



HAL
open science

Valorisation énergétique de la biomasse par gazéification : conversion du goudron par des biochars issus de résidu de biomasse en lit fixe

Mohamed Rachid Benhalilou

► **To cite this version:**

Mohamed Rachid Benhalilou. Valorisation énergétique de la biomasse par gazéification : conversion du goudron par des biochars issus de résidu de biomasse en lit fixe. Thermique [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2022. Français. NNT : 2022IMTA0325 . tel-04148056

HAL Id: tel-04148056

<https://theses.hal.science/tel-04148056v1>

Submitted on 2 Jul 2023

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 : *Energétique, Thermique, Combustion*

Par

Mohamed Rachid BENHALILOU

Valorisation énergétique de la biomasse par gazéification

Conversion du goudron par des biochars issus de résidu de biomasse en lit fixe
Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 28/11/2022

Unité de recherche : **GEPEA (UMR CNRS 6144)**

Thèse N° : **2022IMTA0325**

Rapporteurs avant soutenance :

Noureddine Nasrallah Professeur Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (Algérie)
Tudor Prisecaru Professeur Université Politehnica de Bucarest (Roumanie)

Composition du Jury :

Président :	Tudor Prisecaru	Professeur Université Politehnica de Bucarest (Roumanie)
Examineurs :	Noureddine Nasrallah	Professeur Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (Algérie)
	Mylène Marin Gallego	Maitre de Conférences INP-ENSIACET de Toulouse (France)
	Maria Paraschiv	Maitre de Conférences Université Politehnica de Bucarest (Roumanie)

Directeur de thèse :	Mohand Tazerout	Professeur IMT Atlantique Nantes (France)
Co-encadrant de thèse :	Jean-François Largeau	Enseignant chercheur à l'Icam de Nantes (France)

Invité(s)

Prénom Nom	Chafik Belrghit	Maitre de Conférences Université de Tébessa (Algérie)
------------	-----------------	---

Remerciements

Cette thèse a été réalisée avec l'aide de plusieurs personnes, à qui je souhaiterais témoigner toute ma reconnaissance et ma gratitude.

Mes profonds remerciements s'adressent en priorité au Pr Mohand TAZEROUT, Directeur et encadrant pour sa disponibilité et sa patience, qui ont contribués à alimenter ma réflexion. Je le remercie également, pour la confiance accordée et la pertinence témoignée, ces dernières ont été déterminants dans la réalisation de ma thèse.

J'adresse mes remerciements également, au Dr Jean-François LARGEAU, co-encadrant, qui m'a permis d'être plus autonome tout au long de ce travail de recherche. Sa relecture méticuleuse sur l'ensemble de mes travaux m'a permis sans aucun doute de préciser la substance de ma thèse. Sa bienveillance, son soutien et sa bonne humeur m'ont permis d'être plus apaisé et serin.

Mes remerciements les plus sincères destinés aux Dr Chafik BELGHIT, Dr Mylène Marin GALLEGRO et Dr Mahfoud TAHLAITI à qui je tiens à exprimer ma sincère gratitude pour les conseils qu'ils m'ont prodigués et leur soutien.

Par cette occasion, je tiens à remercier Mohamed que je considère comme mon frère pour sa contribution qui a été plus que bénéfique à plus d'un titre.

Je tiens également, à remercier Ali pour la plus-value qu'il a pu apporter dans ce cadre.

J'adresse mes vifs remerciements aussi, à tout le personnel de l'équipe technique de la DSEE en particulier, pour les efforts déployés à chaque fois que nécessaire pour procéder aux réparations des moyens mis en place et leur disponibilité continue dans le cadre de mes recherches. Ainsi que le personnel de l'Icam qui m'ont accueillis et encouragés au sien de leur laboratoire.

J'aimerais adresser mes remerciements aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je remercie tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribuées à la réussite de ce travail, et qui n'ont pas pu être cités ici.

Je tiens à remercier également, ma famille, mes amis, pour leur soutien et aides au cours des moments les plus difficiles et particulièrement, la période de la pandémie.

Productions scientifiques

Article

1. Mohamed Rachid Benhalilou¹, Mohamed Ouerhani, Jean-François Largeau et Mohand Tazerout, «Experimental and CFD investigation of thermo-catalytic conversion of toluene as tar model in a fixed bed of date stone and spent coffee ground chars», Biomass Conversion and Biorefinery Journal, <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03425-w>

Conférence

1. Mohamed Rachid Benhalilou¹, Mohamed Ouerhani¹, Jean-François Largeau et Mohand Tazerout, « Comparison of numerical modeling by CFD and experimental tests of a date stones char fixed bed », International Congress of Applied Chemistry and Environment, ICACE-3, 27-29 may 2022, Djerba, Tunisie

Tables des matières

Liste des Figures	i
Liste des Tableaux	vi
Nomenclature	viii
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Revue bibliographique	4
1 Introduction	5
2 Généralités sur les procédés thermochimiques.....	5
3 Problématique des goudrons.....	9
4 Procédés de traitement des goudrons.....	12
5 Epuration des goudrons à l'aide de biochars	25
6 Biomasses étudiées pour la production de biochar.....	29
7 Conclusion.....	33
Chapitre 2 : Etude expérimentale de la conversion du toluène.....	34
1 Introduction	35
2 Goudron étudié	36
3 Obtention des biochars	37
4 Médias de comparaison	40
5 Caractérisation des médias étudiés	41
6 Réacteur de traitement	49
7 Protocole opératoire.....	51
8 Etude de la conversion du toluène.....	53

9	Conclusion	68
Chapitre 3 : Modélisation et étude numérique de la conversion du toluène dans un réacteur à lit fixe		
1	Introduction	70
2	Modélisation des lits fixes par CFD	71
3	Outils numériques employés	72
4	Application au réacteur de craquage	73
5	Résultats et discussion	91
6	Conclusion	108
Chapitre 4 : Etude de l'activation du biochar $C_{café}$		
1	Introduction	110
2	Méthodes d'activation des chars	110
3	Méthodologie et matériels employés	114
4	Impact des conditions opératoires sur l'activation expérimentale.....	121
5	Modèle de régression.....	127
6	Activation in-situ	133
7	Conclusions	136
Conclusion générale et perspectives		137
Références.....		140

Liste des Figures

Figure 1. 1 : Schéma d'un réacteur pyrolytique.....	6
Figure 1. 2 : Principe de la pyrogazéification [45]	8
Figure 1. 3 : Schéma de formation et de maturation des goudrons [17].....	10
Figure 1. 4 : Distribution des pores sur un particule de charbon (adsorbant) [67]	14
Figure 1. 5 : Variation de l'énergie au cours de la réaction chimique, barrière énergétique et enthalpie de réaction [46].....	19
Figure 1. 6 : Energie potentielle d'activation avec et sans catalyseur [47].....	19
Figure 2. 1 : Machine de granulation	38
Figure 2. 2 : Granulés de marc de café secs.....	38
Figure 2. 3 : Dispositif représentant un réacteur de pyrolyse (pyrolyseur) :(1) Extracteur d'air, (2) Condenseur d'huile, (3) Coque isolante, (4) Réacteur de pyrolyse, (5) Machine à froid, (6) Contenant des huiles pyrolytique, (7) Condenseur, (8) Contenant de réacteur (9) Résistance, (10) Thermocouple, (11) Entrée de diazote, (12) Capteur de pression	39
Figure 2. 4 : Billes en acier inoxydable	40
Figure 2. 5 : Charbon actif commercial	41
Figure 2. 6 : Distribution des minéraux dans les biochars de marc de café $C_{\text{café}}$, de noyaux de dattes C_{dattes} et charbon actif commercial CAC [48]	46
Figure 2. 7 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K de $C_{\text{café}}$ (a), C_{dattes} (b) CAC (c) [48]	47
Figure 2. 8 : Réacteur de conversion installé au laboratoire DSEE de l'IMT Atlantique	49
Figure 2. 9 : Schéma général du réacteur de craquage	50
Figure 2. 10 : Représentation du banc d'essai, (1) Réacteur de conversion, (2) Pousse-seringue électrique, (3) Bouteille de diazote, (4) Extracteur d'air, (5) Centrale d'acquisition, (6) FID, (7) Micro-GC	51
Figure 2. 11 : Comparaison entre un essai à vide et un essai avec BAI à $t_s = 0,6$ s et $T = 500$ °C. 54	
Figure 2. 12 : Courbe de conversion du toluène représentant le temps d'établissement	55

Figure 2. 13 : Essais de conversion thermique avec le média BAI à $t_s=0,6$ s	et	
T= (500, 600, 700, 800 °C).....		56
Figure 2. 14 : Essais de conversion thermique avec le média BAI à $t_s=1,2$ s	et	
T= (500, 600, 700, 800 °C).....		56
Figure 2. 15 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à T=500 °C et $t_s=0,6$ s.....		58
Figure 2. 16 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à T=500 °C et $t_s=1,2$ s.....		58
Figure 2. 17 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à T=600 °C et $t_s=0,6$ s.....		59
Figure 2. 18 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à T=600 °C et $t_s=1,2$ s.....		60
Figure 2. 19 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à T=700 °C et $t_s=0,6$ s.....		61
Figure 2. 20 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à T=700 °C et $t_s=1,2$ s.....		61
Figure 2. 21 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à T=800 °C et $t_s=0,6$ s.....		62
Figure 2. 22 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à T=800 °C et $t_s=1,2$ s.....		63
Figure 2. 23 : Evolution du taux de conversion de toluène en fonction de température pour les différents matériaux à $t_s=0.6$ s		64
Figure 2. 24 : Evolution du taux de conversion de toluène en fonction de température pour les différents matériaux à $t_s=1.2$ s		64
Figure 3. 1 : Cas étudié (a) : réacteur de craquage a lit fixe, (b) : partie modélisée		74
Figure 3. 2 : (a) Géométrie repésentant le réacteur expérimental ; (b) et (c) conception de la géométrie par CAO avec l’outil ANSYS Design Modeler divisée en trois domaines : 1) zone d'entrée 2) zone poreuse 3) zone de sortie.....		75
Figure 3. 3 : Caractérisation géométrique d'une particule solide dans un milieu poreux		83

Figure 3. 4 : les différentes parties détaillées du maillage : (a) Maillage multizone, (b) Maillage d'entrée et dimensionnement des arrêtes.....	86
Figure 3. 5 : indépendance du maillage	87
Figure 3. 6 : Comparaison entre le cas test et la conversion du toluène par CFD dans des conditions stables en fonction de la température (débit d'azote de $0,7 \text{ lmin}^{-1}$, concentration de toluène à l'entrée de 2500 ppm).....	90
Figure 3. 7 : Comparaisons entre les résultats expérimentaux et CFD, du taux de conversion du toluène en fonction de la température, sur un lit fixe de CAC, et à $t_s=0,6 \text{ s}$	92
Figure 3. 8 : Comparaisons entre les résultats expérimentaux et CFD, du taux de conversion du toluène en fonction de la température, sur un lit fixe de CAC, et à $t_s=1,2 \text{ s}$	92
Figure 3. 9 : Comparaisons entre les résultats expérimentaux et CFD, du taux de conversion du toluène en fonction de la température, sur un lit fixe pour les différents médias ($C_{\text{café}}$, C_{dattes} et BAI) et à $t_s=0,6 \text{ s}$	93
Figure 3. 10 : Comparaisons entre les résultats expérimentaux et CFD, du taux de conversion du toluène en fonction de la température, sur un lit fixe pour les différents media ($C_{\text{café}}$, C_{dattes} et BAI) et à $t_s=1,2 \text{ s}$	93
Figure 3. 11 : Ecart relatif évaluée entre les résultats du modèle numérique et les résultats expérimentaux pour la conversion du toluène dans les différents lits (CAC, $C_{\text{café}}$, C_{dattes} et BAI) à 500, 600, 700 et 800 ° C pour les deux temps de séjours 0.6 et 1.2 s.....	94
Figure 3. 12 : Conversion du toluène en fonction de la température du lit et du temps de séjour sur un lit fixe de $C_{\text{café}}$	95
Figure 3. 13 : Conversion du toluène en fonction de la température du lit et du temps de séjour sur un lit fixe de C_{dattes}	96
Figure 3. 14 : Hauteur du lit correspondant à la conversion complète du toluène en fonction des conditions de fonctionnement pour $C_{\text{café}}$ et C_{dattes} , pour des temps de séjours ($t_s=0,6, 1,2$ et $1,5 \text{ s}$) et pour des températures ($T= 800,900$ et 1000 °C).....	98
Figure 3. 15 : Evolution de la concentration en toluène en fonction de la hauteur du lit pour le $C_{\text{café}}$	100
Figure 3. 16 : Evolution de la concentration en toluène en fonction de la hauteur du lit pour le C_{dattes}	101

Figure 3. 17 : Evolution des espèces chimiques dans lit fixe pour le C_{dattes} à $t_s = 0,6$ s et : (a) $T = 700$ °C, (b) $T = 800$ °C, (c) $T = 900$ °C, (d) $T = 1000$ °C.....	103
Figure 3. 18 : Evolution des espèces chimiques dans lit fixe pour le C_{dattes} à $t_s = 1,2$ s et : (a) $T = 700$ °C, (b) $T = 800$ °C, (c) $T = 900$ °C, (d) $T = 1000$ °C.....	104
Figure 3. 19 : Evolution des espèces chimiques dans lit fixe pour le $C_{café}$ à $t_s = 0,6$ s et : (a) $T = 700$ °C, (b) $T = 800$ °C, (c) $T = 900$ °C, (d) $T = 1000$ °C.....	106
Figure 3. 20 : Evolution des espèces chimiques dans lit fixe pour le $C_{café}$ à $t_s = 1,2$ s et : (a) $T = 700$ °C, (b) $T = 800$ °C, (c) $T = 900$ °C, (d) $T = 1000$ °C.....	107
Figure 4. 1 : Schéma représentant la distribution des points dans le cube pour la méthode CCD	116
Figure 4. 2 : Four tri-tubulaire Thermolyne 79500.....	119
Figure 4. 3 : Réacteur à four tubulaire horizontal.....	120
Figure 4. 4 : Effet du débit du gaz d'activation (CO_2) sur le taux de burn-off et la surface spécifique S_{BET}	122
Figure 4. 5 : Evolution de la S_{BET} et du burn-off selon la température.....	122
Figure 4. 6 : Impact de la température d'activation sur la structure des pores du $C_{café-AC}$	123
Figure 4. 7 : Impact de la température sur le volume des pores du $C_{café-AC}$ préparé à 700, 800 et 850°C.....	123
Figure 4. 8 : Impact de la température d'activation sur répartitions des pores du $C_{café-AC}$	124
Figure 4. 9 : Comportements des isothermes d'adsorption de $C_{café-AC}$ préparés à 700, 800 et 850 °C.....	125
Figure 4. 10 : Impact du temps d'activation sur la structure des pores du $C_{café-AC}$ préparé à 700 et 825 °C	126
Figure 4. 11 : Impact du temps d'activation sur la structure des pores du $C_{café-AC}$ préparé à 825 °C	126
Figure 4. 12 : Impact du temps d'activation sur le volume des pores du $C_{café-AC}$ préparé à 825 °C	127
Figure 4. 13 : Réacteur à lit horizontal contenu dans le craqueur.....	134
Figure 4. 14 : Différents comportements de la structure des pores du $C_{café-AC}$ à différentes positions du lit.....	135

Figure 4. 15 : Impact des surfaces traites sur le volume des pores du $C_{\text{café-AC}}$ à différentes positions
du lit 136

Liste des Tableaux

Tableau 1. 1 : Réactions de gazéification [48].....	9
Tableau 1. 2 : Goudrons formés lors de la pyrogazéification (réactions secondaires) [17].....	10
Tableau 1. 3 : Données cinétiques de conversion thermique du naphtalène, du toluène et du benzène à 160 kPa et 1100 °C [14].....	20
Tableau 1. 4 : Composition élémentaire de l’olivine [16].	22
Tableau 1. 5 : Avantages et inconvénients de divers catalyseurs pour l’élimination du goudron [15].	25
Tableau 1. 6 : Caractérisation physico-chimique de la biomasse [48].	31
Tableau 1. 7 : Composition minérale moyenne des résidus des différentes biomasses (% m) [48]	32
Tableau 2. 1 Synthèse bibliographique des modèles de goudrons utilisés	36
Tableau 2. 2 : Analyses élémentaires, pH, humidités des biomasses des biochars et de charbon actif commercial [48].....	44
Tableau 2. 3 : Composition minérale de différents matériaux testés [48]	45
Tableau 2. 4 : Propriétés texturales mesurées par adsorption/désorption d'azote à 77 K [48]	46
Tableau 2. 5 : Résultats de la titration de Boehm de divers matériaux [48]	48
Tableau 2. 6 : Tableau récapitulatif des essais effectués	52
Tableau 2. 7 : Conditions opératoires	53
Tableau 2. 8 : Taux de toluène en régime établi avec les incertitudes à $t_s = 0,6$ et $1,2$ s.....	65
Tableau 3. 1 : Dimensions de la géométrie du modèle (cylindre)	75
Tableau 3. 2 : Conditions aux limites appliquées au modèle numérique.....	75
Tableau 3. 3 : les différents nombres de Reynolds obtenus en fonction du temps de séjour	77
Tableau 3. 4 : Mécanisme de réaction utilisé pour modéliser la décomposition du toluène , coefficients de vitesse sous la forme $k = AT^b \exp(-E_a / RT)$ [195], [196]	83
Tableau 3. 5 : Calcul de la Porosité selon la méthode du modèle de Rou et Yu [145].....	85
Tableau 3. 6 : Paramètres physiques pour la présentation des différents médias par Fluent.....	85

Tableau 3. 7 : Caractéristiques et paramètres employés pour le maillage	86
Tableau 3. 8 : Paramètres de fonctionnement de la validation du cas de test [109], [197], [198]	88
Tableau 3. 9 : Effet de la température sur les conversions fractionnées et les constantes de vitesse de premier ordre pour la décomposition du toluène en utilisant un catalyseur à base de biochar d'écorce de pin (2500 ppm en entrée) [109].....	89
Tableau 3. 10 : Paramètres de fonctionnement employés lors des essais numérique de conversion du toluène (en gras les essais réalisés sans jumeaux expérimental)	91
Tableau 3. 11 : Taux de conversion du toluène pour le $C_{\text{café}}$ et le C_{dattes} pour toutes les configurations testées.....	97
Tableau 3. 12 : Comparaison du taux de conversion des goudrons avec la littérature	99
Tableau 3. 13 : Espèce dominante (molécules d'intérêt +radicaux) après craquage du toluène en lit fixe pour les C_{dattes} a $t_s=0,6$ et $1,2$ s	105
Tableau 3. 14 : Espèce dominante (molécules d'intérêt +radicaux) après craquage du toluène en lit fixe pour les $C_{\text{café}}$ a $t_s=0,6$ et $1,2$ s.....	107
Tableau 4. 1 : Mécanisme réactionnel pour une activation chimique au KOH	111
Tableau 4. 2 : Activation physique due à la gazéification partielle des solides carbonés en présence d'activateurs gazeux	113
Tableau 4. 3 : choix des intervalles de paramètres CCD pour cette conception expérimentale .	116
Tableau 4. 4 : Plan d'expérience.....	118
Tableau 4. 5 : Paramètres de la réaction d'activation et du burn-off à travers les creusets.....	120
Tableau 4. 6 : Résultats issus plan expérimental	128
Tableau 4. 7 : Analyse ANOVA pour le modèle linéaire de surface de réponse pour le % de Burn-off.....	130
Tableau 4. 8 : Analyse ANOVA pour le modèle quadratique de surface de réponse pour la surface spécifique (S_{BET})	131
Tableau 4. 9 : Analyse ANOVA pour le modèle quadratique de surface de réponse pour le volume total des pores (V_T)	132
Tableau 4. 10 : Optimisation du $C_{\text{café-AC}}$ par RSM - CCD.....	133
Tableau 4. 11 : Paramètres de la réaction d'activation et de la surface spécifique S_{BET} à travers les creusets.....	135

Nomenclature

Al₂O₃ : Oxyde d'Aluminium	C_{dattes} : Biochar de noyaux de dattes
ANOVA : Analyse de variance	C_{dattes-AC} : Biochar de noyaux de dattes actif
ATG : Analyseur thermographique	CeO₂ : Cerium dioxide
BAI : Billes en acier inoxydable	CFD : Computational Fluid Dynamics
BET : Brunauer-Emmett-Teller	-CH₂- : Méthylène
BTX : Benzène, toluène, xylène	CH₃ : Méthyle
C₁₀H₈ : Naphtalène	CoO : Oxyde de cobalt
C₂H₄ : Ethylene	COV : Composés organiques volatils
C₂H₆ : Ethane	Cr₂O₃ : Dichromate
C₃H₈ : Propane	CuO : Oxyde de cuivre
C₆H₅ : Phényle	DOE : Design of experiment (plan experience)
C₆H₆O : Phénols	DTG : Thermogramme
C₇H₅ : Phenylmethyldiyne	ECN : Energy Research Center of The Netherlands
C₇H₆ : Dehydrotoluene	EDX : Analyse par dispersion des rayons X
C₇H₇ : Benzyl	EHEIM AKTIV : marque du charbon actif commercial
C₇H₈ : Toluène	ESP : Précipitateurs électrostatiques
C₇H₈O : Crésols	FAO : Organisation des Nation unies pour l'alimentation et l'agriculture
C₉H₈ : Indène	Fe₂O₃ : Oxyde de fer (II)
CA : Charbon actif	FeOOH : Oxyde de fer (III)
CAC : Charbon actif commercial	FID : Détecteur à ionisation de flamme
CaCO₃ : Carbonate de calcium	H₂S : Sulfure d'hydrogène
CaO : Oxyde de Calcium	H₂SO₄ : Acide sulfurique
C_{café} : (bio)chars de marc de café	H₃PO₄ : Acide phosphorique
C_{café-AC} : (bio)chars de marc de café activés	HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques
CCD : Central compost design (Plan composite centré)	

HCl : Chlorure d'hydrogène
HCN : Cyanure d'hydrogène
K₂CO₃ : Carbonate de potassium
MC : Marc de café
MgCO₃ : Carbonate de magnésium
MgO : Oxyde de magnésium
Micro-GC : Chromatographe en phase gazeuse analyseur de gaz
Mn₂O₃ : Oxyde de manganese
Mo : Molybdène
MoO₃ : Trioxyde de molybdène
NaCl : Chlorure de sodium
NaOH : Hydroxyde de sodium
ND : Noyaux de dattes
NH₃ : Ammoniac
NiO : Oxyde de nickel (II)
NLDFT : Nonlocal density functional theory
NO : Monoxyde d'azote
-O-CH₃ : Groupes méthoxyles

PCS : pouvoir calorifique supérieur
pH : Potentiel d'hydrogène
RME : Rape Methyl Ester
RSM : Méthodologie de la surface de réponse (Response surface methodology)
Ru : Ruthenium
SBET : Surfaces spécifiques
SiO₂ : Dioxyde de silicium
SiO₄ : Silicate
SNG : gaz de synthèse
SO₂ : Dioxyde de soufre
Tc1, Tc2, Tc3, Tc4, Tc5 : Thermocouple
TiO₂ : Titanium dioxide
t-plot : méthode t
V₂O₅ : Vanadium pentoxide
V_T : Volume total des pores
ZnCl₂ : Chlorure de zinc
ZrO₂ : Dioxyde de zirconium

Introduction générale

Contexte Energétique et environnemental

Dans une situation de pénurie des ressources énergétiques fossiles (gaz, pétrole et charbon) et d'un réchauffement climatique inquiétant dû, en grande partie, aux émissions de CO₂ liées à l'utilisation de ces ressources, l'Union Européenne s'est fixée l'objectif de réduire ses émissions d'au moins 55 % d'ici 2030.

