Le CA-MC (optimisé par la MSR) est séché dans une étuve à 105 °C pendant 2 heures avant d'être utilisé. Une méthode isotherme commune a été appliquée. Une masse de 1 g de CA-MC a été suspendue dans des réacteurs discontinu identiques de 2 litres, en verre, de forme cylindrique avec un raccord en verre rodé muni d'un septum (pour l'injection et le prélèvement) ainsi que d'un bouchon en verre rodé muni d'un crochet à sa base pour suspendre la nacelle porte-échantillon (voir figure B. 5). Différentes quantités de thiophène liquide ont été ajoutées et volatilisées. La concentration initiale du thiophène a été maintenue inférieure à la pression de vapeur saturante pour éviter sa condensation dans les réacteurs. Les volumes injectés varient entre 20 et 300  $\mu\text{l}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 500 min. Une fois l'équilibre atteint, la concentration restante de polluant a été mesurée par chromatographie en phase gazeuse (GC) (Chromatographie Perkin Elmer Clarus 500) équipée d'un détecteur photométrique à flamme (FID). Pour étudier la cinétique d'adsorption par le CA-MC, 100 ppm de thiophène ont été injectés dans le réacteur et ont été contrôlés jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

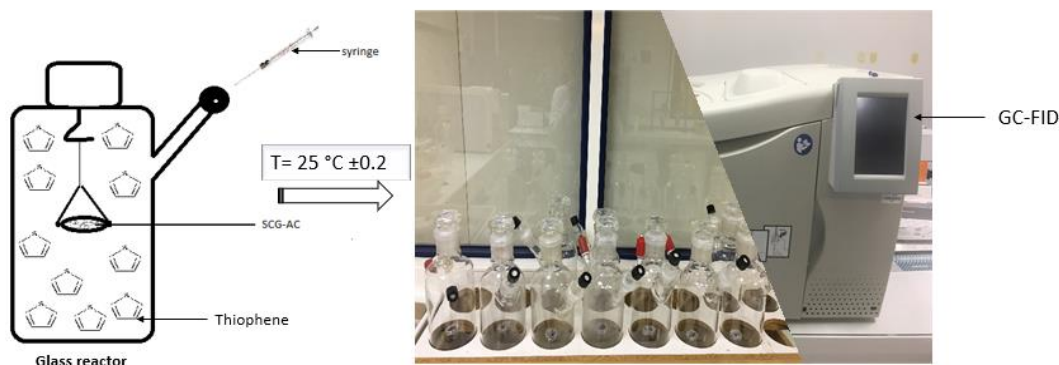


Figure B. 5: Montage expérimental d'adsorption du thiophène en phase gazeuse.

# Annexe C: Essais de désulfuration

## C.1 Analyse Micro-GC

La micro-GC est une technique séparative. Elle est dédiée à l'analyse de gaz et des vapeurs. Elle est équipée d'une mini-pompe interne qui prélève uniquement la quantité de gaz nécessaire pour son analyse. Comme l'injecteur injecte très peu de gaz, les colonnes sont courtes, les durées d'analyse sont en moyenne de 3 minutes. Le gaz vecteur nécessaire pour le fonctionnement de la micro-GC est l'hélium.

L'étalonnage consiste à déterminer la réponse d'un constituant à différentes concentrations connues afin de tracer une droite qui relie la réponse à la grandeur mesurée. Il permet ainsi de connaître la concentration inconnue d'un gaz à partir de l'air de son pic chromatographique. Dans notre cas on a travaillé dans une gamme de concentrations allant de 1000 à 14000 ppm pour le thiophène, 1000 à 60000 ppm pour le toluène et de 1000 à 40000 ppm pour le limonène. L'étalonnage de divers composés du mélange synthétique utilisé dans cette étude est représenté par la figure C. 1.