Depuis le traité de Kyoto en décembre 1997 [1], les considérations environnementales liées à la production d'énergie sont de plus en plus prises en compte mais la situation actuelle reste préoccupante. En effet, les énergies fossiles représentent à elles seules 81% de la production d'énergie dans le monde, entraînant de graves conséquences environnementales dues aux émissions de CO₂.

Selon les conclusions du rapport du GIEC 2022, le réchauffement global moyen terrestre actuel est de 1,1°C et le seuil d'1,5 °C pourrait être atteint dès 2040. Cette évolution des températures risque de dépasser les 2 °C que prévoient les accords de Paris pour contenir ce réchauffement d'ici la fin de ce siècle [2]. L'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), dans son scénario Energie-Climat 2035-2050, souhaite œuvrer à diversifier les voies de production de carburants, en préconisant le remplacement progressif des biocarburants de 1^{ère} génération par des biocarburants avancés liquides et gazeux. Des voies prometteuses sont la production des carburants liquides et gazeux par pyrolyse et pyrogazéification de résidus de biomasses [2].

Problématique

Cependant, la complexité de ces procédés générant plus d'une centaine de produits, dont des coproduits indésirables, est un frein à leur développement.

Les limitations rencontrées au déploiement de ces solutions concernent la qualité des huiles et gaz pyrolytiques produits. La teneur en composés soufrés et composés aromatiques (goudrons) de ces huiles et gaz ne répondent pas aux normes des carburants [3,4]. En effet, la viscosité élevée de ces goudrons engendre des problèmes, tels que la perte d'énergie chimique dans le gaz et la diminution de l'efficacité et le rendement énergétique global. In fine, ils encrassent et endommagent les équipements en aval [5] du procédé de production. Ainsi, les produits obtenus

nécessitent non seulement une étape d'amélioration et de traitement pour améliorer leur qualité, mais aussi de dépollution afin de répondre aux exigences des carburants commerciaux.

Une possibilité de traitement consiste à coupler le procédé thermochimique à un réacteur de conversion renfermant des médias qui constitueront un lit fixe chauffé, siège de réactions de craquage et d'adsorption. Dans ce contexte, des biochars formés à partir de résidus agricoles, abondants et économiques, peuvent constituer un support innovant pour l'adsorption et le craquage du goudron, en particulier après une activation des chars [6].

Objectifs de ce doctorat

L'objectif de ce travail est de développer des médias économiques, des biochars, issus de résidus de biomasses, donc dans une démarche d'économie circulaire pour la purification des produits issus des procédés thermochimiques. Le marc de café et les noyaux de dattes ont été retenus pour cet objectif.

Le but de ce travail de doctorat est de contribuer à l'épuration des gaz produits par procédés thermochimiques, tels que les goudrons en évaluant les performances épuratoires de différents médias biosourcés, mais également de mieux comprendre les processus de conversion des polluants traités. L'utilisation des biochars pour le craquage catalytique des goudrons issus de la pyrogazéification est une thématique de plus en plus étudiée. Pour cela, le toluène a été sélectionné comme goudron modèle. Cette molécule est majoritaire dans le panel de goudrons produits et issus de procédés de pyrolyse et pyrogazéification. Afin de positionner les résultats et notamment, l'impact des minéraux contenus ou de la porosité des médias, des billes d'acier inoxydable et un charbon actif sont également étudiés.

De plus, une modélisation numérique par CFD a été entreprise afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels dans le média étudié, mais aussi, pour permettre de compléter le plan d'expérience expérimental. Enfin, une tentative d'activation physique des chars de marc de café a été entreprise pour améliorer leur efficacité. La recherche des dépendances entre les paramètres d'activation et la qualité des biochars activés a été également étudiée via un plan d'expérience.

Plan du manuscrit

Le **premier chapitre** de cette thèse propose une revue bibliographique rappelant d'abord les principaux procédés thermochimiques par voie sèche (pyrolyse et pyrogazéification) et les problématiques associées aux co-produits générés. Puis, les techniques usitées pour traiter ces

polluants sont présentées, notamment le craquage thermo-catalytique avec des chars. Enfin, les résidus sélectionnés pour cette étude, pour produire des biochars sont décrits au travers de leurs gisement, leurs utilisations et leurs propriétés intrinsèques.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus avec les biochars générés pour la conversion du toluène. Ce chapitre présente d'abord les matériels et le protocole expérimental utilisés pour la production des biochars développés. Les caractéristiques des différents supports sont également exposées. Le réacteur de conversion puis les résultats de l'étude expérimentale sur la conversion du toluène aux travers des différents médias sont présentés. Les performances des biochars développées sont comparées à celles obtenues avec un lit de billes d'acier et un lit de charbon actif commercial.

Une approche numérique par CFD est proposée dans **le troisième chapitre**. La méthodologie utilisée est d'abord présentée et positionnée dans l'état des connaissances. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats expérimentaux. Le modèle est ensuite utilisé pour compléter le plan d'expérience et rechercher les paramètres optimaux utiles au dimensionnement d'un réacteur.

Afin d'améliorer les performances des biochars, une étude sur l'activation physique succinct des chars de marc de café a été entreprise et présentée au **chapitre 4**. D'abord, un état de l'art sur l'activation des charbons est présenté. Ensuite, un plan d'expérience est proposé pour définir les plages de paramètres affectant le processus d'activation physique du biochar. Les résultats expérimentaux sont alors présentés. Les biochars activés sont qualifiés notamment, par le burn-off et la surface spécifique mesurés. L'analyse du plan d'expérience permet de fournir les relations entre les paramètres mais également les conditions optimales pour l'activation. Enfin, une tentative d'activation physique du biochar dans le réacteur de conversion est réalisée, révélant les limites d'une activation à l'échelle « réelle ».

Chapitre 1 : Revue bibliographique

1 Introduction

La substitution des énergies fossiles par des carburants alternatifs peut s'opérer par différents réacteurs énergétiques, dont les procédés ont des éléments, des problématiques économiques et techniques propres. Dans le cadre de cette étude, l'attention sera portée sur les procédés thermochimique par voie sèche de type pyrolyse et pyrogazéification.

Ainsi, dans une première partie, Ces procédés thermochimiques seront présentés. Les produits obtenus par ces derniers sont alors détaillés ainsi que leur dépendance avec les paramètres opératoires des procédés. La seconde section de ce chapitre s'intéresse aux goudrons et aux techniques utilisées pour l'épuration de ces derniers. Une section sera dédiée plus particulièrement aux chars issus de résidus. Enfin, les résidus de biomasse sélectionnés, pour produire les biochars étudiés sont présentés à travers leurs gisements, leurs utilisations et leurs propriétés physico-chimiques.

2 Généralités sur les procédés thermochimiques

2.1 Procédés de pyrolyse

La pyrolyse est un processus endothermique complexe, de par les nombreuses réactions chimiques qui s'y produisent et aux contrôles difficiles des différents paramètres qui influent sur le procédé. On le définit généralement comme la décomposition thermique de la matrice organique d'un composé dans des atmosphères non oxydantes (inertes).

Pour inerte le milieu pyrolytique, le diazote (N_2) est le gaz le plus souvent utilisé. Outre le fait d'éviter l'oxydation et donc la combustion de la matière, son rôle peut être d'aider à l'évacuation de certains gaz formés et d'empêcher des réactions secondaires hétérogènes avec le résidu solide formé. Deux étapes dans la pyrolyse se distinguent (Figure 1. 1) [7] :

- la pyrolyse primaire provoque la libération progressive de volatils pyrolytiques, par effet de la chaleur, ce qui rompent les liaisons chimiques les plus faibles, permettant ainsi la décomposition du solide en gaz non condensable, en vapeurs condensables et en char.

- la pyrolyse secondaire s'effectue à des températures relativement plus élevées ($> 500\text{ °C}$), ou certains des volatils primaires libérés peuvent participer à une variété de réactions secondaires pour former les produits secondaires. Des réactions en série et en parallèle peuvent se produire, de manière hétérogène ou homogène, comme le craquage, le reformage et la déshydratation.

La pyrolyse génère donc trois types de produits : les huiles pyrolytiques sous forme liquide, le char solide et les produits gazeux non condensables. Selon la vitesse de chauffe et la granulométrie des produits pyrolysés, on distingue des pyrolyses flash (50 °C/min), rapide (intermédiaire) ou lente (quelque degrés/minute) générant des produits différents.

Gaz

Les gaz obtenus par pyrolyse sont constitués de molécules de faibles masses molaires, incondensables à température ambiante. Quel que soit le type de biomasse convertie, les gaz pyrolytiques sont essentiellement composés de monoxyde de carbone (CO), de dioxyde de carbone (CO₂), de méthane (CH₄) et de dihydrogène (H₂) [8].

Huiles pyrolytiques

Les huiles de pyrolyse sont un mélange liquide organique de couleur brunâtre [9], qui comprend généralement une grande quantité d'eau (généralement 15 à 35 % en poids) et des centaines de composés organiques ; tels que les acides, les alcools, les cétones, les aldéhydes, les phénols, les éthers, les esters, les sucres, les furanes, les alcènes, les composés aromatiques lourds et légers, comme le naphtalène, les BTX (xylène, benzène et toluène) en grandes quantité, les composés azotés et divers oxygénés [10] ; ainsi que des particules solides [11]. La teneur en eau finale des huiles pyrolytiques dépend de la teneur en eau initiale de la charge et de la formation d'eau lors de la pyrolyse en fonction des paramètres de réaction. Ce mélange est donc complexe et par conséquent difficile à traiter.

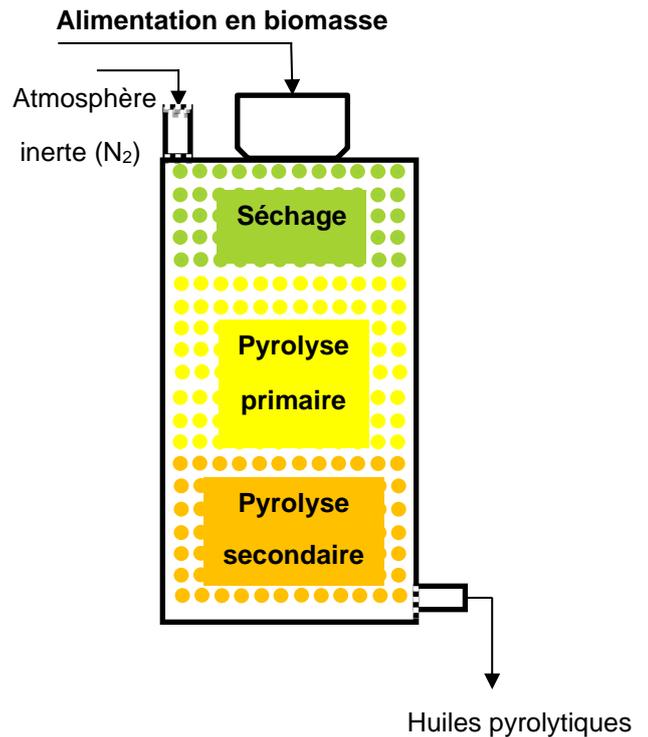


Figure 1. 1 : Schéma d'un réacteur pyrolytique

Char

Le char, également appelé biochar, obtenu à partir de la biomasse, est le produit solide issu du procédé de pyrolyse, il contient des solides organiques non convertis, des composés inorganiques tels que (Zn, K, Fe, Ca...) et des résidus carbonés (particulièrement du noir de carbone) produits par la décomposition partielle ou complète des composants de la biomasse, ainsi qu'une fraction minérale. Les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des charbons dépendent du type de matière première et des conditions de fonctionnement de la pyrolyse. La pyrolyse lente (dont le rendement et les températures de fonctionnement ont été cités précédemment) favorise la production de biochar en réduisant les rendements d'huile pyrolytique.

2.2 Procédés de pyrogazéification

Dans le cadre de la production de carburants alternatifs, notamment de gaz de synthèse, l'introduction à la pyrolyse de l'étape de gazéification est nécessaire. La pyrogazéification désigne ainsi un procédé de transformation thermochimique consistant à décomposer par la chaleur un solide combustible carboné (charbon, biomasse, ...) dans le but d'obtenir un mélange gazeux combustible. La réaction de gazéification est endothermique et s'opère à des conditions de température élevées (plus de 700 °C) généralement après une étape de pyrolyse.

Le gaz de synthèse obtenu, appelé « syngas » est un mélange contenant principalement du CO, H₂ et du CH₄. Le processus pyrogazéification global comporte quatre étapes successives : séchage, pyrolyse, oxydation (combustion) qui fournira CO₂ et H₂O nécessaires à l'étape suivante de réduction (gazéification du charbon). Ces différentes phases sont couplées et l'énergie du procédé est fournie par la phase d'oxydation (Figure 1. 2). Les gazéificateurs sont essentiellement classés comme gazéificateurs à oxygène, à vapeur ou à air selon l'agent oxydant utilisé.

Les différentes étapes du procédé sont les suivantes :

Séchage (entre 100 °C et 160 °C)

La teneur en humidité de la biomasse est réduite à moins de 5 %. La teneur en eau du combustible influence fortement le pouvoir calorifique du gaz de synthèse et diminue le rendement de l'installation car la vaporisation de l'eau lors de la pyrolyse est une réaction fortement endothermique [12], [13].

Pyrolyse (jusqu'à 700 °C)

Sous l'effet de la chaleur, se forme une fraction gazeuse ou vapeur volatile composée de gaz incondensables (CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4) et de vapeurs condensables d'hydrocarbures lourds tel que les goudrons.

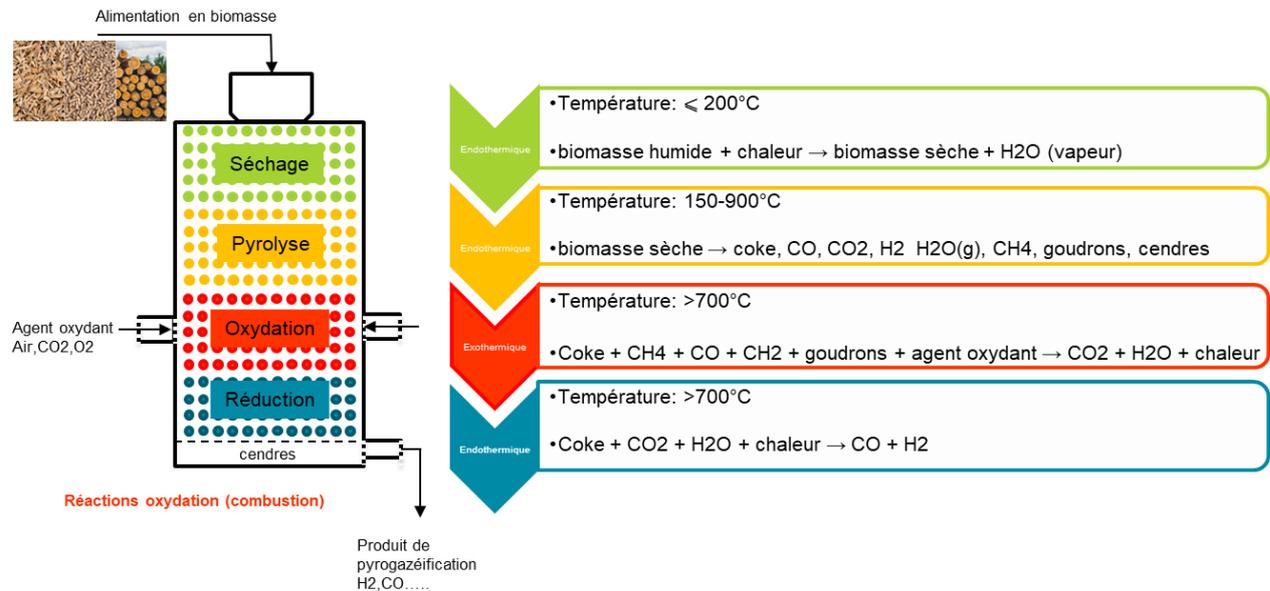


Figure 1. 2 : Principe de la pyrogazéification [45]

Oxydation ($> 700^\circ\text{C}$)

L'agent oxydant provoque l'oxydation partielle de la phase gazeuse, l'oxygène fourni réagit avec les substances combustibles présentes, entraînant la formation de CO_2 et H_2O et générant la chaleur nécessaire au craquage de goudrons ainsi qu'aux deux étapes précédentes et à l'étape suivante de la gazéification [12], [13].

Gazéification ($> 700^\circ\text{C}$)

En l'absence d'oxygène, le coke obtenu lors de la phase de pyrolyse, réduit la vapeur d'eau H_2O et le dioxyde de carbone CO_2 , obtenus dans l'étape d'oxydation en hydrogène H_2 et en monoxyde de carbone CO ainsi qu'une infime quantité de méthane CH_4 formant le syngas, à travers une série de réactions pour la plupart endothermiques (voir Tableau 1. 1). A noter que tous les gaz de pyrolyse ne sont pas oxydés et notamment les goudrons qui se mélangent en sortie de réacteur au syngas produit.

Tableau 1. 1 : Réactions de gazéification [48]

N°	Nom de la Réaction	Réaction	ΔH (298 °C) [kJ mol ⁻¹]
1	Réaction eau-gaz (Water-gas reaction)	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	-131,4
2	Réaction bornée (Bounded reaction)	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$	-172,6
3	Réaction de décalage (Shift reaction)	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	-42,0
4	Réaction du méthane (Methane reaction)	$C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$	75,0

La pyrogazéification génère globalement les mêmes polluants que la pyrolyse mais dans des quantités différentes selon la cinétique du procédé. Les goudrons lourds et charbon (essentiellement constitué de carbone fixe), ainsi que les cendres de la pyrolyse primaire de la biomasse, sont transformés en partie en hydrocarbures légers, cendres, et gaz de synthèse (H₂, CO, CO₂, CH₄). Ces derniers sont principalement riches en CO et H₂. Malgré tout, des goudrons demeurent en sortie de procédé et constituent l'un des verrous les plus importants pour la viabilité du procédé [14].

3 Problématique des goudrons

Les procédés de pyrolyse et de pyrogazéification ne peuvent avoir une réalité technico-économique que si les produits obtenus (carburants) sont utilisables sans surcoûts importants remettant en cause l'intérêt de la valorisation. Malgré l'optimisation de ces procédés, il est nécessaire de purifier les gaz des goudrons qu'ils contiennent. Avant de présenter des techniques de purification des gaz, la section suivante propose de présenter les goudrons malgré l'absence de consensus qui les entoure.

3.1 Incidences des goudrons

Les goudrons sont des molécules qui se condensent facilement dès que la température est inférieure à 200°C environ. Au sein du procédé de pyrolyse/pyrogazéification, les goudrons se condensent donc sur les « zones froides », obstruant rapidement les conduites ou entraînant des problèmes de corrosion des installations. Au plus, ils peuvent former du coke par polymérisation ou par cokage des suies. Ces dépôts sont à l'origine, non

seulement/du/colmatage des installations ou des canalisations, mais aussi de la désactivation des catalyseurs. Les goudrons sont également capables de former des aérosols suite à une baisse de température [15].

3.2 Formation des goudrons

Pendant le procédé de pyrolyse et sous l'action de la chaleur, les liaisons des molécules sont rompues formant de grandes molécules appelées les goudrons primaires. Ensuite, ces derniers peuvent être convertis en goudrons secondaires à des températures moyennes. Finalement, à haute température, ils se transforment en goudrons dits tertiaires. Il est également constaté que la plupart des composés à un cycle aromatique, comme les crésols C_7H_8O , le toluène (C_7H_8) et les phénols (C_6H_6O), sont formés à $700\text{ }^\circ\text{C}$, alors que les hydrocarbures à deux cycles benzéniques, comme le naphthalène ($C_{10}H_8$) et l'indène (C_9H_8), sont les éléments majoritaires formés à $900\text{ }^\circ\text{C}$ [16]. La Figure 1. 3 suivante représente un schéma portant sur la transformation des goudrons générés à différentes températures [17].

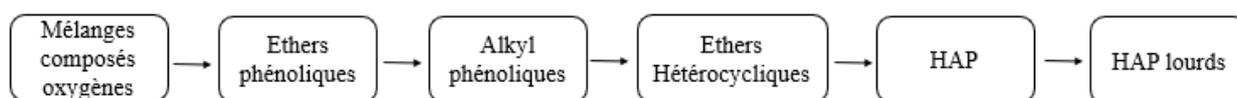


Figure 1. 3 : Schéma de formation et de maturation des goudrons [17]

En pyrogazéification et suivant la composition de l'atmosphère du gazéifieur (H_2 , CO_2 , H_2O), les goudrons formés subissent donc de nombreuses réactions secondaires (Tableau 1. 2).

Tableau 1. 2 : Goudrons formés lors de la pyrogazéification (réactions secondaires) [17]

Nom de la réaction	Réaction
Réaction d'oxydation partielle	$C_nH_m + (n/2) O_2 \rightarrow n CO + (m/2) H_2$
Réaction de reformage à sec	$C_nH_m + n CO_2 \rightarrow (m/2) H_2 + (2n) CO$
Réaction de reformage à la vapeur d'eau, fortement endothermique (200 à 300 kJ/mol)	$C_nH_m + n H_2O \rightarrow (m/2 + n) H_2 + n CO$
Réaction d'hydrogénation	$C_nH_m + (2n - m/2) H_2 \rightarrow n CH_4$
Réaction de craquage thermique	$nC_{x1}H_{y1} \rightarrow n(x1/x2) C_{x2} H_{y2} + 0,5 (ny1 - n(x1/x2) y2) H_2$

La suite de cette section propose différentes classifications des goudrons.

3.3 Classification des goudrons

Les procédés de pyrolyse et pyrogazéification peuvent générer des centaines de composés de type « goudron » rendant complexe leur classification de par leur nombre et disparité. Des classifications multiples existent dans la littérature, le but étant de pouvoir comparer les différents procédés de valorisation et de répondre à la complexité de ces composés [16]. Ainsi, les goudrons sont des hydrocarbures condensables complexes, contenant des éléments pourvus d'un ou plusieurs cycles aromatiques. Plusieurs auteurs les ont défini comme des composés ayant une masse molaire supérieure à celle du benzène (78 g/mol) [18]. Tandis que d'autres les classent et les définissent par une température d'ébullition (>150 °C) ou encore par un point de rosée leur étant spécifique [18].

Les composants primordiaux des goudrons sont les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) faisant partie de la famille des Composés Organiques Volatils (COV).

On retrouve ainsi différentes classifications [16] :

- Classification en 2 groupes avec deux familles de goudrons :
 - Les composés facilement destructibles,
 - Les composés quasi-indestructibles qui ne sont détruits qu'avec un temps de séjour important. Cette représentation est surtout utile aux études sur les réactivités des goudrons et leur dégradation.
- Classification en 4 classes en rapport avec les régimes de réactions
 - Les produits primaires produits à des températures moyennes entre 400 et 600 °C.
 - Les produits secondaires produits à des températures de 600 à 800 °C.
 - Les produits tertiaires alkyles générés aux températures comprises entre 800 à 1000 °C.
 - Les produits tertiaires condensés, qui sont les HAP non substitués.
- Classification en 5 classes : prenant en compte la capacité à condenser et la solubilité des composés plutôt que leur réactivité.
 - Classe 1 : Goudrons indétectables par chromatographie phase gaz, ce sont des composés très lourds.
 - Classe 2 : Composés polyaromatiques lourds, possédant plus de trois cycles. Ils condensent à basse température et à de très faibles concentrations : fluoranthène pyrène.
 - Classe 3 : Composés polyaromatiques légers, possédant deux ou trois cycles, ils condensent à des concentrations élevées et à des températures moyennes : phénanthrène, indène, naphthalène.

- Classe 4 : Composés aromatiques légers à un seul cycle : toluène, styrène, éthyl-benzène
- Classe 5 : Composés hétérocycliques qui contiennent un hétéroatome.

4 Procédés de traitement des goudrons

Les procédés de traitement du goudron peuvent être divisés en deux catégories : ceux avec une action de type physique et ceux thermo-chimiques, il existe actuellement davantage de méthodes d'élimination physique du goudron, qu'elles soient sèches, humide ou électrique. Cette section s'intéresse donc à présenter ces différents procédés épuratoires en se focalisant davantage sur l'adsorption et le craquage thermo-catalytique.

Selon le procédé d'action, il existe deux zones d'implantation du système d'élimination des goudrons :

- Les méthodes primaires agissant directement lors du procédé.
- Les méthodes secondaires sont classiquement utilisées pour traiter avec le gaz produit en aval du procédé de valorisation. Elles sont réalisées dans un réacteur ex-situ et permettent de réduire la quantité de goudrons contenus dans le flux gazeux

4.1 Traitement physique par voie humide

La méthode humide consiste à l'utilisation d'un solvant pour éliminer le goudron dans les produits en phase gazeuse. L'utilisation d'un solvants de lavage pour éliminer le goudron dans le gaz de synthèse produit nécessite une température de gaz entre 35 à 60 °C si le liquide du lavage est de l'eau [19]. La plupart des goudrons issus de la pyrogazéification sont hydrophobes de fait, seuls les aérosols sont éliminés, des solvants organiques sont donc nécessaires pour éliminer les goudrons. L'eau est utilisée avec un liquide de lavage : de la biohuile (RME, Rape Methyl Ester). Le liquide de purification usé, saturé en goudron et en condensats est recyclé par vaporisation. Cette technologie utilise également de l'huile comme liquide de lavage [18]. Le biodiesel constitue le solvant de lavage utilisé dans le procédé de lavage en raison de son efficacité [20], [21]. Ce dernier est un mélange d'acides gras et d'esters méthyliques et chaque biodiesel diffère d'un autre par sa composition en esters méthyliques. La mise en œuvre de ce type de procédé existe et a conduit à des applications commerciales telle que l'unité de lavage OLGA (oil based gas washer) cette unité a été développée et brevetée par ECN (Energy Research Center Of The Netherlands).

4.2 Traitement physique par voie sèche

Traitement par les précipitateurs électrostatiques (ESP)

Les précipitateurs électrostatiques humides (ESP) sont également utilisés pour l'élimination du goudron. Ils utilisent le même principe que pour l'élimination électrostatique des particules. L'utilisation d'ESP humides est une méthode très efficace pour éliminer les goudrons sous forme d'aérosol avec une efficacité d'élimination allant jusqu'à 99 %. Cette technologie d'élimination a été appliquée avec succès dans un gazéificateur à courant ascendant à Harboore, un gazéificateur à courant descendant à Wiener Neustadt et un gazéificateur à lit fluidisé circulant à ECN [22], [23].

Traitement par filtre barrière

En règle générale, les filtres barrières ne conviennent pas à l'élimination du goudron. La surface filtrante des membranes de filtration ne peut pas être facilement nettoyée. Il existe donc des problèmes d'accumulation de goudron sur la surface du filtre qui conduisent au colmatage. Malgré cela, un filtre en tissu est utilisé à la sortie du gaz de synthèse dans tous les procédés de traitement du goudron pour éliminer les particules et un peu de goudron [23].

Traitement par adsorption

L'adsorption est une possibilité de traitement largement utilisée pour l'élimination des COV et plus particulièrement, les goudrons [24]. Le développement d'adsorbants appropriés est crucial pour l'adsorption des goudrons et la viabilité économique de la solution. Les adsorbants à base de carbone comme le charbon actif, le biochar, les fibres de carbone et les nanotubes de carbone sont largement étudiés pour une adsorption efficace des COV [25]–[28]. Parmi ceux-ci, les biochars dérivés de la biomasse des déchets sont des adsorbants prometteurs et révélés notamment en raison de leurs sources abondantes, de leur faible coût, et de leurs surfaces élevées et de leurs structures poreuses [29], [30].

- *Porosité et adsorption*

Les propriétés physico-chimiques qui confèrent aux biochars leurs fortes capacités d'adsorption sont liées à leur porosité, leur surface spécifique et à leurs fonctions de surface. La structure du charbon c'est un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des polycycles aromatiques (feuillets de graphène). L'espace entre ces feuillets constitue une porosité du charbon. Sa structure est caractérisée par la taille et la forme de ses pores et de son volume poreux et qui sont à l'origine de la surface spécifique (surface accessible aux molécules par unité de masse de charbon). Ces propriétés sont développées lors de l'étape d'activation du

charbon. Le charbon actif a une grande surface spécifique, généralement comprise entre 800 et 2500 m²/g. Il présente également, une distribution de taille de pores très variée, incluant des micropores (de diamètre <50 nm) [31].

- ***La porosité des charbons actifs***

La porosité est l'une des propriétés fondamentales des charbons actifs (CA) pour l'épuration des goudrons. Dans la structure de ces derniers, les atomes de carbone sont organisés de telle sorte à constituer des feuillets composés de multiple cycles aromatiques, emmêlés les uns dans les autres et délimitant des lacunes de tailles variables nommés pores. Les CA sont pourvus de pores qui sont classés en trois catégories [32] (Figure 1. 4) :

- Les micropores de diamètre d'une valeur inférieure à 2 nm
- Les mésopores ayant un diamètre pouvant aller de 2 à 50 nm
- Les macropores qui ont un diamètre d'une valeur au-dessus de 50 nm

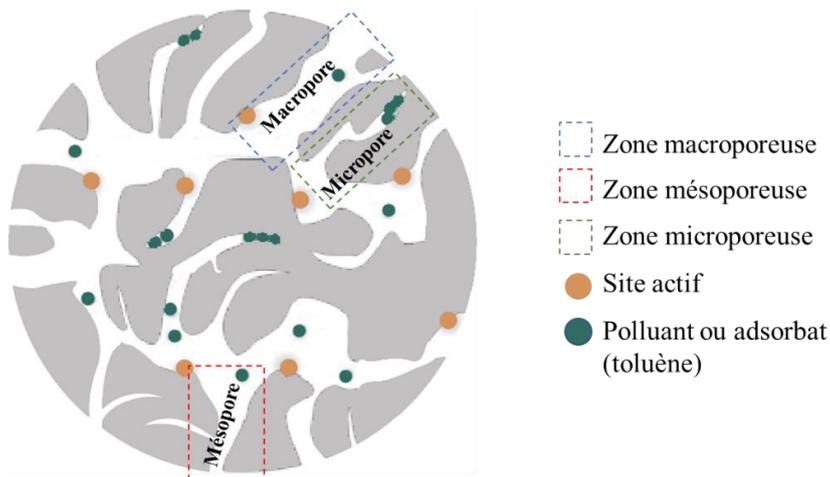


Figure 1. 4 : Distribution des pores sur un particule de charbon (adsorbant) [67]

Les CA, abondants en micropores, présentent un grand nombre de surfaces spécifiques et sont essentiellement employés dans les procédés de purification des gaz. Pour le traitement d'effluents liquides, la structure à la fois mésoporeuse et macroporeuse de ces derniers améliorent considérablement la diffusion des ions métalliques et facilitent le transport des molécules réactives (par exemple, le toluène dont la taille moléculaire est de 0,68 nm [33]) dans les surfaces internes du catalyseur [31]. Les CA mésoporeux sont considérablement plus efficaces, que les autres, car la diffusion en phase fluide à travers la porosité requiert des diamètres de pores plus grands. Les mésopores peuvent aussi jouer un rôle important dans le processus d'adsorption de molécules organiques de tailles moléculaires importantes tels que les goudrons. Ils permettent, entre autres, de convertir efficacement les hydrocarbures lourds en

fractions plus légères, tout en limitant la formation de coke [34]. Le rôle des macropores, quant à lui, consiste à faciliter la diffusion des goudrons dans les porosités internes et l'adsorption de molécules de goudrons de grandes tailles [35].

- ***Les fonctions de surface des charbons***

Les charbons comptent parmi les adsorbants les plus apolaires, ils présentent à leur surface des fonctions chimiques oxygénées qui sont fortement impliquées dans les mécanismes d'adsorption. Ces fonctions, de nature chimique, sont subdivisées en deux groupes :

Les fonctions acides sont des centres nucléophiles constituées de groupements, tels que les carboxyles, les hydroxyles, les quinones, les carbonyles et les lactones. Ces fonctions, en particulier les groupements carboxyliques rendent la surface du charbon plus polaire et augmentent son affinité pour le goudron par la formation de liaisons hydrogène [34].

Les fonctions basiques constituent des centres électrophiles. Elles interviennent surtout, dans l'adsorption en milieu aqueux des composés organiques, qui sont pour la majorité d'entre eux soient polaires soient électriquement chargées [37]. La basicité du charbon est parfois également associée à des groupements oxygénés de surface, par exemple, certains éthers et carbonyles, tels que la pyrone et le chromène. Ces derniers sont en général, considérés comme des fonctions basiques [34]. Ainsi, toutes ces fonctions chimiques arborent des sites nucléophiles et électrophiles capables de réagir avec quelques familles de polluants en milieu aqueux [32].

En outre, l'agencement des cycles aromatiques à l'intérieur du charbon conduit à une délocalisation des nuages électroniques afin d'induire la création des sites favorisant des interactions électrostatiques, comme les liaisons de Van der Waals. Puis, les goudrons renfermant le noyau aromatique s'adsorbent au niveau de ces sites [38], [39]. D'une façon globale, la polyvalence des fonctions de surface et du calibre des pores attribue au charbon des qualités d'adsorption efficaces pour un large éventail des molécules organiques de taille et de nature chimiques distinctes [40].

L'adsorption est un phénomène qui se produit lorsqu'un gaz ou liquide est en contact avec un solide. Les substances qui constituent le fluide sont retenues sur le solide par les atomes présents à sa surface [41]. Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide retenu à sa surface est appelé adsorbat. L'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (groupes fonctionnels

présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (force ionique, concentration en adsorbat, pH) [31]. Deux types de force sont responsables des interactions qui s'établir entre l'adsorbant et l'adsorbat, et permet de distinguer deux types d'adsorption [32].

L'adsorption physique ou la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, se produit majoritairement par la formation des liaisons de Van der Waals et la survenue d'interactions électrostatiques de polarisation. La physisorption, entièrement réversible, a lieu sans déformation de la structure moléculaire.

L'adsorption chimique ou la chimisorption peu réversible, découle d'une réaction chimique avec échange d'électrons entre l'adsorbat et les molécules de la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est relativement solide, comparée à celle générée en cas d'adsorption physique [32].

Les matières adsorbantes présentent de grandes surfaces spécifiques, souvent déployées sur des matériaux poreux industriels. Durant l'adsorption d'un matériau, le transfert de la phase gazeuse vers la phase solide défile en plusieurs phases :

- Le transfert externe : correspond à la migration des molécules de goudron présentes dans la solution gazeuse vers la surface externe des particules d'adsorbants.
- Le transfert interne : concerne le fluide contenu dans les pores.
- La diffusion de surface : désigne le déplacement des goudrons le long des surfaces des pores. Ce phénomène dépend précisément des fonctions chimiques de surface positionnées sur l'adsorbant [32].

Le produit à adsorber (goudron par exemple) rejoint la surface d'adsorption de l'adsorbant où il se retrouve fixé. Dépendamment du niveau de liaison mis en place (physisorption ou chimisorption), l'élément adsorbé peut se « détacher » de l'adsorbant, c'est la désorption. Celle-ci peut, notamment, survenir durant le processus de régénération des CA saturés par les polluants, de façon à ce qu'ils soient réutilisables.

4.3 Traitement thermochimique

La méthode thermochimique comprend trois types : le craquage thermique, le reformage par la vapeur d'eau et le craquage catalytique.

Craquage thermique

Le craquage thermique des goudrons nécessite la présence de vapeur d'eau, une température avoisinant les 1300 °C [42] et un temps de séjour adéquat pour obtenir une conversion des goudrons presque complète. Ce temps dépend de la température, il avoisine les 15 s à 800 °C et diminue à 5 s si la température est de 1000 °C. La conversion complète des goudrons en gaz requiert une température surpassant les 1100 °C en absence de catalyseur.

Néanmoins, le craquage thermique exige, pour parvenir à des conversions élevées, des températures supérieures à celles des gaz sortant des gazéificateurs et donc une dépense énergétique. D'autre part, dès 900 °C apparaissent des risques de fusion des cendres, qui produisent des agglomérats de mâchefer, entraînant des risques de rétention et de blocage des matières en cours de transformation. Il en résulte une nécessité de travailler à des températures situées aux alentours de 900 °C en joignant le facteur température à l'action des agents oxydants (O₂, air et vapeur d'eau) et des catalyseurs permettant une conversion et une élimination suffisante des goudrons [43].

Vapocraquage

La vapeur d'eau est produite dans toutes les méthodes de pyrogazéification. Une quantité d'eau est également parfois ajoutée comme agent oxydant durant le processus. Ainsi, par addition de vapeur d'eau, la quantité de goudrons augmente lorsque la température dans le gazéifieur augmente. D'autre part, la pyrogazéification par la vapeur d'eau, mène à des goudrons possédant plus de liaisons phénoliques, qui sont plus faciles à réformer en comparaison aux goudrons obtenus par addition d'air ou ajout concomitant de vapeur d'eau et de dioxygène [44]. La vapeur d'eau influence peu la conversion des aromatiques bien qu'elle conduise à la production de goudrons qui sont catalytiquement simples à convertir [18], [42].

Craquage catalytique

Dans le craquage catalytique du goudron, un certain nombre de matériaux ont été étudiés, y compris de nombreux minéraux naturels, métaux et charbon de bois. Par exemple, le calcaire, la dolomie, l'olivine, la magnésite, les métaux alcalins et autres. Les catalyseurs se répartissent en trois catégories : les catalyseurs à base de minerai, les catalyseurs de métaux alcalins et les catalyseurs à base de nickel. Ces dernières années, la pyrogazéification par pyrolyse a également utilisé de nouveaux catalyseurs, tels que le charbon de bois et le coke de biomasse (biochar).

Un catalyseur doit avoir ces caractéristiques :

- Elimination efficace du goudron ;
- Forte capacité de dépôt anti-carbone ;
- Régulation efficace de la composition du gaz de synthèse ;
- Bonnes performances anti-usure et anti-frittage ;
- Faible coût.

Selon le procédé d'action, il y a deux types de catalyseurs :

- Les catalyseurs primaires, qui entrent immédiatement en contact avec la biomasse pendant le processus de valorisation thermochimique.
- Les catalyseurs secondaires, employés ex-situ, se déroulant dans des conditions divergentes du procédé de valorisation thermochimique.

L'équation définissant le taux de conversion des goudrons X_{goudrons} dans les différents procédés thermochimiques est représentée dans l'équation (Eq 1.1) [45].

$$X_{\text{goudrons}} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100\% \quad \text{Eq 1. 1}$$

où

- X_{goudrons} est le taux de conversion du goudron.
- C_0 est la concentration des gaz à l'entrée (ppm).
- C est la concentration des gaz à la sortie (ppm).

4.4 Mécanisme et rôle des catalyseurs

Le craquage catalytique implique l'introduction de catalyseurs dans le processus de conversion du goudron pour catalyser le goudron gazeux en hydrocarbures aromatiques légers, en gaz propre et en d'autres petits composés moléculaires. L'introduction de catalyseurs réduit l'énergie d'activation de la réaction et améliore l'efficacité de décomposition du goudron.

Pour que les réactions puissent s'exécuter, l'énergie doit être supérieure afin pouvoir surpasser la barrière énergétique (Figure 1. 5 et Figure 1. 6) [46], [47].

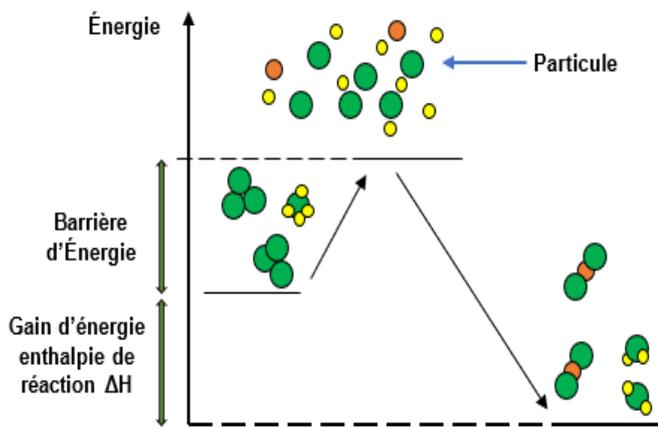


Figure 1. 5 : Variation de l'énergie au cours de la réaction chimique, barrière énergétique et enthalpie de réaction

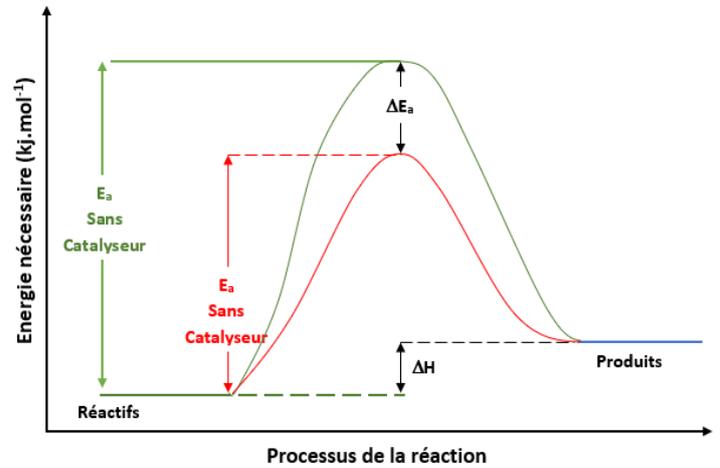
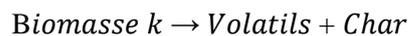


Figure 1. 6 : Énergie potentielle d'activation avec et sans catalyseur

Cinétique des réactions de goudrons

La pyrolyse de la biomasse est un phénomène très complexe le nombre de mécanismes chimiques en jeu et leurs interactions. 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 [48] :



où les volatils sont 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 dans l'équation (Eq 1. 2) :

$$\frac{da}{dt} = k(T) \times f(a) \tag{Eq 1. 2}$$

Avec $f(a)$ est une fonction de a qui dépend du mécanisme réactionnel et a est le taux de conversion défini par l'équation (Eq 1. 3) suivante :

$$a = (w_0 - w_t) / (w_0 - w_t) \tag{Eq 1. 3}$$

où

- w_0 est la masse initiale de l'échantillon.

- w_f est la masse finale de l'échantillon.
- w_t est la masse de l'échantillon à un instant t d'analyse ATG.

La loi d'Arrhenius est donnée par l'équation (Eq 1. 4) suivante :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq 1. 4}$$

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 l'Eq 1. 2 et l'Eq 1. 4, on obtient l'expression générale (Eq 1. 5) permettant le calcul des paramètres cinétiques :

$$\frac{da}{dt} = f(a)A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq 1. 5}$$

Le Tableau 1. 3, représente quelques données cinétiques de conversion du toluène, du benzène et du naphthalène et notamment leurs énergies d'activation.

Tableau 1. 3 : Données cinétiques de conversion thermique du naphthalène, du toluène et du benzène à 160 kPa et 1100 °C [14]

Goudrons	Facteur Pré-exponentiel	Energie D'activation (k J.mol ⁻¹)	Ordre de réaction		
			Hydrocarbure	Hydrogène	Vapeur
Toluène	$3,3 \times 10^{10} m^{1,5} s^{-1}$	247	1,0	0,5	0
Naphthalène	$1,7 \times 10^{14} m^{0,3} mol^{-0,1} s^{-1}$	350	1,6	-0,5	0
Xylènes	$2,0 \times 10^{16} mol^{0,1} m^{-0,3} s^{-1}$	443	1,3	-0,4	0,2

De nombreuses études ont été entreprises sur le développement et l'utilisation de catalyseurs primaires, qui diminuent la formation des goudrons, et sur les catalyseurs secondaires ayant pour visée de détruire les goudrons en résultant.

Les catalyseurs peuvent être classés en deux grandes familles (minéraux naturels et catalyseurs synthétiques). Les minéraux naturels, tels que la dolomite, l'olivine et la limonite se

sont avérés actifs pour la gazéification de la biomasse. Les catalyseurs synthétiques peuvent être divisés en catalyseurs de métaux alcalino-terreux et de métaux de transition (à base de Ni, Pt, Ru, Zr et Rh) ou en charbon et biochars.

Catalyseurs naturels

Catalyseurs minéraux

Ces catalyseurs sont employés en tant que catalyseurs primaires dans la plupart des cas. A cette catégorie appartiennent les oxydes de calcium et de magnésium introduits sous forme de carbonates et particulièrement, les dolomites et les olivines limonite.

Les oxydes

Le catalyseur minéral contient des oxydes métalliques (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , etc.), qui ont une certaine activité pour la pyrogazéification de la biomasse [49]. Les hydroxydes, les zéolithes sont couramment utilisés comme support/catalyseur pour le craquage de goudron de biomasse, qui consistait principalement, en Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 et SiO_2 [49]–[51].