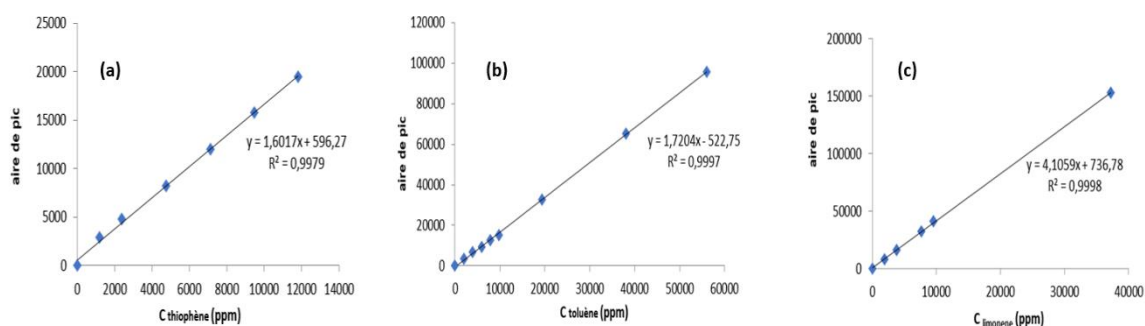


Figure C. 1 : Courbe d'étalonnage de (a) thiophène ; (b) toluène et (c) limonène

## C.2 Connexion CO<sub>2</sub> pour les essais de régénération

Afin de réaliser les essais de régénération sous une atmosphère oxydante une bouteille de CO<sub>2</sub> a été reliée au circuit du cracker muni d'un débitmètre de capacité allant de 0 à 2,5 Nm<sup>3</sup>/h. La connexion du flux de CO<sub>2</sub> est illustrée par la figure C. 2.

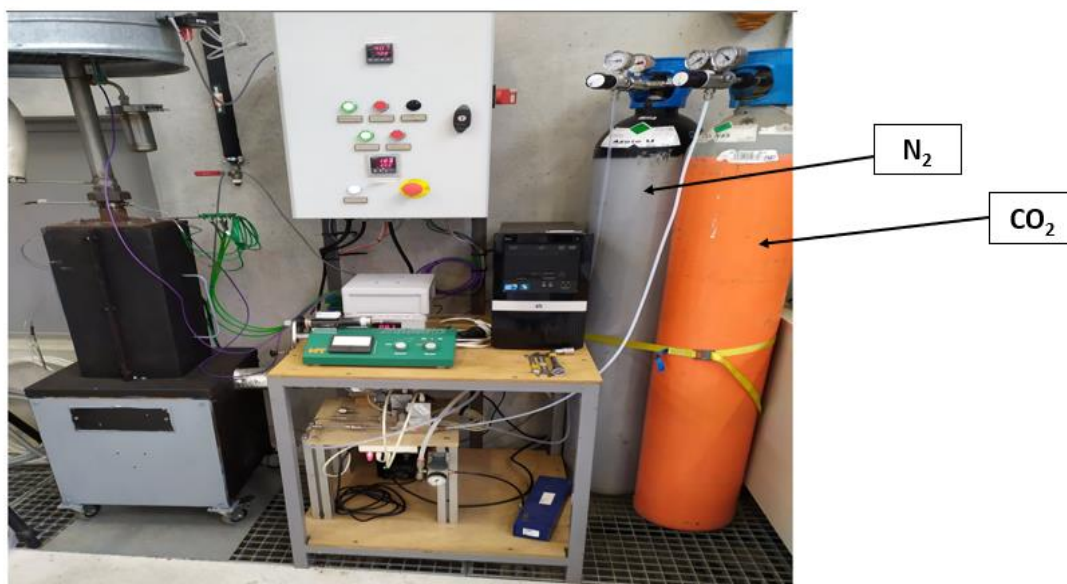


Figure C. 2 : Mise en place de la connexion CO<sub>2</sub> pour les essais de régénération

### C.3 Analyse GC-MS

L'appareil d'analyse utilisé pour analyser le craquage de limonène est un chromatographe en phase gazeuse (GC) de type Perkin Elmer Clarus 680 couplé avec un spectromètre de masse (MS) type Perkin Elmer Clarus 600S et équipé d'un détecteur FID (voir figure C. 3). Les molécules constituant l'échantillon ont été séparées le long d'une colonne type SBLTM-5ms Capillary Column, de 30 m de longueur, de 0,25 mm de diamètre intérieur et de 0,25  $\mu$ m d'épaisseur du film. La température du four GC a été initialement réglée à 50 °C pendant 2 min, puis montée à 280 °C en deux étapes : 2 °C/min jusqu'à 110 °C, puis 100 °C/min à 280 °C pendant 10 min. La température de l'injecteur est à 200 °C et le mode divisé est sans division. 10  $\mu$ l de l'échantillon gazeux a été injecté dans chaque essai. Le débit du gaz porteur (hélium) pour la colonne était de 1,0 ml/ min. Après 4 min de délai de solvant, l'échantillon a été directement introduit dans la source d'ions du détecteur de masse fonctionnant en mode d'ionisation par impact d'électrons et balayé sur une plage m/z de 30 à 400 [421].