Al_2O_3 est un support bon marché pour la préparation de catalyseurs, alors qu'il est instable et facilement désactivé dans une utilisation pratique, en particulier lorsque Ni est utilisé comme métal actif [52]. Selon la littérature, pour prolonger la durée de vie et l'activité du catalyseur de craquage de goudron, d'autres oxydes métalliques efficaces (CeO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , etc.) ont également, été employés pour la synthèse de catalyseur et utilisés pour le craquage catalytique de goudron de biomasse ou de composés modèles de goudron [52].

Les dolomites

Les dolomites sont très intéressantes car elles sont peu coûteuses. Elles présentent une activité encourageante pour le traitement des goudrons. Les dolomites (MgCO_3 , CaCO_3) [53] peuvent faire office de catalyseurs aussi bien primaires que secondaires. Celles-ci offrent des performances plus importantes lorsqu'elles ont été préalablement calcinées, car la calcination détruit les carbonates et élimine les molécules de CO_2 . Certains auteurs indiquent que l'efficacité des dolomites calcinées est dix fois supérieure à celle des dolomites brutes. De plus, la littérature atteste que l'usage de la dolomite calcinée dans le gazéifieur abaisse la quantité de goudrons de 6,5 à 1,3 % [54], [55]. L'inconvénient lié à l'emploi des dolomites, n'est autre que leur passable-résistance à l'attrition, si bien que se produit un phénomène de dégradation des particules dans le lit, surtout lors de l'usage d'un lit fluidisé. Ceci finit par aboutir à la production de fines particules indésirables [55].

La limonite

La limonite (Fe_2O_3) avec son faible coût, du fait de réserves abondantes, est un substitut potentiel aux catalyseurs commerciaux. En outre, les déchets de limonite peuvent également être directement utilisés pour la production de fer. D'après les résultats du craquage des volatiles du charbon sur la limonite naturelle indonésienne à 600 et 800 ° C, il a été constaté que la limonite a une surface spécifique élevée et par conséquent, une grande activité pour la pyrolyse volatile du charbon [56], [57].

Zaho et al [58] ont étudié le reformage de volatils d'épis de maïs sur la limonite brute et la limonite traitée à une température calcinée entre 400 et 650 °C sous différentes atmosphères (air et vapeur). Les résultats indiquent que la vapeur pouvait inhiber le dépôt de carbone et favoriser la production de gaz de synthèse via la réaction avec les volatils ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$), $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$). De plus, la limonite brute a un rendement en gaz le plus faible (25,7 mmol/g) pour le reformage du goudron de maïs. Lorsque la température augmente, la composition chimique de la limonite change FeOOH en Fe_2O_3 , de plus Fe_2O_3 pouvait présenter une activité plus élevée que FeOOH , et les rendements en gaz atteignaient leur maximum (46,9 mmol/g) lorsque la limonite réduite était utilisée pour le reformage du goudron à 650 °C.

L'olivine

L'olivine représente une option différente par rapport aux dolomites car sa résistance à l'attrition est comparable à celle du sable. En revanche, ses performances, en termes d'activité, sont moins importantes que celle des dolomites. Sa formule générale est $((\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4)$ avec une valeur de x estimée à 0,1 pour la majorité des olivines. Par exemple, le Tableau 1. 4, fournit l'analyse en éléments composant l'olivine naturelle employée par Courson et al [59].

Tableau 1. 4 : Composition élémentaire de l'olivine [16]

Elément	Mg	Si	Fe	Ni	Ca	Al	Cr
% massique	30,5	19,6	7,1	0,19	0,20	0,07	0,08

De nombreuses études ont vérifié que l'activité catalytique de l'olivine et sa performance pour le craquage des goudrons sont équivalents à la dolomite calcinée et que le taux de craquage des goudrons employant l'olivine atteint les 90 % [60].

Catalyseurs synthétiques

Métaux alcalins

Les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, etc.) peuvent être utilisés par des catalyseurs primaires ou secondaires. Ces catalyseurs sont juste censés améliorer les réactions de

pyrogazéification de la biomasse et il ne convient pas à une utilisation directe comme catalyseur pour le craquage du goudron. Généralement, les métaux alcalins sont utilisés comme additifs de gazéification ou de catalyseur directement par imprégnation humide ou par mélange à sec. En outre, ces catalyseurs peuvent être employés sous forme de carbonates ou sur un support d'un autre matériau, par exemple l'alumine.

Certaines études de la littérature, telles que celles de Gall et al [61], ont signalé que les métaux alcalins pouvaient favoriser le craquage du goudron lors de la conversion thermochimique de la biomasse. D'autres en revanche, comme Mitsuoka et al [62], ont découvert que les métaux alcalins sont efficaces pour améliorer la qualité du gaz de synthèse dans le reformage à la vapeur de goudron, qui pourrait former un charbon réactif [63]. De plus, les cendres de biomasse contiennent des métaux alcalins, qui peuvent également être utilisés comme catalyseur lui-même pour résoudre le problème du traitement des cendres et améliorer le rendement des produits gazeux à valeur ajoutée. Cependant, les métaux alcalins sont faciles à évaporer et entraînent une agglomération des particules, une perte d'activité du catalyseur et les difficultés de récupération sont également, un problème lors du reformage du goudron. En raison de l'agglomération des particules, l'activité potentielle de ces catalyseurs est facilement perdue. Selon l'étude de la pyrogazéification du charbon et de la biomasse, certains chercheurs ont découvert que l'ajout de sels alcalins dans des catalyseurs actifs pouvait améliorer l'activité de la gazéification catalytique de la biomasse [102]. Mandel et al [64], ont employé K_2CO_3 , supporté sur Al_2O_3 ou $SiO_2 - Al_2O_3$, notamment avec de la sciure de bois, des tiges de ricin, pour une gazéification en double lit fluidisé. Ils ont prouvé que le goudron formé était complètement éliminé et obtenait un rendement élevé en gaz riche en H_2 ($H_2/CO > 10$).

Catalyseurs à base de Nickel

De nombreux catalyseurs à base de nickel sont disponibles dans le commerce car ils sont connus pour leur activité vis-à-vis du reformage des naphthas et du méthane [53]. De tels catalyseurs sont actifs, non seulement pour le craquage des goudrons, mais également pour le changement du rapport H_2/CO par catalyse de la réaction du gaz à l'eau, de même que pour l'élimination des produits azotés tels que l'ammoniac [65]. La limitation de l'utilisation des catalyseurs à base de nickel repose sur leur désactivation assez rapide par dépôt de coke et sur l'empoisonnement probable dû à la présence de H_2S . Ces problèmes peuvent être évités en augmentant la température [66], [67]. Ces catalyseurs servent de catalyseurs secondaires. Dans quelques cas, le nickel est employé après un lit de dolomite afin de réduire le plus possible la concentration en goudrons et empêcher de ce fait sa désactivation trop brusque [68].

Tous les oxydes métalliques COO, CuO, MoO₃, Mn₂O₃, Cr₂O₃, V₂O₅, Fe₂O₃, NiO, sur support Al₂O₃ conduisent à un rendement élevé en gaz. Cependant, la composition du gaz produit varie selon le type de catalyseur adopté. MoO₃, COO et V₂O₅ émettent une plus grande quantité de CO₂, alors que NiO, Cr₂O₃ et Fe₂O₃ causent l'effet contraire. Le catalyseur le plus conforme est NiO/Al₂O₃ car il est capable de synthétiser un gaz ayant un rapport H₂/CO égal à 2 [53].

Les zéolithes

Les zéolithes sont des cristaux qui possèdent une structure de réseau tridimensionnelle complexe et variable, une surface élevée, une acidité de surface et des canaux uniques. Ils ont été largement utilisés comme catalyseurs [69], [70]. Les métaux dispersés sur des zéolithes modifiées sont utilisés pour l'hydrogénation, la valorisation des huiles pyrolytiques et la conversion du goudron et ont fait l'objet de nombreuses recherches récentes [71]. De nombreux chercheurs ont utilisé diverses zéolithes et des zéolites modifiées. Ces derniers ont estimé qu'il s'agissait d'un catalyseur prometteur pour l'élimination du goudron [72], [73]. Buchireddy et al [74], ont également comparé l'activité de craquage de goudron sur Ni supporté sur des zéolithes commerciales avec différentes tailles de pores et différentes acidités. Leurs résultats ont montré que les zéolithes avec une plus grande taille de pores chargeaient le Ni par imprégnation humide et pouvaient présenter une activité élevée pour le craquage du goudron. De plus, l'activité et la stabilité des catalyseurs zéolithiques dépendent de leur acidité. Les catalyseurs à base de zéolithe à acidité élevée sont facilement régénérés et présentent une excellente résistance à l'azote et au soufre. Cependant, le principal inconvénient est que le dépôt de carbone entraîne une désactivation rapide.

Le Tableau 1. 5 donne une vue d'ensemble des avantages et inconvénients de divers catalyseurs pour l'élimination du goudron.

Tableau 1. 5 : Avantages et inconvénients de divers catalyseurs pour l'élimination du goudron [15]

Catalyseur		Avantages	Inconvénients
Minéraux naturels	Limonite	Abondant, peu coûteux.	Facilement désactivé en l'absence d'hydrogène, activité catalytique plus faible que la dolomite.
	Olivine	Haute résistance à l'usure et pas cher.	Activité catalytique moyenne.
	Minéraux argileux	Peu coûteux, abondant, moins de problèmes d'élimination.	Activité catalytique plus faible que la dolomite.
À base de métaux alcalins		La production naturelle à l'intérieur du gazéificateur réduit les problèmes de manipulation des cendres	Agglomération de particules à hautes températures, activité catalytique plus faible que la dolomite
Catalyseur à base de Ni		Peu coûteux, abondant, 8 à 10 fois plus actif que la dolomite	Désactivation rapide par coke
Autres à base de métaux de transition		Capable d'atteindre l'élimination complète du goudron à environ 900 °C, augmenter le rendement en CO ₂ et H ₂	Désactivation rapide en raison de la teneur en soufre et en goudron élevé, relativement cher
Zéolite		Activité élevée	Synthèse complexe, relativement cher
Biochars		Peu coûteux, abondant, Production à l'intérieur du gazéificateur, conversion élevée de goudron, comparable à la dolomite	Consommation due aux réactions de pyrogazéification

5 Epuration des goudrons à l'aide de biochars

L'élimination du goudron est l'un des principaux obstacles à la commercialisation des technologies et procédés thermo-chimiques. Malgré une efficacité relative de certains catalyseurs, comme ceux énumérés dans le paragraphe précédent, plusieurs d'entre eux présentent de nombreuses contraintes liées au coût, à l'efficacité, à l'abondance et à la durabilité (économie circulaire). C'est pourquoi, il est nécessaire d'étudier de nouveaux matériaux qui répondraient à ces exigences.

5.1 Performances des biochars

Les chars ou biochars semblent être des candidats sérieux, vu le nombre d'études consacré à ces derniers. Ils sont généralement produits par pyrolyse, toutefois, du char résiduel peut être produit à partir de pyrolyse. Ce dernier est très poreux (surface spécifique de 450 à 687 m²/g [75]) et peut contenir des micropores et des mésopores. En outre, les chars contiennent des métaux et des minéraux présents initialement dans la matière première. Ces chars peuvent être utilisés comme catalyseur pour le craquage et le reformage des goudrons. Les biochar peuvent ainsi être produits à faible coût avec un pouvoir catalytique potentiel pour l'élimination de goudron [76], [77]. L'un des problèmes réside dans la désactivation rapide des catalyseurs.

À l'heure actuelle, des études ont mis en évidence les excellentes performances des biochars en tant que matériau à base de carbone dans la conversion catalytique en raison de ses bonnes caractéristiques physicochimiques [78]. Abu El-Rub et al [79], ont étudié les effets du biochar et d'autres catalyseurs connus (tels que la dolomie calcinée, l'olivine, les catalyseurs de craquage catalytique, les cendres de biomasse et les catalyseurs industriels au nickel) sur l'élimination du goudron dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Le biochar montre des performances catalytiques plus élevées et il est plus stable et actif que les autres catalyseurs. Tian et al [80], ont synthétisé des catalyseurs à base de biochar en utilisant du bois de pin monolithe comme matière première et ont obtenu une efficacité de conversion élevée du goudron de plus de 92 % à 800 °C. L'ajout d'un catalyseur a augmenté la production de gaz, notamment les rendements en H₂ et CO. Li et al [81], ont employé des catalyseurs de charbon dérivés de la biomasse de tiges de maïs (terrestres), roseau (côtiers) et Sargassum Horneri (marins) pour le craquage du goudron et ont signalé une efficacité de conversion du goudron allant jusqu'à 94,6 % à 850 °C avec le charbon de roseau. Min et al [82], ont étudié les effets du charbon et des catalyseurs supportés sur le charbon sur le reformage à la vapeur du goudron de biomasse. Les résultats ont montré que non seulement le charbon disperse les catalyseurs, mais interagit également avec eux pour améliorer leur activité dans le reformage à la vapeur du goudron. Buentello-Montoya et al [83], ont étudié les performances du biochar activé avec un activateur de CO₂ en tant que catalyseur dans le processus de reformage à la vapeur de goudron et ont découvert que la grande surface et l'ouverture (en particulier les mésopores et macropores) du biochar amélioreraient l'efficacité de conversion du goudron.

Cependant, le biochar obtenu par pyrolyse directe à une porosité limitée, moins de sites actifs et de moyenne performances catalytiques [84]. Des surfaces élevées et de multiples sites actifs peuvent être obtenus par activation physique ou chimique [85], [86]. L'activation physique du biochar à l'aide de vapeur, de dioxyde de carbone ou d'air est moins chère et plus écologique que l'activation chimique. Dans une atmosphère physiquement activée, les atomes de carbone se lient à l'activateur et s'échappent sous forme de $\text{CO} + \text{H}_2$ ou CO , conduisant à la formation d'une structure poreuse. Ce procédé sera développé plus amplement dans le chapitre 4.

5.2 Utilisation des biochars

Les différentes caractéristiques du biochar peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements et l'élimination des polluants de l'eau et de l'air [31]. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également, utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant l'hydrogénation, l'oxydation, l'halogénéation, l'hydratation, l'isomérisation et la polymérisation [87]–[89].

Adsorbant

Le procédé d'adsorption par biochar est une technique de séparation, très utilisée dans l'industrie [90]. Parmi les matériaux adsorbants utilisés (gel de silice, zéolites, charbon actif..), le charbon actif est non sélectif, hydrophobe et son coût bas fait de lui le matériau très utilisé dans les procédés d'élimination des goudrons [91].

Dabrowski et al, précisent que le biochar est capable d'adsorber toutes sortes de composés organiques et inorganiques grâce à ses propriétés particulières comme la surface spécifique, l'hétérogénéité chimique et structurale [92]. Bien que depuis de nombreuses années l'adsorption des composés de goudron en phase gazeuse soit largement étudiée, des interrogations persistent quant aux phénomènes dominants qui expliquent les performances de certains charbons par rapport à d'autres [31]. Des mécanismes possibles, ayant pourtant été mis en évidence dans plusieurs recherches, ont conclu que l'adsorption du toluène était gouvernée par une interaction de type donneur-accepteur entre le noyau aromatique de la molécule et la surface du charbon. Ce mécanisme implique que les groupements carbonyles jouent le rôle de donneurs d'électrons et le noyau aromatique du toluène le rôle d'accepteur [93]–[96].

Il ne faut cependant pas oublier que la structure du biochar joue un rôle non négligeable lors de l'adsorption du goudron. En effet, d'après les travaux de Ravenni et Zhang, il est précisé que les pores les plus étroits sont des sites de plus grande énergie et sont donc ceux qui adsorbent favorablement le toluène à de plus basses concentrations. Alors si la capacité d'adsorption du toluène est largement influencée par le volume microporeux aux basses concentrations [96], [97].

Support catalytique

Plusieurs avantages permettant d'utiliser le biochar comme support catalytique, il s'agit de la surface spécifique élevée, la résistance à l'attrition, la stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, la stabilité thermique relativement importante même si le charbon employé en présence de H₂ au-dessus de 450 °C, et en présence d'O₂ au-delà de 250 °C, la variété de formes (la poudre, les granulés, les extrudés, les tissus, les fibres, ...) et de propriétés physico-chimiques (polarité de surface, porosité, distribution de taille de pores, ...), le faible coût de production [31]. La grande surface spécifique et la large distribution des pores du biochar favorisent une bonne dispersion du métal qui est généralement associé à une activité catalytique élevée. En effet, Les cendres, constituées entre autres de métaux, sont capables de contribuer aux caractères catalytiques du biochar, précisément si elles renferment du fer. Ceci peut expliquer pourquoi une déminéralisation des biochars provoquée par l'action l'acide chlorhydrique HCl entraîne un abaissement de la conversion de goudron [98].

En ce qui concerne ses propriétés chimiques, même si le charbon est considéré comme un matériau inerte par rapport aux autres supports catalytiques, tels que la silice et l'alumine [31], [98], sa surface possède des sites actifs qui le rendent moins neutre qu'il n'y paraît. Ils sont situés au niveau des défauts ou des extrémités de la structure graphitique ou sont constitués par les groupes fonctionnels résultant de la présence d'hétéroatomes (principalement l'oxygène et l'azote). Les biochars sont utilisés comme supports de métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Au), d'oxydes métalliques (oxydes de Cu, Fe, Mo, Ni, Ce) ou bimétalliques. Il existe de nombreux exemples d'applications de ces catalyseurs supportés sur charbons [99]–[101].

Catalyseur

Les propriétés catalytiques du charbon ont été mises en évidence il y a plusieurs dizaines d'années. En effet, le biochar peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, de semi-conducteur ou d'isolant. Les plus importantes applications industrielles du

biochar comme catalyseur sont la production du phosgène et l'oxydation de gaz nocifs, tels que SO₂, NO et H₂S dans la dépollution d'air [92]. Son application à des réactifs liquides est plus récente.

6 Biomasses étudiées pour la production de biochar

La biomasse est essentiellement une substance issue de matière végétale ou animale, cette matière première provient de cultures agricoles dédiées, les produits forestiers et marins, les boues municipales ou d'industries, mais aussi les déchets municipaux. Le terme biomasse fait cependant habituellement référence à une matière première de source non fossilisée. La biomasse contient surtout les éléments organiques suivants : le carbone, l'hydrogène et l'oxygène (C, H, O) ainsi qu'une quantité moindre d'azote et des quantités minimales de soufre (Tableau 1. 6). Les biochars sont produits à partir de la biomasse et leurs caractéristiques proviennent directement de la matière première à partir de laquelle il est obtenu.

Dans le cadre de ce travail, les biomasses étudiées sont des résidus issus de l'activité humaine : le marc de café et les noyaux dattes. Dans cette section, les biomasses, leur gisement et leurs caractéristiques générales sont présentés.

6.1 Gisements

Dans ce travail, le choix du type de résidus s'est porté sur le marc de café et les noyaux de dattes. Il font principalement suite à des travaux précédents et qui avaient pour but d'utiliser les déchets de ces biomasses comme source d'adsorbants pour les gaz toxiques et divers liquides issus de la pyrolyse de pneus usagés [102]. Les gisements du marc de café et des noyaux de dattes sont conséquents, disponibles et abordables.

Actuellement, le café fait partie des produits alimentaires les plus consommés dans le monde. Par conséquent, une énorme quantité de ce résidu est produite. La production annuelle mondiale de marc de café par les industries de production de café soluble est d'environ 6 millions de tonnes. Ce qui peut poser plusieurs problèmes en termes d'élimination appropriée [42].

La production mondiale de dattes se situe entre 5,5 et 6 millions de tonnes/an dans 34 pays, dont l'Égypte, l'Iran, l'Arabie Saoudite, les Emirats Arabes, l'Irak, le Pakistan et l'Algérie, d'après les données de la FAO [103]. La Tunisie a produit environ 250 000 tonnes de dattes en 2016 [104] tandis que la production annuelle de l'Algérie est estimée à 300 000-320 000 tonnes [103], [104]. Cette production considérable génère d'importantes quantités de déchets solides,

tels que les noyaux de dattes et les branches qui sont jetées ou mélangées à l'alimentation animale.

6.2 Propriétés physico-chimiques

Analyses élémentaires

Les caractéristiques physico-chimiques sont susceptibles d'intervenir dans le comportement épuratoire des biochars issus des différentes biomasses étudiées, qu'ils soient utilisés comme adsorbants ou comme catalyseurs. Les propriétés chimiques et physiques des résidus utilisés dans cette étude sont indiquées dans le Tableau 1. 6. Les résultats de la caractérisation physico-chimiques des résidus utilisés montrent que les noyaux des dattes et le marc de café contiennent plus de carbone et moins d'oxygène (d'où un O/C \sim 0,8-0,9) que ceux étudiés en littérature [105], [106]. Ce faible rapport signifie que les résidus utilisés contiennent plus de lignine. Ces biomasses peuvent être également exploitées comme un support de catalyseur.

Par ailleurs, l'analyse ultime montre que le marc de café étudié dans ce travail contient plus d'azote (\sim 2,3 % m) que les autres biomasses lignocellulosiques (0,1-0,9 % m). Cela est dû à une teneur en protéines plus importante dans ce résidu.

Le pourcentage en matière volatile est important pour les quatre résidus agricoles étudiés (de 76,9 à 77,9 %m). Cela démontre qu'elles sont favorables à la carbonisation (pyrolyse). En effet, plus la matière volatile est élevée, meilleure est la conversion.

Une faible teneur en cendres est obtenue pour les résidus étudiés en la comparant par rapport à celles de la littérature (1,2 et 1,8 % m respectivement), ce qui peut diminuer les coûts de traitement et augmenter la conversion d'énergie.

Une bonne concordance entre les résultats obtenus et la littérature concernant le pouvoir calorifique qui varie entre 19,9 à 21,4 MJ/kg, pour les résidus testés. Pour synthétiser les observations ci-dessus, on peut conclure que, les résidus de noyaux de dattes et le marc du café peuvent être d'excellents candidats pour en tirer des sources d'énergie alternatives [48].

Tableau 1. 6 : Caractérisation physico-chimique de la biomasse [48]

Biomasses	Analyse des fibres (%)			Analyse élémentaire (% m)					Analyse immédiate (% m)			PCI (MJ/kg)
	Cellulose	Hemicellulose	Lignine	C	H	N	S	O ¹	Taux volatils ²	Carbone Fixe	Cendres	
Noyaux de dattes ³	22,5	48,2	25,7	47,9	6,6	0,9	<0,06	43,4	77,6	21,2	1,2	19,9
Noyaux de dattes ⁴	32,8	30,2	37,1	47,1	6,6	0,9	-	44	83,3	14,9	1,4	-
Marc de café ⁵	32,0	35,0	25,0	50,4	6,9	2,4	<0,06	38,5	77,9	20,3	1,8	21,4
Marc de café ⁶	10,6	36,6	40,6	53,9	7,1	2,3	-	35,8	76,4	22,7	0,9	23,4

Analyse minérale de la matière première

L'analyse minérale permet d'étudier la teneur en minéraux de la biomasse. Ces derniers sont principalement constitués de 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 (K, Na, etc.) et alcalino-terreux (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. La hausse de la température de pyrolyse entraîne une augmentation de la teneur en carbone et en cendres des biochars. La pyrolyse lente permet de limiter la volatilisation des espèces minérales.

Les résultats montrent que les noyaux des dattes, les noyaux d'olives et le marc du café contiennent des pourcentages élevés de potassium (K). Il en résulte que ces derniers possèdent des capacités importantes pour la production des biochars. On remarque d'après l'analyse minérale des biomasses étudiées les quantités de métaux alcalins et de Cl (halogène) dans les

¹ Obtenu par la différence.

² Base sèche.

³ Noyaux de dattes de notre étude

⁴ Noyaux de dattes de la littérature

⁵ Marc de café de notre étude

⁶ Marc de café de la littérature

résidus de dattes, les noyaux d'olives et le marc de café sont faibles (moins de 10 % m). Cet aspect les place comme des bons précurseurs du combustible (Tableau 1. 7).

Tableau 1. 7 : Composition minérale moyenne des résidus des différentes biomasses (% m) [48]

Espèces minérales (%m base sèche)	Matériaux	
	MC	ND
K	0,176 ±0,064	0,140 ±0,012
Cl	0,040 ±0,007	0,044 ±0,010
Ca	0,063 ±0,004	0,021 ±0,009
P	0,046 ±0,006	0,058 ±0,013
S	0,060 ±0,008	0,031 ±0,005
Mg	nd ⁷	0,027 ±0,001
Fe	0,003 ±0,000	0,005 ±0,000
Si	nd	0,004 ±0,001
Al	nd	nd
Cu	nd	nd
Mn	nd	nd

Le potassium est le principal élément contenu dans le marc de café et les noyaux de dattes (0,176 ±0,064 et 0,140 ±0,012 en % m base sèche respectivement).

⁷ nd : non détecté (< 0,001 % m)

7 Conclusion

Afin de contribuer à l'épuration des gaz issus des procédés thermochimiques (pyrolyse et pyrogazéification) et à la valorisation des déchets issus de la biomasse d'une manière efficace, une prospection bibliographique faisant état des procédés et voies existantes dans ce domaine a été réalisée. Le principal verrou limitant ces technologies est la gestion des goudrons, qui ont été présentés. Différentes solutions pour leur épuration et élimination ont été proposées. Il est constaté que les biochars de biomasse issue de procédés thermochimiques tel que la pyrolyse, s'avèrent être potentiellement une excellente alternative de par leurs abondances et leurs faibles coûts de production, mais aussi l'abondance du gisement de ces matières premières ainsi que ses caractères physico-chimiques favorables encourageant fortement à leurs utilisations comme catalyseur par adsorption et craquage des goudrons.

Le choix de ces biomasses étudiées à savoir le marc de café et les noyaux de dattes fait suite notamment, à une précédente thèse (Projet PHC-Utique) portant sur la désulfuration des volatils et particulièrement, les composés organo-soufrés issus de la pyrolyse des pneus usagés.

Le chapitre suivant présente les travaux réalisés pour l'étude expérimentale des performances épuratoires des biochars issus de résidus obtenus, avec les moyens mis en œuvre pour cette étude.

Chapitre 2 : Etude expérimentale de la conversion du toluène

1 Introduction

Ce chapitre présente les travaux réalisés pour l'étude expérimentale des performances épuratoires des biochars issus de résidus obtenus. Le choix des conditions opératoires est basé sur l'analyse bibliographique portant sur l'épuration de gaz de synthèse sur lit fixe de charbon afin de permettre la comparaison des résultats. Ainsi, les expérimentations dans ces travaux sont réalisées à des températures comprises entre 700 et 950 ° C avec des temps de séjour allant de 0,3 à 2,6 s. Des taux de conversion du toluène situés entre 51 à 99,9 % sont obtenus dans ces conditions [45], [81], [107], [108].

Afin de mesurer l'impact du lit de biochars sur la conversion du toluène et sur la composition du gaz de synthèse, les conditions opératoires de référence, la température et le temps de séjour ont été choisis (Tableau 2. 7). Pour ces essais, la concentration du toluène (9000 ppm) est conservée pour tous les matériaux dans le but d'évaluer uniquement l'efficacité épuratoire des médias utilisés sur la conversion du toluène et les sous-produits de conversion.

Ce chapitre s'articule en quatre parties. La première est consacrée à la présentation des différents matériaux utilisés dans cette étude et le processus de production des biochars issus des noyaux de dattes et marc de café. Ainsi qu'à la caractérisation des biochars obtenus qui seront utilisés pour l'épuration de goudrons dans un réacteur à lit fixe

La seconde section est consacrée à la présentation des moyens expérimentaux utilisés. Le réacteur de traitement est présenté avec une description de son installation, du matériel périphérique permettant de caractériser les gaz en sortie de réacteur. Dans une troisième partie, le protocole d'essai employé est proposé ainsi que les conditions opératoires utilisées.

Enfin, la dernière section s'intéresse aux résultats expérimentaux obtenus. D'abord, les résultats obtenus avec le média de référence BAI donc avec un effet purement thermique. Outre le fait de constituer une référence pour la comparaison avec les autres médias, ces expériences ont permis la qualification du réacteur et notamment, d'étudier les temps d'établissement. Sa détermination est importante pour apprécier les résultats de conversion du toluène. Puis, les performances épuratoires du CAC, $C_{\text{café}}$ et C_{dattes} sont présentées et comparées à celles des BAI. Ainsi, une tentative de distinction des phénomènes de conversion et d'adsorption est proposée selon conditions opératoires (la température et le temps de séjour) pour le toluène et la génération de sous-produits de conversion tel que l'hydrogène H_2 .

2 Goudron étudié

2.1 Choix du goudron modèle

La quantité et la composition des goudrons issus de la pyrogazéification de biomasses dépendent de nombreux facteurs, citons parmi eux le type et les caractéristiques du résidu valorisé, le type de gazéificateur ou encore les paramètres cinétiques du procédé (cf. chapitre 1). Afin de réduire la complexité du mélange de goudron, de nombreux travaux étudient la décomposition du goudron à l'aide de composés modèles [109], [110]. Le Tableau 2. 1 présente une synthèse de l'utilisation des principaux goudrons modèles en laboratoire. Le phénol [79], [111]–[114], le naphthalène [15], [17], [20], [25], [27] ou le toluène [108], [124]–[130], [107], [115]–[118] sont souvent utilisés comme composés modèles de goudron. Le but est d'étudier une molécule seule avec des proportions et conditions opératoires contrôlées afin d'apprécier correctement les mécanismes réactionnels, les performances de médias filtrants et ainsi mieux appréhender le processus de conversion thermo-catalytique, d'adsorption ou les mécanismes de décomposition à la surface des catalyseurs. Par la suite, il est possible de complexifier le polluant en augmentant le nombre de composés testés et donc de se rapprocher du mélange réel de polluants issus d'un procédé thermochimique.

Tableau 2. 1 Synthèse bibliographique des modèles de goudrons utilisés

Goudron modèle	Références bibliographiques				
	[108], [124]–[130], [107], [115]–[118]	[111], [112], [119]–[121]	[79], [111]–[114]	[15], [17], [20], [25], [27]	[131]–[136]
Phénol			X		
Benzène		X			
Xylène					X
Naphtalène				X	
Toluène	X				

Dans ce travail, le toluène a été choisi comme composé modèle de goudron. C'est l'une des principales espèces de goudron formées lors de la conversion de la biomasse avec des processus à haute température (de 800 à 900 °C) [137], [138] et représente près de 24 % du goudron total présent dans le gaz de synthèse [139]. Sa présence dans la classe 3 de la classification des goudrons, le définit, comme un goudron secondaire (composé aromatique

léger). De plus, le toluène est un composé légèrement volatile avec des températures d'ébullition proches de l'eau [140], facilitant ainsi sa mise en œuvre en laboratoire. Le choix du toluène tient également au fait qu'il est l'un des composés les moins réactifs parmi tous les composants des goudrons avec une structure aromatique stable formée lors des processus à haute température [110], c'est donc un composé à la fois très présent et difficile à convertir.

2.2 Mise en œuvre du toluène

Le toluène C_7H_8 (pureté de 99 %) utilisé a été approvisionné chez Sigma-Aldrich Co. Il sera injecté sous forme liquide avant d'être vaporisé à haute température dans le diazote qui sert de gaz vecteur dans le réacteur de conversion. Le mélange obtenu contient une concentration de 12,36 g/Nm³ de toluène, cette valeur correspondant à la concentration en ppm injecté de 9000 ppm \pm 100. Le choix de cette concentration respecte les teneurs tolérées pour certains réacteurs et autres moteurs à combustion internes, soit (<200 g/Nm³), pour éviter toute dégradation du matériels d'étude [48], [141], [142].

3 Obtention des biochars

Les résidus de café et de noyau de datte ne peuvent pas être utilisés directement pour produire des biochars utilisables. Un conditionnement est nécessaire avant leur pyrolyse présentée dans la suite de ce chapitre.

3.1 Conditionnement des résidus de biomasses

Noyaux de dattes

Importés de Tunisie, les noyaux de dattes ont été rincés, séchés et concassés en 4 parties dans le but de s'adapter à la forme cylindrique des différents chars utilisés. Ces résidus sont séchés en étuve minimum 48 h à 80 °C avant d'être stockés en attendant leur pyrolyse. Il est important de concasser les noyaux de dattes, afin d'obtenir in fine des biochars avec une géométrie assimilable grossièrement à une sphère et compatible avec la taille du réacteur (notamment pour respecter le ratio diamètre de biochar/diamètre du réacteur < 1/10) [143].

Marc de café

Provenant de la cafétéria de l'IMT Atlantique, le marc de café employé lors de notre travail est issu du café torréfié en grains de la marque CARAZAO CAFES RICHARD. Le marc de café récupéré a été également séché afin de stabiliser le gisement avant son utilisation. La

forme de poudre du résidu rend difficile son utilisation pour la réalisation d'un lit de média filtrant. Une phase de granulation est donc réalisée en amont de l'étape de pyrolyse.

La poudre de marc de café sèche est mélangée à de l'eau afin de maîtriser le procédé de granulation (qui requiert de l'humidité) au travers d'une matrice de diamètre 4 mm (Figure 2. 1). Ce dispositif de 3,5kW est situé à l'Icam. Différents essais ont été réalisés pour obtenir les bons paramètres process (taux d'humidité, vitesse de rotation et débit de la matière) pour optimiser la qualité des granulés (résistance et longueur).



Figure 2. 1 : Machine de granulation

Les granulés de marc de café obtenus ont un diamètre de 4 mm et une longueur comprise entre 5 et 10 mm (Figure 2. 2), ils sont alors séchés dans l'étuve à une température de 80 °C pendant 48 h minimum, puis stockés pour les essais de pyrolyse.



Figure 2. 2 : Granulés de marc de café secs

3.2 Pyrolyse des biomasses conditionnées

Installation de pyrolyse

Les biochars sont obtenus par pyrolyse avec une installation se trouvant à IMT Atlantique sous des conditions de type de pyrolyse lente.

Le réacteur de volume utile de 3 litres est rempli pour chaque essai de 800 g de biomasse. Il est chauffé à travers une coquille isolante qui étant reliée à un régulateur, lui permet de chauffer avec une puissance maximale de 5 kW. Les deux résistances électriques, chauffant la canalisation, permettent ainsi d'empêcher la condensation des produits volatils de la pyrolyse, qui ne sont d'ailleurs pas exploités durant cette étude. Elles sont commandées par le biais d'un thermocouple positionné en aval de la partie chauffée du conduit et reliées à un régulateur. Le réacteur est vidé avant chaque manipulation dans le but d'expulser les produits volatils issus de la pyrolyse en se servant d'un flux d'azote qui est injecté par la prise. Le gaz présent dans le réacteur est déplacé vers un condenseur refroidi à l'eau. Le contrôle du profil de température lors de la pyrolyse est assuré par quatre thermocouples installés radialement et axialement dans le réacteur. Le profil de température est enregistré dans un micro-ordinateur grâce à centrale d'acquisition. (Figure 2. 3).

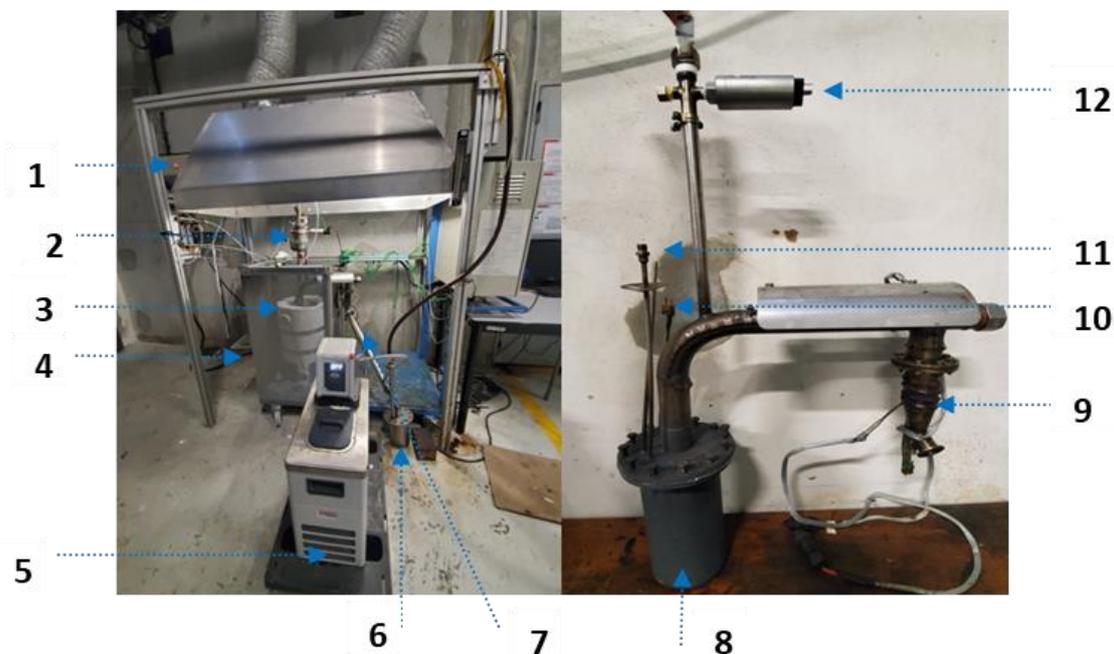


Figure 2. 3 : Dispositif représentant un réacteur de pyrolyse (pyrolyseur) : (1) Extracteur d'air, (2) Condenseur d'huile, (3) Coque isolante, (4) Réacteur de pyrolyse, (5) Machine à froid, (6) Contenant des huiles pyrolytique, (7) Condenseur, (8) Contenant de réacteur (9) Résistance, (10) Thermocouple, (11) Entrée de diazote, (12) Capteur de pression

Protocole opératoire

Le réacteur de pyrolyse est porté à une température de 700 °C, sous atmosphère inerte (N₂) avec un débit d'azote de 18 litres/heure. Le taux de chauffe est de 5 °C/min (2 heures de chauffe), la température est stabilisée pendant 1 heure. Après la carbonisation, la température du lit a été diminuée de 700 à 25°C en 4 heures toujours sous le flux de N₂. Le but est d'éviter la combustion du biochar lors d'une exposition immédiate à l'air ambiant.

4 Médias de comparaison

Deux autres supports seront étudiés afin d'analyser et de comparer les résultats obtenus avec les deux biochars : des billes d'acier inoxydable donc sans porosité, permettant d'apprécier les effets principalement thermiques et un charbon actif commercial dont les propriétés texturales et la composition (catalyseur) devrait lui permettre d'avoir de meilleures performances que les biochars non activés.

4.1 Billes d'acier inoxydable

Les billes d'acier inoxydable (BAI) de type S304 d'un diamètre de 3 mm (Figure 2. 4). Ce média sert de référence « basse », les médias développés devant avoir des performances supérieures. L'absence de porosité des billes aidera à distinguer la conversion thermique de l'adsorption/ craquage catalytique des autres médias.



Figure 2. 4 : Billes en acier inoxydable

4.2 Charbon actif commercial

Le charbon actif commercial de marque EHEIM AKTIV se présente sous forme de granulés cylindriques de 2 mm d'épaisseur et de 3 à 4 mm de longueur (Figure 2. 5). Ses

propriétés texturales et sa composition minérale sont présentées dans la section 5.2 de ce chapitre.



Figure 2. 5 : Charbon actif commercial

5 Caractérisation des médias étudiés

Quatre médias ont donc été choisis dans cette étude : deux biochars issus de résidus de biomasse : de marc de café ($C_{\text{café}}$), de noyaux de dattes (C_{dattes}), un charbon actif commercial (CAC) et des billes d'acier inoxydable (BAI) servant de référence.

La variété et la complexité de ces matériaux vont contribuer influencer les mécanismes réactionnels de conversion du toluène notamment avec des effets d'adsorption et/ou catalytiques. Dans le but de tenter d'identifier les relations existantes entre les propriétés texturales de ces substrats et leur efficacité épuratoire, différentes analyses ont été effectuées pour les caractériser.

5.1 Matériels et méthodes d'analyse

Analyse élémentaire et analyse immédiate

Une analyse préliminaire a été réalisée afin de déterminer la composition élémentaire des biochars suite au procédé de pyrolyse. Celle-ci consiste à mesurer les pourcentages massiques en carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre. Le dispositif est un analyseur de type FLASH EA 1112 Série CHNS-O (Thermo-finnighe instrument, Pays-Bas). L'échantillon est par la suite oxydé sous un flux d'air. Les produits de décomposition sont repérés au moyen d'un catharomètre. L'analyseur est piloté par un logiciel « EA 1112 » et fournit les pourcentages respectifs des différents composés. Cette analyse élémentaire a été utilisée sur les matériaux suivants :

- Résidus des dattes 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).

Le taux d'humidité initial est mesuré en disposant 5 g de matériaux dans une étuve, dont la température est fixée à 105 °C, durant une journée de 24 heures. La pesée est effectuée quotidiennement jusqu'à stabilisation. La perte de masse correspond à la teneur massique en humidité du matériau.

Teneur en minéraux

La teneur en matière minérale (EDX) de chaque matériau a été mesurée en utilisant le modèle de spectrométrie de fluorescence X EDX-800HS2 (Shimadzu, USA) permettant de déterminer la composition des cendres des matériaux employées une multitude d'éléments minéraux tels que (Ca, Mg, K, Fe, P).

Adsorption/désorption à l'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption–désorption de N₂ des chars ont été obtenus à l'aide d'un analyseur de sorption volumétrique, totalement automatisé (3Flex 3500, Micromeritics) et dépendant de la température de l'azote liquide (77 K). Antérieurement à l'analyse, les échantillons de biochars ont été dégazés sous vide à 300 °C pendant une semaine pour le C_{café} et C_{dattes} et durant 24 heures pour le CAC.

Les surfaces spécifiques (S_{BET}), le volume microporeux et l'aire de la surface microporeuse de ces matériaux ont été déterminés en utilisant respectivement, l'équation BET (Brunauer-Emmett-Teller) et la méthode t (t-plot) ainsi que d'autres paramètres.

Groupes oxygénés

Les groupes oxygénés présents à la surface des biochars et du CAC ont été obtenus avec 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.

5.2 Résultats de la caractérisation

Analyses élémentaires et pH

Cette partie rapporte l'évolution de la composition élémentaire et du pH des chars utilisés dans cette étude (CAC, C_{café} et C_{dattes}) après pyrolyse. La composition élémentaire des

biomasses figure dans le (Tableau 2. 2). Les résidus analysés présentent des teneurs élevées en carbone et en oxygène tandis que l'hydrogène et l'azote subsistent en moindre quantité. Cette composition concorde avec celle de la littérature pour les mêmes biomasses [144]–[146]. L'aromaticité et la maturation sont souvent déterminées par les rapports H/C et O/C, respectivement. En procédant à la pyrolyse des matières premières, le rapport H/C a respectivement diminué de 0,13 à 0,017 et de 0,13 à 0,019 pour le C_{dattes} et le C_{café}, précisant la structure aromatique des deux biochars obtenue et suscitant par conséquent un renforcement des liaisons π - π des molécules aromatiques à la surface du biochar. Par ailleurs, la baisse du rapport O/C parallèlement à l'augmentation de la température de production conduit à une diminution de la polarité, ce qui se traduit par l'atténuation du caractère hydrophile des surfaces des biochars produits [147]–[149].

Les réductions des rapports molaires H/C et O/C découle de la suppression des groupes fonctionnels renfermant les atomes O et H de par l'augmentation de la température. Ce phénomène produit ainsi une aromaticité plus élevée et une faible polarité. Généralement, le pH des biochars obtenus se situe autour de 7, soit un pH neutre. Nous constatons également la baisse de l'acidité du produit (biomasse avec un pH autour de 5) après que les biochars aient subi la pyrolyse (biochar avec un pH allant de 7 à 7,5).

Tableau 2. 2 : Analyses élémentaires, pH, humidités des biomasses des biochars et de charbon actif commercial [48]

Matériaux	Composition chimique (m% sur base sèche)						H/C	O/C	pH	pH _{pzc}	Humidité (%)
	C	H	N	S	O ¹	Cendres					
Marc du café (MC)	50,40	6,90	2,40	nd ⁸	38,48	1,8	0,137	0,764	5,12	nm ⁹	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 _{café})	82,72	1,61	2,79	nd	5,88	7,0	0,019	0,071	7,45	7,5	nm
Biochar de noyaux de dattes (C _{dattes})	87,27	1,51	1,62	nd	5,60	4,0	0,017	0,064	7,40	7,4	nm
Charbon actif commercial (CAC)	85,53	0,70	0,27	nd	9,90	3,6	0,008	0,115	7,15	7,0	nm

Teneur en minéraux

La composition des cendres de chaque matériau est analysée par spectrométrie de fluorescence X et est reprise dans le Tableau 2. 3.

Nous pouvons y constater que la concentration relative des minéraux essentiels (Ca, Mg, K et P) s'est accrue suite à la pyrolyse, et cela particulièrement à cause de la perte de la fraction volatile [9]. Quant au potassium, il s'agit du principal élément contenu dans les cendres de C_{café} et de C_{dattes} (à raison de 3,12 et 2,57 % m respectivement), alors que le CAC, lui, contient essentiellement du fer (4,73% m).

⁸ nd : non détecté; traces : concentration inférieure à 0,06 wt%.

⁹ nm : non mesurée

Tableau 2. 3 : Composition minérale de différents matériaux testés [48]

Espèces minérales (%m base sèche)	Matériaux				
	MC	ND	C _{café}	C _{dattes}	C _{AC}
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	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 ¹⁰	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 2. 6, le CAC recèle des quantités conséquentes en soufre et en calcium. En tant que matériaux carbonés, les minéraux tels que le Ca, Mg et K sont censés améliorer leurs pouvoirs catalytiques [145]. Il a été également établi que les métaux de transition (Fe, Al, Co, Ni, Zn), présentent une importante activité catalytique de craquage des goudrons. Quelques-uns de ces éléments sont présents en quantité suffisante dans le CAC (à raison de 4,73% m en Fe), mais en plus petite quantité dans les biochars de type C_{café} et C_{dattes}. Finalement, le CAC semble être un meilleur candidat pour le craquage des goudrons.