Figure C. 3 : Analyseur GC-MS

**Titre : Valorisation énergétique et environnementale des déchets de pneus usagés : amélioration des produits liquides de pyrolyse par catalyse.**

**Mots clés :** Pneus usagés, biochars, adsorption, désulfuration, craquage, régénération

**Résumé :** Au cours des dernières décennies, le traitement des pneus usagés par pyrolyse a été largement étudié en raison de ses avantages environnementaux. La pyrolyse est considérée comme étant l'une des techniques alternatives les plus prometteuses pour la valorisation de ce déchet. L'huile issue de la pyrolyse de pneus usagés peut être utilisée comme carburant pour les chaudières, les générateurs et les moteurs lourds en raison de sa valeur énergétique élevée. Cependant, en raison de la présence de soufre, d'azote et d'hydrocarbures lourds, celle-ci nécessite une amélioration catalytique supplémentaire. Dans le cadre d'une démarche innovante, le but de ce travail est d'étudier le traitement ex-situ (par adsorption et craquage) à haute température des polluants issus de la pyrolyse de pneus usagés en utilisant des biochars issus de la pyrolyse de biomasses abondantes. Les polluants visés par ce traitement sont : les composés soufrés (thiophène) et les goudrons (toluène).

L'élimination du thiophène est importante dans le contexte de la désulfuration des carburants issus de la pyrolyse des pneus usagés. Cette molécule peut également servir comme modèle pour d'autres espèces soufrées telles que CS<sub>2</sub>, COS ou les mercaptans.

D'autre part, comme les goudrons peuvent se condenser à haute température (à partir de 400 °C) entraînant le colmatage et l'encrassement du matériel, le craquage catalytique de ces polluants semble être une solution intéressante, en permettant de récupérer l'énergie contenue dans les goudrons en les transformant en molécules de gaz plus légers et en augmentant ainsi le rendement en gaz pyrolytique. Les performances épuratoires des biochars ont été comparées à celles de charbon actif commercial. La régénération du meilleur matériau de désulfuration a été également étudiée.

**Title : Energy and environmental recovery of used tire waste: improvement of liquid catalytic pyrolysis products.**

**Keywords :** Used tires, biochars, adsorption, desulfurization, cracking, regeneration.

**Abstract :** Over the past decades, the pyrolysis treatment of used tires has been widely studied due to its environmental benefits. Pyrolysis is considered to be one of the most promising alternative techniques for the recovery of this waste. Oil derived from the pyrolysis of used tires can be used as fuel for boilers, generators, and heavy engines due to its high energy value. However, due to the presence of sulfur, nitrogen, and heavy hydrocarbons, this requires further catalytic improvement. As part of an innovative approach, the aim of this work is to study the ex-situ treatment (by adsorption and cracking), at a high temperature, of pollutants resulting from the pyrolysis of waste tires using biochars resulting from the pyrolysis of abundant biomass. The pollutants targeted by this treatment are sulfur compounds (thiophene) and tars (toluene).

The removal of thiophene is important in the context of the desulfurization of fuels derived from the pyrolysis of used tires. This molecule can also serve as a model for other sulfur species such as CS<sub>2</sub>, COS, or the mercaptans.

On the other hand, as the tars can condense at high temperature (from 400 °C) leading to the clogging and fouling of the material, the catalytic cracking of these pollutants seems to be an interesting solution, making it possible to recover the energy contained in the tars by transforming them into lighter gas molecules and thus increasing the yield of pyrolytic gas. The purification performances of biochars were compared to that of commercial activated carbon. The regeneration of the best desulfurization material was also investigated.