¹⁰ nd : non détecté (< 0,001 % m)

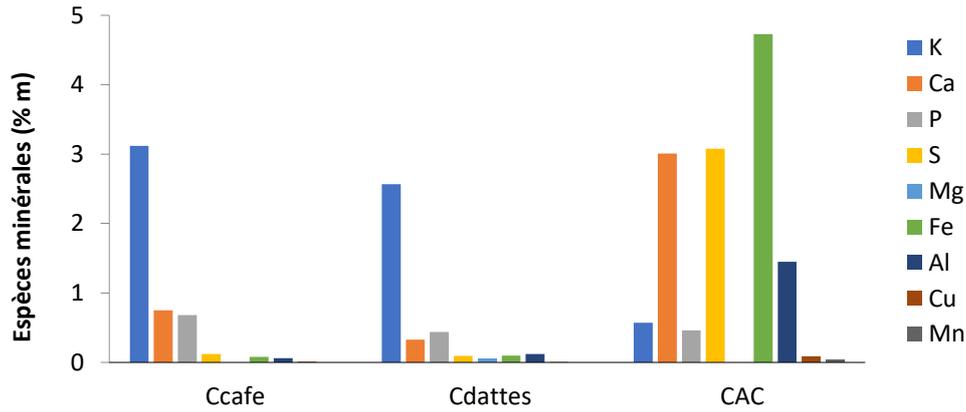


Figure 2. 6 : Distribution des minéraux dans les biochars de marc de café $C_{café}$, de noyaux de dattes C_{dattes} et charbon actif commercial CAC [48]

Adsorption/désorption d'azote à 77 K

L'adsorption d'azote indique que le volume microporeux du CAC est logiquement nettement supérieur aux autres biochars utilisés dans cette étude (Tableau 2. 4), ceux-ci n'étant pas activés. Le $C_{café}$ dispose, de la plus faible surface spécifique (49,44 m^2/g). Son volume microporeux est environ cinquante fois inférieur à celui du CAC alors que son volume mésoporeux est environ cinq fois plus faible que celui du CAC. Les diamètres moyens des pores de trois matériaux sont supérieurs à 2 nm, donc ces adsorbants ont plus de pores dans la région mésoporeuse.

Tableau 2. 4 : Propriétés texturales mesurées par adsorption/désorption d'azote à 77 K [48]

	$C_{café}$	C_{dattes}	CAC
S_{BET} (m^2/g)	49,44	225,63	816,67
Aire de la surface microporeuse S_{mic} (m^2/g)	8,44	140,02	387,32
Aire de la surface externe S_{ext} (m^2/g)	41,07	85,61	429,35
V_{total} des pores (cm^3/g)	0,038	0,144	0,462
$V_{micropores}$ par t-plot (cm^3/g)	0,004	0,073	0,200
$V_{mésopores}$ par BJH (cm^3/g)	0,026	0,055	0,136
Diamètre moyen des pores ¹¹ (nm)	3,098	2,565	2,266

¹¹ Diamètre moyen des pores (4V/S)

Les caractéristiques de sorption des biochars et de charbon actif dépendent des propriétés des pores et de la surface. En effet, un nombre important de micropores et de mésopores confèrera une capacité d'adsorption plus élevée à un matériau donné [146]. La Figure 2. 7 (a, b, c) montre que la diffusion de l'azote à travers des pores est considérablement ralentie. Les trois matériaux présentent également une élévation accrue de la quantité d'azote adsorbée quand ils se rapprochent de la saturation. Ceci peut être conjugué à une condensation dans les vides inter-particulaires [146]. La manifestation d'hystérésis dans les isothermes d'adsorption du diazote à faible température est habituellement combinée à la condensation capillaire dans les structures mésoporeuses [150]–[152]. L'analyse de l'isotherme d'adsorption et de désorption montre que les deux courbes ne sont pas superposées (Figure 2. 7 a et b).

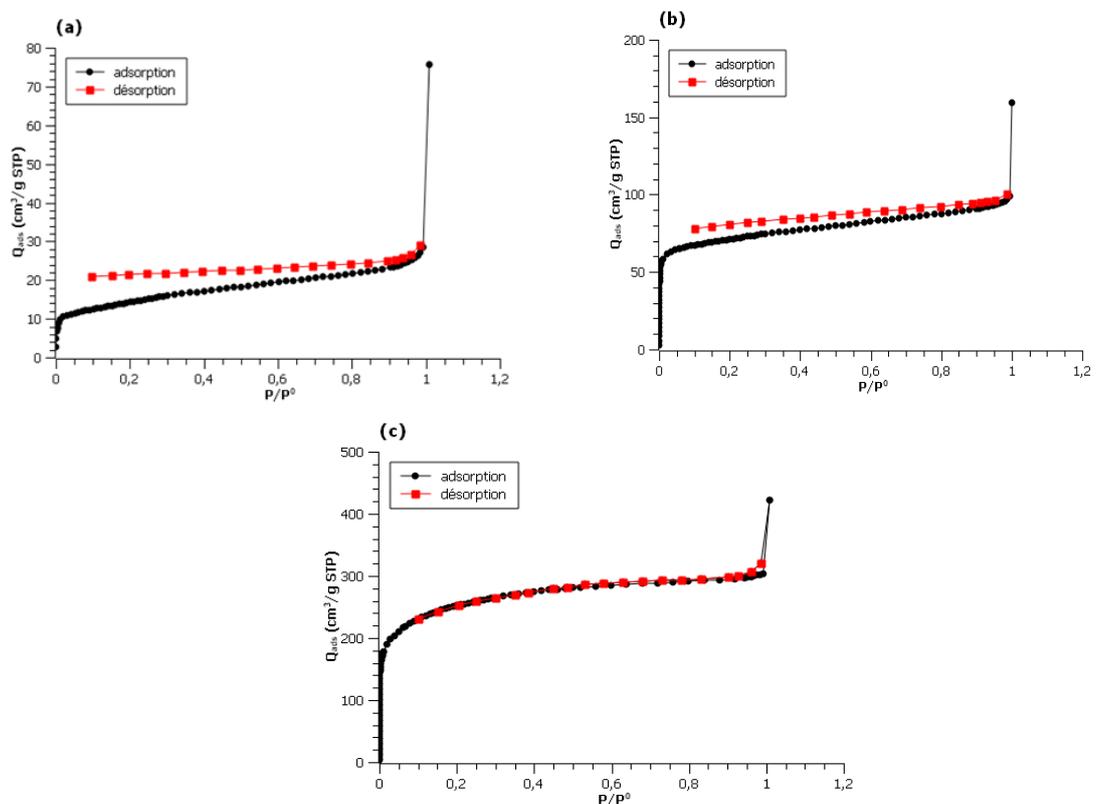


Figure 2. 7 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K de $C_{café}$ (a), C_{dattes} (b) CAC (c) [48]

Pour une teneur en N_2 donnée, l'équilibre de la désorption s'établit pour des plus faibles valeurs que l'équilibre de l'adsorption. C'est le phénomène d'hystérésis, qui ne se manifeste que pour des valeurs $P/P^0 > 0,8$. L'hystérésis s'explique par le fait que les pores des charbons sont en général plus petits en surface qu'en profondeur. La pression de N_2 nécessaire au remplissage est plus élevée que celle à laquelle les pores se vident. L'hystérésis est surtout marquée dans les biochars $C_{café}$ et C_{dattes} .

Groupes oxygénés

Les groupes oxygénés figurant à la surface des biochars et du CAC résultent de la titration de Boehm. La présence de groupes oxygénés se trouve généralement à la surface des matériaux carbonés, ces derniers sont en général constitués de lactones, d'acides carboxyliques ou de phénols ainsi que des groupes basiques comme les groupements carbonyliques, quinoniques et pyrones. Leur influence sur la capacité d'adsorption à de faibles concentrations d'adsorbats a été d'ores et déjà démontré [153]. De plus, il semblerait qu'ils aient également la capacité d'impacter les propriétés catalytiques des adsorbants. En outre, la teneur en groupes oxygénés est assez altérée par une hausse de la température de production. En conséquence, ils se désorbent à la surface des adsorbants à des températures situées en dessous de 800 °C [153].

La caractérisation chimique des médias utilisés tout au long de cette étude en termes de groupements fonctionnels est rapportée dans le Tableau 2. 5. On constate que le C_{café} possède le plus grand nombre de groupes à faible caractère acide (à savoir les groupes carboxyliques) avec une teneur avoisinant les 0,35 mmol/g. Ces groupes fonctionnels sont capables d'interagir avec le milieu gazeux, ce qui aura pour effet de renforcer la capacité d'adsorption ainsi que le rapport de conversion des goudrons [154]. D'un autre côté, nous pouvons déduire que les autres matériaux, (C_{dattes} et CAC) sont nettement plus riches en groupes à caractère acide faible comme les groupes phénoliques et lactoniques, qui améliorent la capacité d'adsorption.

Tableau 2. 5 : Résultats de la titration de Boehm de divers matériaux [48]

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

6 Réacteur de traitement

6.1 Description de l'installation

L'unité pilote est constituée d'un réacteur de conversion ou réacteur de craquage, à été développé à l'Icam et installé au niveau du laboratoire DSEE de l'IMT Atlantique, comme illustrée dans la Figure 2. 8.



Figure 2. 8 : Réacteur de conversion installé au laboratoire DSEE de l'IMT Atlantique

Le banc d'essais est principalement constitué d'un réacteur à lit fixe chauffé électriquement jusqu'à 800 °C, pouvant être garni de différents médias (char, catalyseur ou autre). Ce réacteur tubulaire est en acier inoxydable, d'une capacité de 0,34 litres, de diamètre intérieur de 0,038 m, et de longueur estimée à 0,3 m. Il renferme cinq thermocouples permettant de mesurer les températures tout le long du lit. Les thermocouples Tc2, Tc3 et Tc4, mesurent la température au sein du lit du réacteur (Figure 2. 8) et les thermocouples Tc1 et Tc5 mesurent la température en aval et en amont du lit.

Un pousse seringue permet d'injecter le polluant en phase liquide. Il est injecté à la base du réacteur après avoir été préchauffé jusqu'à 200 °C, il est ensuite convecté par un gaz porteur (N₂).

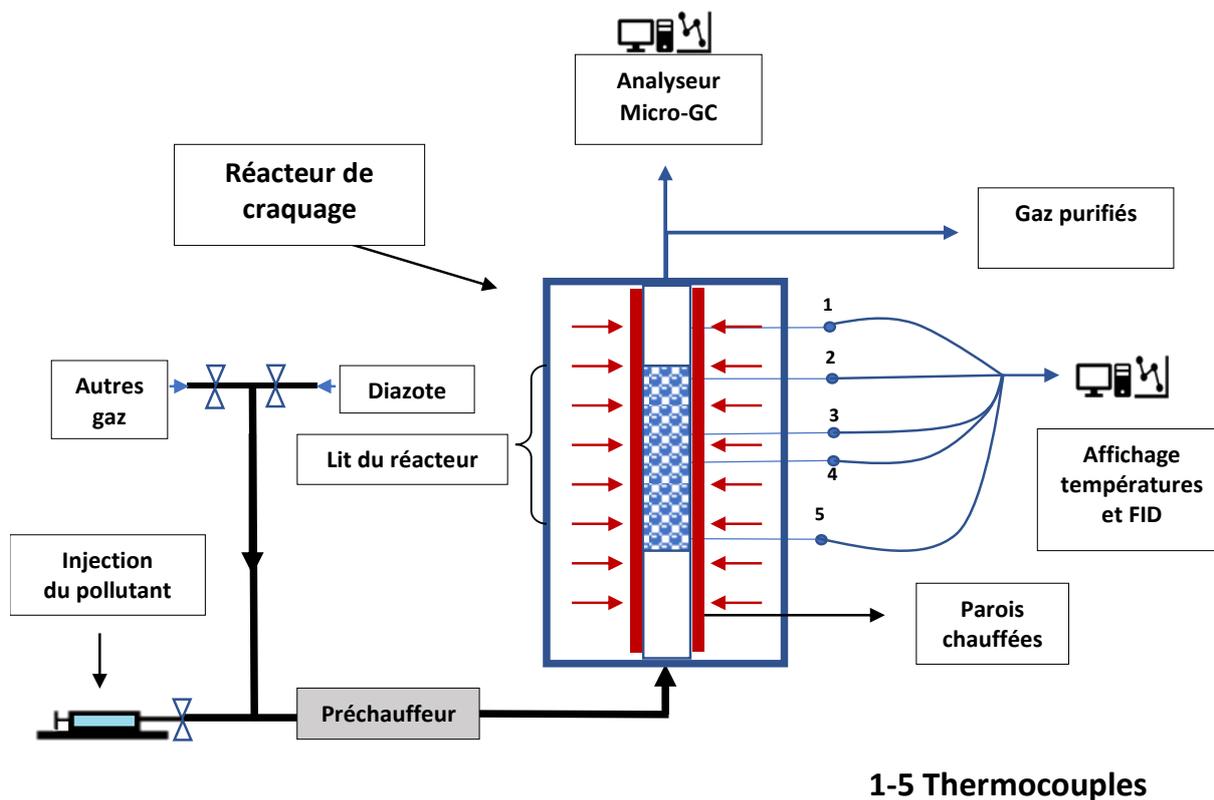


Figure 2. 9 : Schéma général du réacteur de craquage

6.2 Caractérisation des gaz de sortie du réacteur

Contrairement à un réacteur industriel et notamment un pyrolyseur, l'intérêt de ce banc (réacteur) est de pouvoir maîtriser les paramètres opératoires en amont et en aval du procédé. Il faut identifier et tenter de quantifier les espèces qui sont générées lors du passage du toluène dans les médias étudiés.

Analyse des gaz par micro-GC

La micro-GC est un chromatographe en phase gazeuse. Cet analyseur est équipé de quatre colonnes chromatographiques et a pour fonction de quantifier les gaz permanents ainsi que les goudrons. Cet appareil (SRA instruments R-3000) est calibré pour tous les composants du gaz de production, en prélevant des échantillons chaque 3 minutes à travers les colonnes qui le constituent et l'analysent. Les résultats obtenus en sortie se présentent sous forme de courbes représentant les différentes concentrations de gaz et goudrons en fonction du temps (Figure 2. 10).

Détecteur FID

Le FID est un détecteur à ionisation de flamme, de type (COMBUSTION HFR 400), permettant de détecter les gaz injectés, afin d'obtenir une estimation du temps de rétention.

De l'air et de l'hydrogène ont été utilisés pour la flamme FID, permettant ainsi son bon fonctionnement.

Le temps de séjour est difficile à maîtriser à priori, de par les effets thermiques qui modifient le débit volumique mais aussi le lit de média poreux qui fait varier la section de passage effective des gaz. Le FID permet d'obtenir une estimation du temps de rétention du gaz injecté à posteriori et de régler le débit de diazote pour obtenir le temps de séjour ciblé. Les gaz sont alors aspirés pour être conduits vers la centrale de traitement du laboratoire (Figure 2. 10).

Le banc d'essai se compose donc d'une première partie de conditionnement du polluant, du réacteur en lui-même et de l'unité d'analyse avant l'extraction des gaz (Figure 2. 9 et Figure 2. 10).

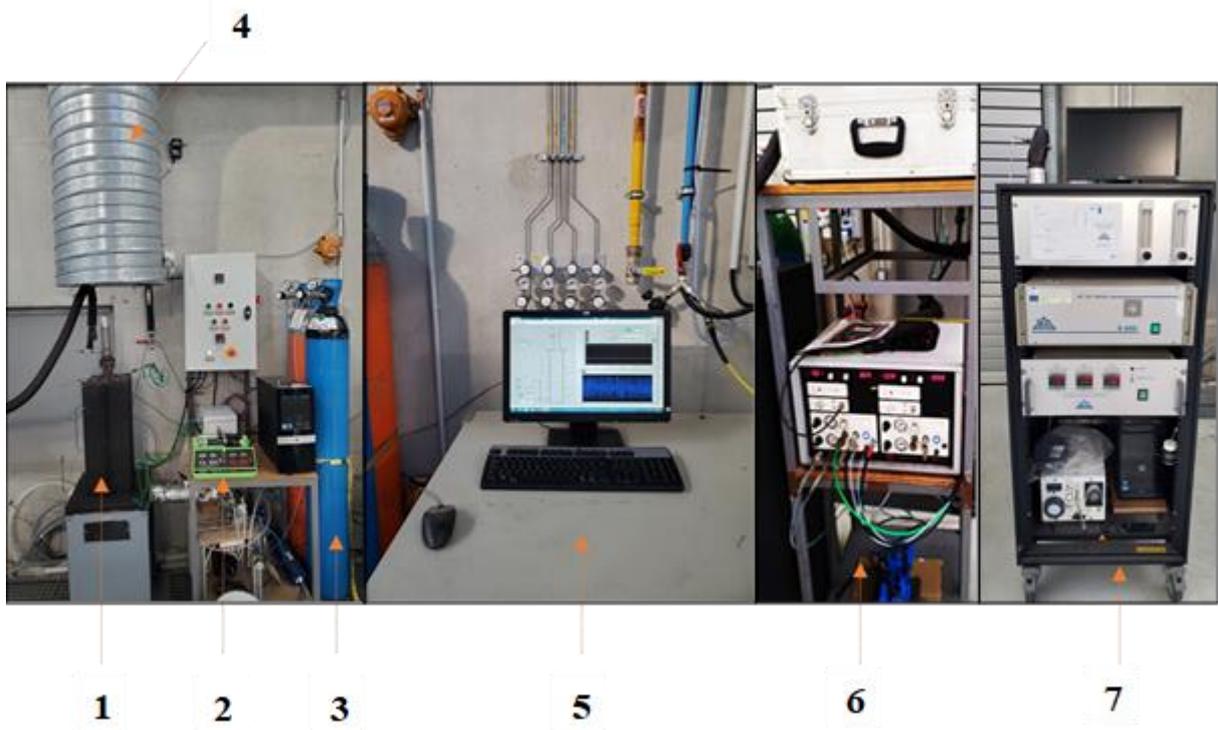


Figure 2. 10 : Représentation du banc d'essai, (1) Réacteur de conversion, (2) Pousse-seringue électrique, (3) Bouteille de diazote, (4) Extracteur d'air, (5) Centrale d'acquisition, (6) FID, (7)

Micro-GC

7 Protocole opératoire

Chaque expérimentation requiert l'emploi d'un lit fixe neuf constitué du média étudié ainsi que de paramètres thermiques et cinétiques qui sont décrits dans cette section.

7.1 Préparation du banc

La quantité de char nécessaire est séchée pendant 24 heures à 105 °C avant d'être introduite dans le support de lit. Le réacteur et le préchauffeur sont mis en chauffe pendant 1h30, jusqu'à atteindre la température souhaitée sous un débit de diazote permettant l'inertage du réacteur. La micro-GC est utilisée lors de cette phase de mise en chauffe pour vérifier notamment, le bon inertage du système.

Le débit d'azote (Q_i) varie selon la température (T) et le temps de séjour (t_s), allant de 0,2 à 0,07 Nm³/h selon la température et le temps de séjour. Après une heure et trente minutes de temps de mise en chauffe et stabilisation, le toluène est injecté via un pousse seringue à doubles seringues sous forme liquide. Les températures testées dans le réacteur varient de 500 à 800 °C avec des temps de séjour de 0,6 et 1,2 secondes et conformes à ceux de la littérature [45], [81], [107], [108].

7.2 Conditions opératoires

Des expériences ont été réalisées sur ce réacteur avec les différentes conditions opératoires, en particulier, la température et le temps de séjour afin d'étudier l'impact de ces paramètres sur les performances de nos chars. Elles sont présentées dans le Tableau 2. 6 suivant:

Tableau 2. 6 : Tableau récapitulatif des essais effectués

Substrats	t_s (s)		T (°C)	Q_v (Nm ³ /h)	Centrée, toluène (ppm)
Billes en acier inoxydable	0,6	1,2	500	0,20	9000
Char de Marc de café ($C_{café}$)			600	0,18	
Char de noyaux de dattes (C_{dattes})			700	0,16	
Charbon actif commercial (CAC)			800	0,14	

Ces expériences ont été entreprises en réplica afin de s'assurer de la qualité des mesures (minimum 3 réplicas)

8 Etude de la conversion du toluène

8.1 Média de référence

Afin de pouvoir étudier les performances épuratoires des biochars issus de pyrolyse de noyaux de dattes et de marc de café ($C_{\text{café}}$, C_{dattes}) pour la conversion du toluène, un média a été choisi pour servir de référence : des billes en acier inoxydable (BAI) de type S304. Ces billes d'un diamètre similaire aux autres médias employés, peuvent permettre de mettre en évidence les effets thermiques des autres de type adsorption/catalytique, pouvant intervenir avec les autres supports.

Le choix des BAI comme référence découle du fait que l'homogénéité de ces dernières dans le lit du réacteur, procure une meilleure conductivité, un transfert thermique (conduction et convection) et une porosité inter-particulaire semblable aux autres médias ($C_{\text{café}}$, C_{dattes} , CAC) et permettent de ce fait, d'obtenir facilement des temps de séjour similaires.

Chaque média a été étudié en fonction de paramètres opératoires : température et temps de séjour (Tableau 2. 7). La concentration de toluène dilué dans le gaz vecteur N_2 , est fixé à 12,36 g/Nm³, soit (9000 ppm \pm 100).

Tableau 2. 7 : Conditions opératoires

Températures	500/ 600/ 700/ 800	°C
Concentration initiale du toluène	9000	[ppm]
Pression	1	[atm]
Temps de séjour	0,6 /1,2	[s]
Volume de lit	0,0114	[cm ³]
Hauteur de lit	0,3	[m]
Diamètre de lit	0,038	[m]
Durée de chaque expérience	60	[min]

La Figure 2. 11 présente une comparaison du taux de conversion du toluène avec le réacteur muni d'un lit de BAI et un réacteur vide, cela pour une température de 500 °C et un temps de séjour (t_s) de 0,6 s.

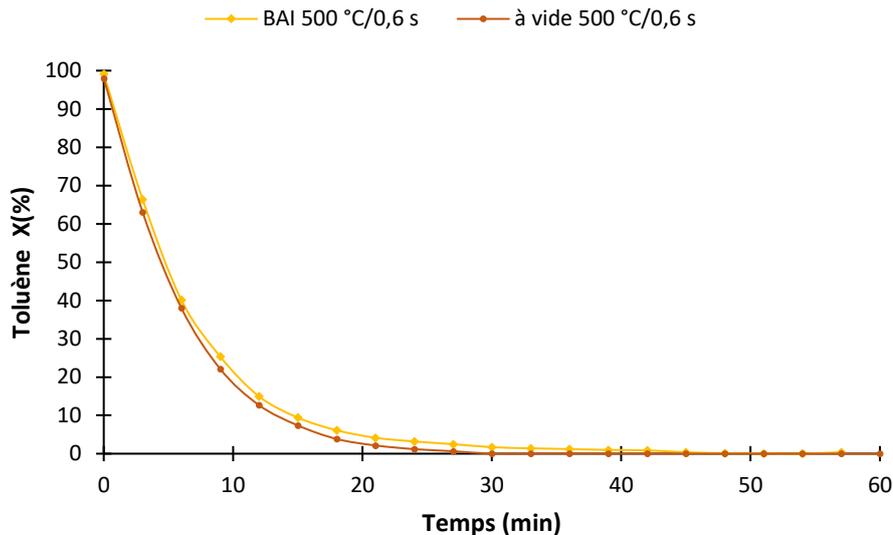


Figure 2. 11 : Comparaison entre un essai à vide et un essai avec BAI à $t_s = 0,6$ s et $T = 500$ °C

Ainsi, à cette « basse » température, aucun impact du média BAI n'est notable, la conversion thermique du toluène est nulle. Malgré tout, un léger dépôt sur les billes est possible, pouvant expliquer la performance légèrement meilleure avec le média BAI.

Les courbes (Figure 2. 11) indiquent un temps d'établissement de l'écoulement (forme décroissante jusqu'à 25 min). Ce phénomène est lié à la taille de notre réacteur qui s'approche de celle d'un procédé à échelle laboratoire. La section suivante s'intéresse à ce phénomène.

8.2 Temps d'établissement de l'écoulement

Le temps d'établissement est le temps nécessaire pour équilibrer la sortie et la conversion correspondante due au remplissage et à l'homogénéisation du polluant dans le volume de lit.

Ayant pour but de déterminer le temps d'établissement, une expérience a été réalisée avec les conditions opératoires suivantes : $T = 500$ °C, $t_s = 0,6$ s, l'utilisation du média BAI pendant 2 heures de temps (Figure 2. 12). Du toluène (concentration 9000 ppm) est d'abord injecté pendant une heure à l'intérieur du réacteur avec un débit de $0,20$ Nm³/h de diazote. L'injection du toluène est interrompue après 60 minutes et l'expérience se poursuit pendant les 60 minutes suivantes.

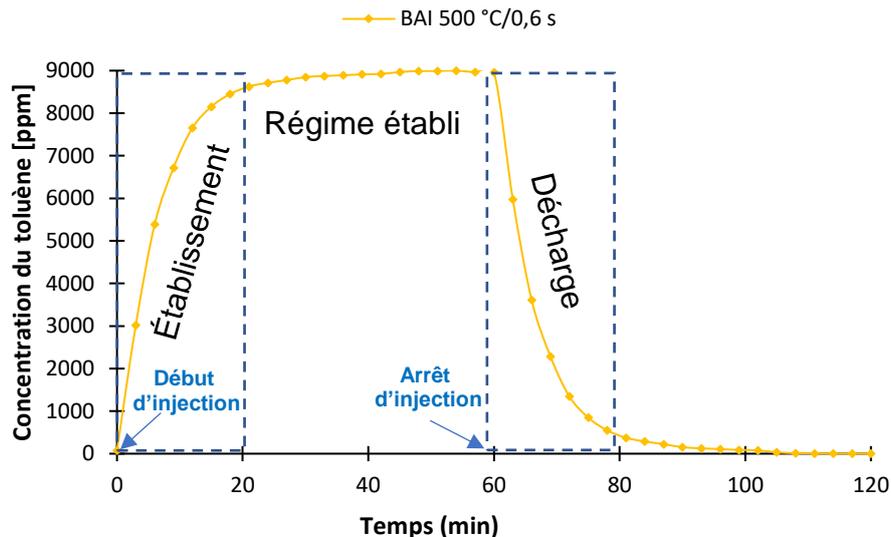


Figure 2. 12 : Courbe de concentration du toluène représentant le temps d'établissement

La Figure 2. 12 présente les résultats obtenus avec le tracé de la concentration de toluène en sortie de réacteur. On observe un temps d'établissement proche de 20 minutes, que l'on retrouve lors de la phase d'arrêt après l'injection du toluène. Bien que le FID détecte instantanément du toluène en sortie du réacteur, il y a un temps d'établissement nécessaire afin d'homogénéiser les flux et atteindre un régime d'écoulement établi. Certaines études se sont intéressées à ce phénomène afin de pouvoir le dissocier du phénomène de conversion [155].

Ainsi, pour évaluer un taux de conversion du toluène en régime établi, il est nécessaire d'étudier les résultats après 45 min, pour être en situation d'écoulement établi. Pour autant, le taux de conversion lors de la phase d'établissement peut être comparé à celui obtenu avec les BAI. Il peut, par exemple, mettre en évidence des phénomènes d'adsorption.

8.3 Conversion thermique du toluène avec le média BAI

Les taux de conversion du toluène avec le média BAI sont présentés sur la Figure 2. 13 pour les différentes températures étudiées.

La conversion du toluène par craquage thermique n'apparaît clairement, pour le temps de séjour de 0,6 s, que pour des températures supérieures à 700 °C. Elle est de l'ordre de 1 % à 500 °C et atteint plus de 10 % à 800 °C. A noter que la précision des mesures ne permet sans doute pas, de considérer que 1 % soit représentatif. En effet, ce chiffre est dans l'incertitude de mesure.

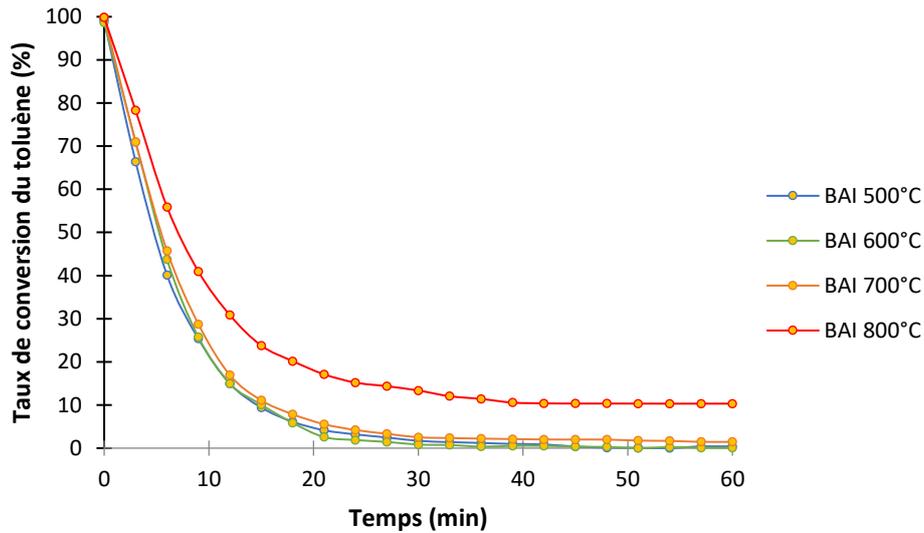


Figure 2. 13 : Essais de conversion thermique avec le média BAI à $t_s=0,6$ s et $T= (500, 600, 700, 800$ °C)

Sur la Figure 2. 14, le temps de séjour a été doublé, la conversion du toluène apparait logiquement plus importante. Pour la température la plus élevée de 800 °C, le taux de conversion a plus que doublé pour atteindre près de 22 %. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux sur le craquage thermique sur le toluène [107], [156], [157]. Un craquage thermique complet du toluène peut être possible à une température de réaction supérieure à 900 °C avec un temps de séjour inférieur à 2 s.

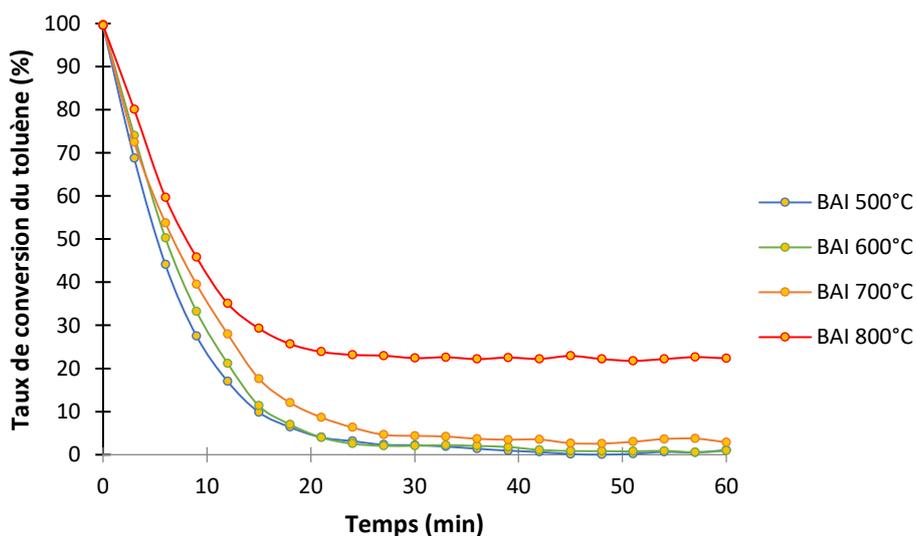


Figure 2. 14 : Essais de conversion thermique avec le média BAI à $t_s=1,2$ s et $T= (500, 600, 700, 800$ °C)

Ainsi, la conversion significative du toluène par craquage thermique n'est constatée qu'à partir de 800 °C avec le taux de conversion de l'ordre de 22% en régime établi. Ces courbes et valeurs seront nos références pour apprécier l'efficacité des biochars.

8.4 Conversion/adsorption du toluène avec les chars

Dans la suite de ce chapitre, les résultats obtenus pour les différents médias étudiés sont présentés d'abord en fonction de la température pour les deux temps de séjours étudiés puis comparés sur la base d'un taux de conversion à 60 min.

Résultats pour la température $T=500\text{ °C}$

Les Figure 2. 15 et Figure 2. 16 présentent l'évolution du taux de toluène en sortie du réacteur durant les essais de conversion à 500 °C pour des temps de séjours de 0,6 et 1,2 s.

Concernant le CAC, dès 500 °C ce média a un comportement très différent des autres supports. Sa grande porosité ($S_{\text{BET}} > 800\text{ m}^2/\text{g}$) engendre un phénomène d'adsorption dès le début de l'injection du toluène qui lui confère des propriétés épuratoires intéressantes. Ainsi, lors de la phase d'établissement, le taux apparent de toluène est supérieur à 95 % pendant environ 15 min pour les deux temps de séjour.

Après 60 min, la conversion du toluène atteint 8 % pour un $t_s=0,6\text{ s}$ et 18 % avec un $t_s=1,2\text{ s}$. Cette conversion est attribuée à un craquage catalytique due à la présence de minéraux avec un pouvoir catalytique (4,73% m en Fe) dans le CAC [158]. La micro-GC détecte une production de CO_2 venant confirmer ce mécanisme.

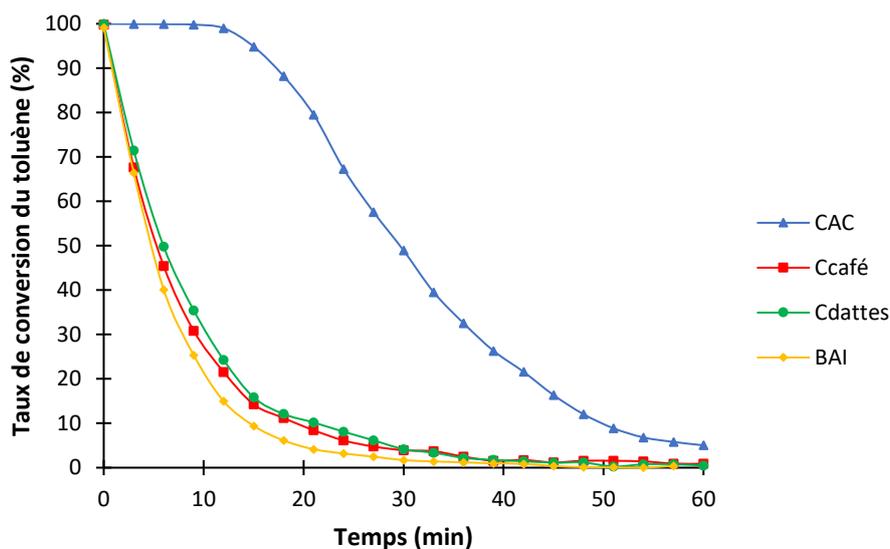


Figure 2. 15 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à $T=500\text{ °C}$ et $t_s=0,6\text{ s}$.

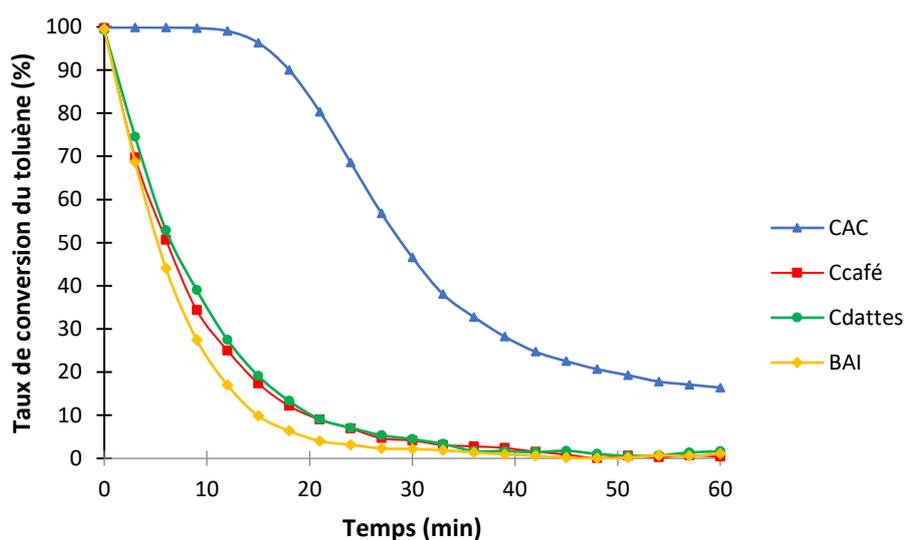


Figure 2. 16 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à $T=500\text{ °C}$ et $t_s=1,2\text{ s}$

Concernant les deux biochars $C_{café}$ et C_{dattes} , leur efficacité respective à 500 °C est quasi identique, aucun craquage thermique n'est constaté en écoulement établi. Ceci étant, un phénomène d'adsorption est possible lors de la phase d'établissement, la conversion du toluène étant supérieure à celle des billes d'acier. Ce type de résultat a déjà été observé dans la littérature [48]. Les résultats à plus hautes températures viennent conforter cette analyse. La micro-GC ne détecte aucune autre espèce produite hormis le toluène pour les deux biochars à cette température et n'infirme donc pas l'hypothèse d'adsorption ou de dépôt en surface du toluène.

Résultats pour la température $T=600\text{ °C}$

Les Figure 2. 17 et Figure 2. 18 présentent l'évolution du taux de toluène en sortie du réacteur pour une température de 600 °C et à des temps de séjours respectivement de 0,6 et 1,2s. Quelques traces de H_2 sont mesurées par la Micro-GC ($<0,1\%$) pour le CAC.

Pour l'ensemble des chars, les phénomènes d'adsorption sont moindres (par rapport à ceux obtenus à 500 °C). L'augmentation de l'agitation moléculaire due à la hausse de température peut expliquer ce phénomène. Cette tendance est visible sur les résultats obtenus avec les biochars qui ont désormais des performances identiques aux BAI, mais également sur le CAC qui offre des performances plus faibles lors de la phase d'établissement avec un taux de toluène en phase d'établissement de près de 95 % pendant un peu plus de 10 min, soit quasiment 30 % moins longtemps que pour la température de 500 °C .

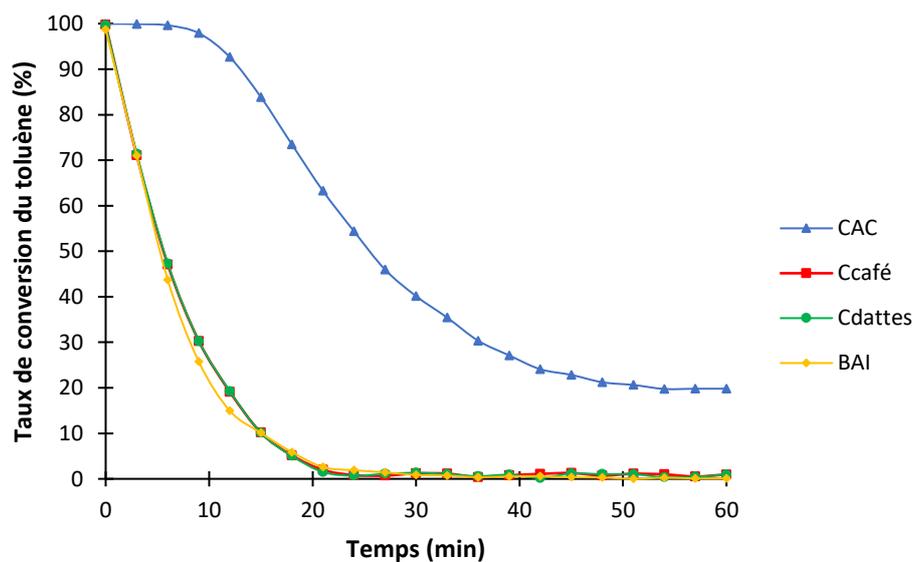


Figure 2. 17 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à $T=600\text{ °C}$ et $t_s=0,6\text{ s}$

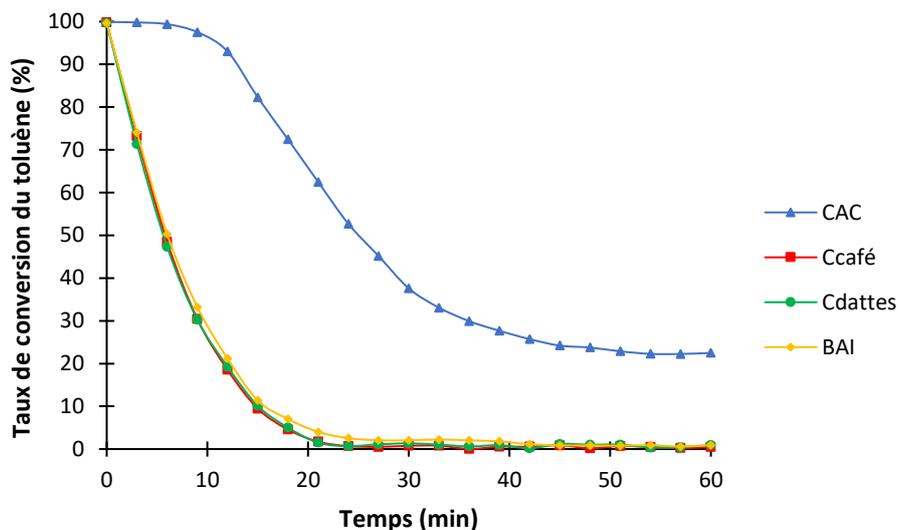


Figure 2. 18 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à $T=600\text{ °C}$ et $t_s=1,2\text{ s}$

Par ailleurs, en régime établi, le taux de conversion par craquage thermique pour le CAC a augmenté de 5 à 19 % pour un $t_s=0,6\text{ s}$ et de 16 à 22 % pour un $t_s=1,2\text{ s}$. Les résultats obtenus avec les biochars n'indiquent aucune activité de craquage notable. Les performances sont similaires à celles obtenues avec les BAI. Le doublement du temps de séjour n'a pas un impact fort sur la performance des chars.

Résultats pour la température $T=700\text{ °C}$

Les Figure 2. 19 et Figure 2. 20 représentent l'évolution du taux de toluène en sortie du réacteur pour une température de 700 °C et à des temps de séjours respectivement de $0,6$ et $1,2\text{ s}$. A partir de ce niveau de température, le comportement de chaque média évolue, marquant le début du régime de conversion thermique pour les BAI et les biochars, le CAC, quant à lui, montre une activité catalytique claire. En effet, la conversion du toluène avec le CAC est supérieure à 90 % pour un $t_s=0,6\text{ s}$ durant tout l'essai que ce soit en phase d'établissement ou en régime établi. On note une décroissance lente du taux de conversion attribuable soit à un régime encore mal établi ou une désactivation du CAC. Pour un $t_s=1,2\text{ s}$, la conversion est supérieure à 98 % sur toute la durée de l'essai.

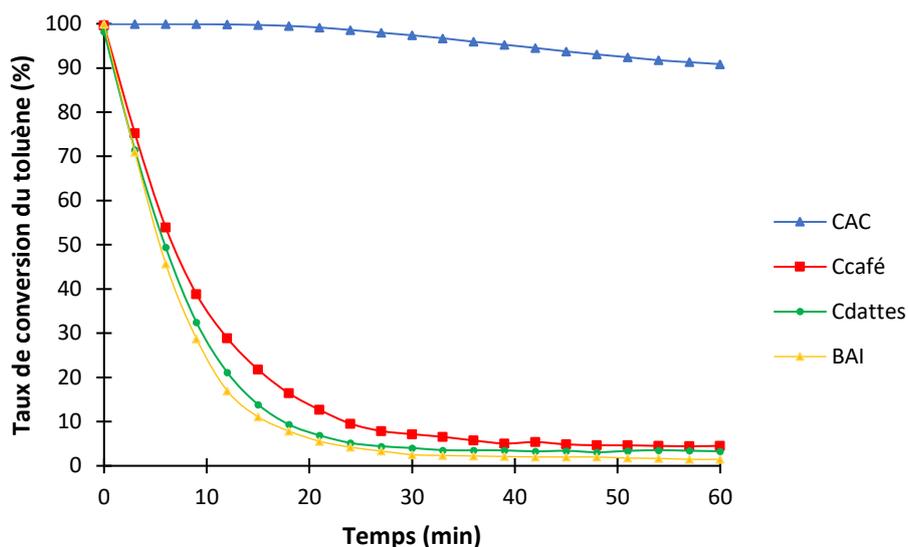


Figure 2. 19 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $t_s=0,6\text{ s}$

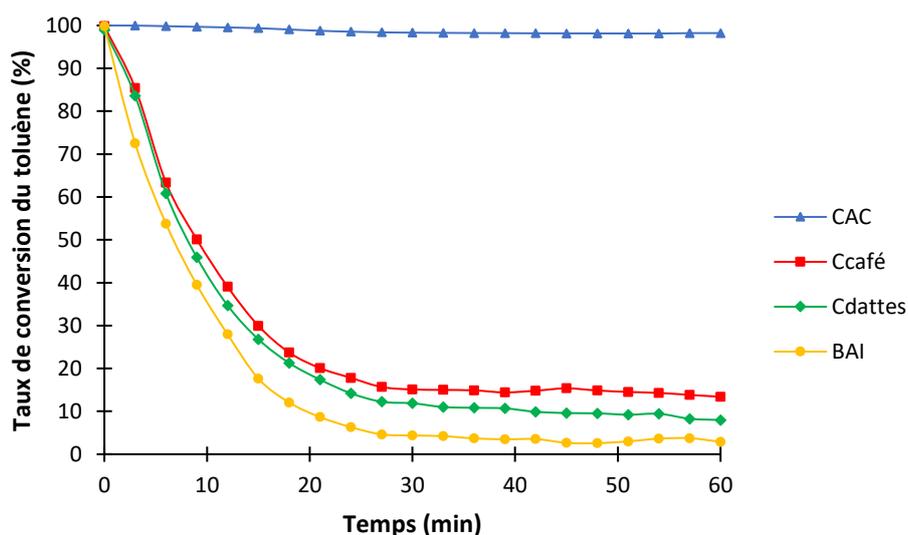


Figure 2. 20 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $t_s=1,2\text{ s}$

Le biochar $C_{\text{café}}$ présente des résultats légèrement meilleurs que ceux des C_{dattes} pour les deux temps de séjours. Les résultats avec biochars indiquent un début de craquage thermocatalytique avec une conversion de l'ordre de 3 à 4 % contre 1,5 % pour les BAI pour un $t_s= 0,6\text{ s}$. Pour le second temps de séjour, les écarts se creusent entre les deux biochars mais également avec les BAI. Le $C_{\text{café}}$ semble ainsi meilleur avec près de 14 % de conversion contre 9 % pour le C_{dattes} , par contre le BAI stagne à 3 % en étant limité au craquage thermique.

La formation de H_2 s'intensifie, avec 0,40 % pour le CAC et 0,20 % pour le $C_{\text{café}}$ et le C_{dattes} . Des traces de CO_2 sont également relevées pour les 3 charbons, elles constituent, en moyenne, 0,02 % du volume. Ces productions confirment les réactions de craquage.

Résultats pour la température $T=800\text{ °C}$

Les Figure 2. 21 et Figure 2. 22 soulignent l'évolution du taux de toluène en sortie du réacteur pour une température de 800 °C et à des temps de séjours respectivement de 0,6 et 1,2 s.

A cette température, le CAC 100 % est en capacité de convertir par craquage thermo-catalytique 100% du toluène injecté quel que soit le temps de séjour. Autrement dit, si le but est de convertir 100% du toluène avec du CAC, un t_s de 0,6 s et un lit de 0,2 m, sont nécessaires pour atteindre cet objectif.

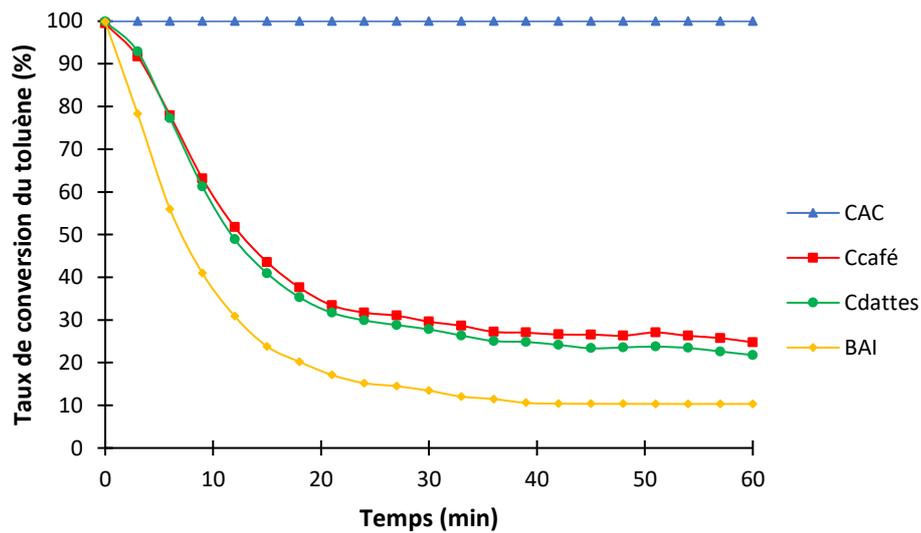


Figure 2. 21 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à $T=800\text{ °C}$ et $t_s=0,6\text{ s}$

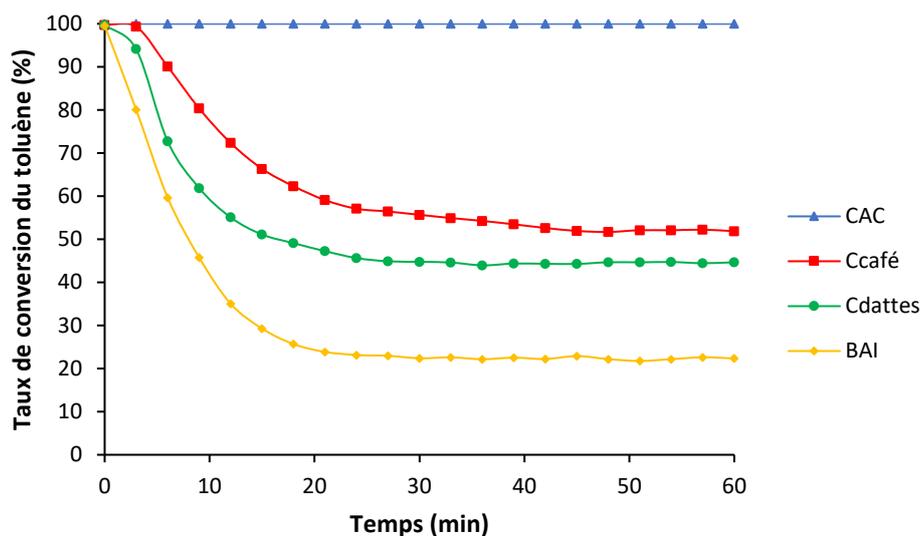


Figure 2. 22 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps pour différents médias à $T=800\text{ °C}$ et $t_s=1,2\text{ s}$

Pour les biochars et BAI, le classement est identique aux résultats obtenus pour 700 °C . Le $C_{\text{café}}$ offre une performance légèrement supérieure au C_{dattes} avec près de 26 % de conversion contre 23 % en régime établi. Avec les BAI, le taux de conversion est moindre, de l'ordre de 10 %, il augmente à 22 % avec un temps de séjour de 1,2 s, alors que ceux de $C_{\text{café}}$ et C_{dattes} arrivent respectivement, à 52 % et 44 %, soit près du double.

Concernant la production de co-produits gazeux, le taux H_2 dans les gaz de sortie augmente toujours avec des taux de 0,65 % pour le CAC et de 0,50 % en moyenne pour les biochars, toujours avec des traces de CO_2 . A noter qu'aucun produit n'a été enregistré pour les billes en acier inoxydable.

Les résultats semblent stables en régime établi bien que la désactivation des catalyseurs n'ait pas été étudiée. Le $C_{\text{café}}$ constitue le meilleur candidat entre les biochars employés lors de cette étude ayant pour visée l'élimination du toluène.

8.5 Influence des paramètres opératoires sur la conversion

Les Figure 2. 23 et Figure 2. 24 rapportent l'évolution du taux de conversion du toluène obtenu en régime établi en fonction du média étudié, de la température et respectivement pour les temps de séjour de 0,6 et 1,2 s.

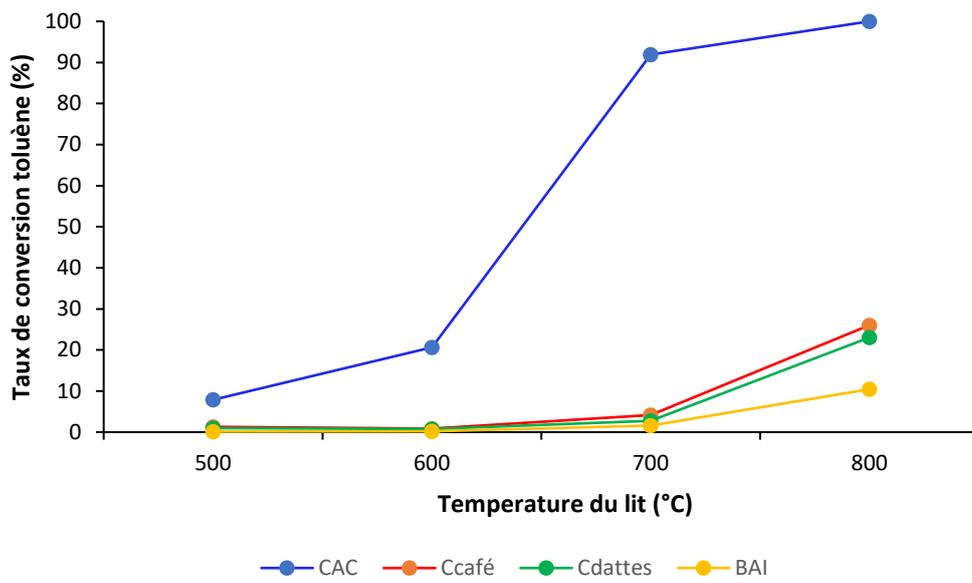


Figure 2. 23 : Evolution du taux de conversion de toluène en fonction de température pour les différents matériaux à $t_s=0.6$ s

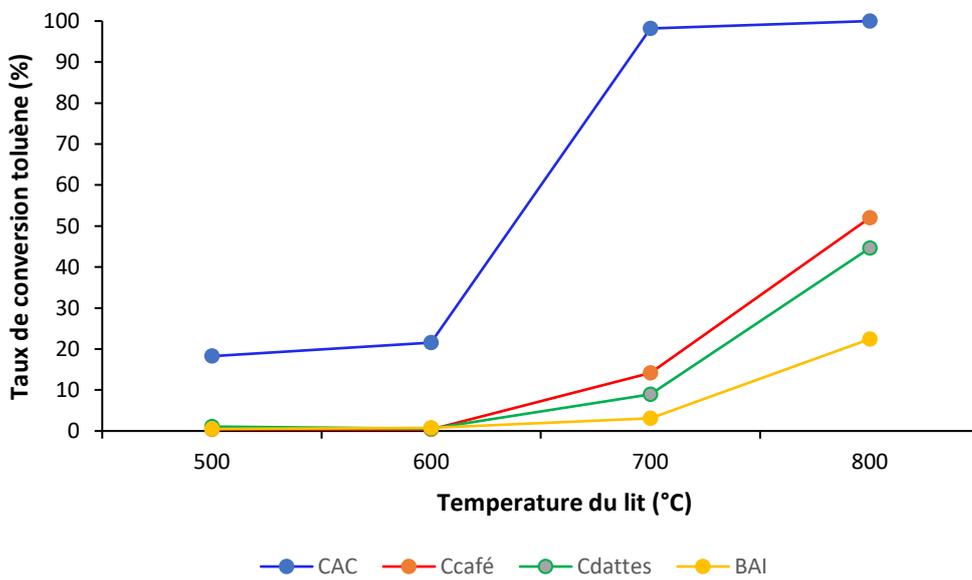


Figure 2. 24 : Evolution du taux de conversion de toluène en fonction de température pour les différents matériaux à $t_s=1.2$ s

Le Tableau 2. 8 récapitule les taux de toluène obtenus en sortie de réacteur pour les différentes configurations testées.

Tableau 2. 8 : Taux de toluène en régime établi avec les incertitudes à $t_s = 0,6$ et $1,2$ s

Temps de séjour (s)	Temperature (°C)	CAC (%)	C _{café} (%)	C _{dattes} (%)	BAI (%)
$t_s = 0,6$	500	8 ±0,8%	1±1,7%	1±1,9%	1 ±1,1%
	600	21 ±0,9%	1±1,5%	1±1,7%	1 ±1,3%
	700	92 ±0,5%	4 ±0,9%	3 ±0,9%	2 ±0,9%
	800	100 ±0,0%	26 ±0,4%	23 ±0,5%	10 ±0,5%
$t_s = 1,2$	500	18 ±0,9%	1 ±1,9%	1 ±2,1%	1 ±1,6%
	600	22 ±1,1%	1 ±1,4%	1 ±1,5%	1 ±1,2%
	700	98 ±0,4%	14 ±0,7%	9 ±0,9%	3 ±0,8%
	800	100 ±0,0%	52 ±0,3%	45 ±0,5%	22 ±0,4%

On peut ainsi analyser l'évolution de la conversion du toluène en fonction des paramètres expérimentaux testés.

Impact de la température

Pour chaque média, il s'agit de distinguer la température minimale d'obtention d'un effet de conversion du toluène. Pour le CAC, il est évident qu'elle est proche de 600 °C. A 600 °C, il n'y a un début de conversion qui atteint plus de 90 % à 700 °C. Pour notre autre référence, le BAI, la conversion thermique débute tout juste à 700°C avec 2-3 % de conversion selon le temps de séjour. Pour les biochars, la conversion est plus nette à 700 °C que le BAI avec jusqu'à 4 fois plus de conversion pour le C_{café} et 3 fois avec le C_{dattes}. Ainsi les biochars sont plus performants que les BAI. Cette tendance se retrouve pour la température supérieure de 800 °C pour laquelle les biochars sont à minima deux fois plus performants que les BAI. Ainsi, en dessous de 700°C, aucune activité de conversion n'est obtenue avec les biochars testés. A 800°C, la conversion du toluène dépasse le seuil 50 % pour un t_s de 1,2 s.

Impact du temps de séjour

Pour tous les médias le doublement du temps de séjour n'a d'impact que pour les températures de 700°C minimum donc qu'à partir de l'apparition d'un effet de craquage

thermique/catalytique. Il en est de même pour le CAC ou seule l'adsorption opère majoritairement à ces températures de 500 et 600 °C.

Dès 700°C, la conversion est visible pour les biochars. Le doublement du t_s entraîne un à minima triplement du taux de conversion pour les biochars (de 4 à 14% de conversion pour $C_{\text{café}}$ et de 3 à 9 % pour le C_{dattes}). Le taux de conversion des BAI à 700 °C est relativement faible, il est difficile d'évaluer l'impact du t_s . A 800 °C le taux de conversion double pour les biochars et les BAI. Pour le CAC la conversion est déjà complète. Ainsi, pour les températures où la conversion s'opère, le doublement du t_s entraîne au minimum un doublement du taux de conversion.

Comparaison des médias

Les taux de conversion les plus bas sont obtenus avec les BAI. En effet, en l'absence de porosité et d'effet catalytique, ce média ne propose qu'un craquage thermique avec une surface de contact limité avec le polluant. Ce média est globalement 2 à 3 fois moins performant que les biochars selon les températures. Pour autant, on peut penser qu'il n'aura pas de phénomène de désactivation. Au contraire, l'évolution de l'ensemble des courbes indique très clairement la supériorité épuratoire du CAC quelle que soit la température du réacteur. Ce média possède la surface spécifique importante, le volume de pores ainsi que le diamètre moyen des pores les plus élevés ainsi qu'un catalyseur. On note un début de conversion dès 600 °C. Celui-ci n'apparaît qu'à partir de 700 °C pour les autres supports.

Bien que le C_{dattes} possède une surface spécifique légèrement plus importante que celle du $C_{\text{café}}$ (environ 225 contre 50 m²/g), les résultats montrent une efficacité épuratoire supérieure du $C_{\text{café}}$.

Les biochars issus de pyrolyse de biomasse ont naturellement des surfaces spécifiques très faibles comparées à celles des charbons actifs. Le volume de micropore et la surface spécifique baissent avec la durée du craquage, tandis que le volume de mésopores demeure constant. Ce résultat prouve que le dépôt de carbone a lieu au niveau des micropores, qui jouent le rôle de sites actifs. L'activité catalytique n'est pas uniquement dépendante des conditions externes (la température, le temps d'exposition du polluant) ou également, des propriétés texturales (la porosité), certains groupes fonctionnels et la teneur en minéraux ou le pH. Or le $C_{\text{café}}$ est plus acide et possède davantage de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène notamment deux fois plus de groupes carboxyliques qui jouent un rôle important dans la

conversion catalytique du goudron [159]. Ces groupes fonctionnels vont interagir avec le milieu gazeux, ce qui peut renforcer la capacité d'adsorption et le rapport de conversion des goudrons.

Des sites acides ou basiques se forment à la surface du charbon lorsque l'oxygène réagit avec les sites de défauts à la surface, formant des groupes fonctionnels [160].

Les groupes O-H et C-O peuvent interagir avec les molécules de goudron via une liaison hydrogène. La forte capacité de donneurs d'électrons des groupes hydroxyle a fait du cycle aromatique un système riche en électrons π . Ainsi, les cycles aromatiques de différentes molécules de goudron peuvent facilement former des interactions d'empilement $\pi - \pi$ pour fournir une adsorption multicouche [161].

Plusieurs auteurs ont proposé des mécanismes détaillés de l'utilisation de char comme catalyseur pour le craquage du toluène [162]–[164]. Lors du craquage catalytique sur le lit du char, il se produit parallèlement des réactions de reformage homogène et hétérogène à la surface du charbon entre les groupes fonctionnels qui existent dans la surface des pores et le toluène. En effet, il est fort probable que le toluène se dissocie par le biais d'interactions avec la surface du charbon et former ainsi des radicaux. Suite à cela, deux phénomènes peuvent se produire :

- soit ces radicaux sont désorbés et interagissent entre eux, en phase homogène, pour former des composés plus légers, des chaînes carbonées plus légères (C_1/C_2), des gaz incondensables (CO , H_2) ou du coke.

- soit le toluène est adsorbé à la surface du charbon pour former du carbone, ou bien les radicaux de toluène polymérisent, s'alourdissent puis condensent à la surface du charbon pour créer de la suie. Le toluène adsorbé réagit avec les groupes fonctionnels à la surface du charbon. Les gaz de reformage (H_2O , CO_2) ou le H_2 présent dans le gaz de synthèse se dissocie à la surface du charbon pour former des radicaux / groupes H^\cdot , OH^\cdot ou O^\cdot . Le toluène peut aussi se décomposer à la surface du charbon et former des radicaux par dissociation de leurs liaisons C-C.

9 Conclusion

Le conditionnement des biomasses ainsi que les méthodes de production du biochar issues de résidus du marc de café et les noyaux de dattes biomasse ont été présentés dans ce chapitre. Ces biochars seront mis en études conjointement à des médias de comparaison : un charbon actif commercial et les billes en acier inoxydables.

Les biochars sont obtenus après conditionnement de la biomasse par une pyrolyse à une température de 700 °C. Afin d'appréhender d'éventuelle effets catalytiques une caractérisation physico-chimique et minérale a été réalisée. Ensuite le réacteur de traitement a été présenté avec une description de son installation, ainsi que le matériel périphérique permettant de caractériser les gaz en sortie de réacteur. Puis le protocole d'essai employé a été proposé ainsi que les conditions opératoires utilisées. Une étude sur les temps d'établissement du réacteur permettant d'apprécier les résultats de conversion du toluène a également été proposée.

Puis, cette partie expérimentale s'est intéressée à étudier les performances épuratoires des différents médias sur le toluène pour une plage de température de 500 à 800 °C avec pour deux temps de séjours, respectivement 0,6 et 1,2 s. Les biochars ont été comparés aux médias BAI et CAC pour positionner leurs performances. Les BAI ont servi de références afin de dissocier l'effet thermique de l'effet catalytique/adsorption.

Ainsi, les taux de conversion du toluène obtenus avec les biochars sont supérieurs (au moins deux fois meilleurs) à ceux obtenus avec les BAI, cela à partir de 700 °C. Ces résultats indiquent une potentielle activité catalytique des biochars. Le CAC reste toutefois le meilleur matériau pour la conversion du toluène avec un début de conversion notable à des températures inférieures à 700 °C et des conversions complètes (100 % dès 800 °C). Ces performances sont en lien avec sa structure poreuse (S_{BET} élevée) et un effet catalytique (4,73% m en Fe). De plus, en présence du CAC et aux températures les plus élevées, deux sous-produits ont été observés (H_2 et CO_2). Concernant les biochars, le $C_{café}$ apparaît être un meilleur candidat comparé au C_{dattes} (jusqu'à 56 % meilleur pour 1.2 s à 700 °C). Le temps de séjour a un impact linéaire sur la conversion, son doublement impact positivement de 50 % le taux de conversion.

Cette étude expérimentale a permis d'appréhender les effets des conditions opératoires sur les résultats, toutefois elle met également en évidence la difficulté de réaliser des essais expérimentaux, tant par le temps que par la consommation des biochars. De fait, une instigation numérique par CFD est proposée en complément dans le chapitre 3.

Chapitre 3 : Modélisation et étude numérique de la conversion du toluène dans un réacteur à lit fixe

1 Introduction

Expérimentalement, les différents phénomènes physico-chimiques intervenants dans le processus de conversion des goudrons sont difficilement contrôlables [165]. Il est difficile voire impossible d'appréhender à l'évolution des espèces chimiques dans le lit du réacteur, seules des analyses en amont et en aval peuvent facilement être réalisées. De plus, les essais expérimentaux sont coûteux en temps, en énergie et en matériaux mais ils utilisent les vrais matériaux avec leur défaut et leur inhomogénéité. Evidemment, l'expérimentation et leurs résultats ne sont pas bornés à la qualité et donc aux limites d'une modélisation mathématique. Ainsi, une conjugaison des deux approches peut être intéressante pour allier les avantages. Ce chapitre partie s'intéresse donc à coupler l'approche expérimentale précédente avec une modélisation par CFD et fait référence au processus de modélisation numérique de l'écoulement accompagné de la conversion du toluène à travers un milieu poreux. Cet outil permet après validation de compléter le plan d'expérience avec d'autres temps de séjours et températures mais aussi de pouvoir appréhender l'évolution des espèces chimiques dans l'espace et donc mieux comprendre la cinétique réactionnelle gouvernant ce processus de conversion.

Dans les applications pratiques, la température des réactions doit être optimisée pour s'assurer que les goudrons puissent réagir complètement avec le catalyseur, donc optimiser son emploi et aussi limiter la désactivation du catalyseur. Par conséquent, l'état d'écoulement dans le réacteur est très important. Il existe de nombreuses études sur les réacteurs à flux unidirectionnel, mais peu de rapports ont été publiés sur l'optimisation de température et du débit dans un système de réaction catalytique sur les charbons issus de la biomasse. Un modèle de réacteur 3D a été construit à l'aide d'ANSYS Fluent sur la base des caractéristiques d'écoulement d'un réacteur de conversion.

D'abord, une revue bibliographique concernant la simulation numérique des réacteurs à lit fixe est proposée en lien avec les différentes méthodes employées en littérature.

Ensuite, les outils employés pour cette étude sont rapidement présentés avant la modélisation du réacteur de conversion, les équations gouvernantes associées et des médias (milieu poreux). Le schéma réactionnel de décomposition du toluène est proposé avant une partie de validation de notre modélisation numérique.

La validation de la modélisation s'effectue en 3 étapes : numérique avec l'indépendance du maillage, la comparaison des résultats numériques avec une étude tierce issue de la littérature [107], [166] et par les résultats empiriques obtenus en laboratoire (4 médias, 2 temps de séjour et 4 températures).

Pour finir, les apports nouveaux issus de la modélisation sont présentés et notamment un complément au plan d'expérience avec des temps de séjour (0,9 et 1,5 s) et la température additionnelle (900 et 1000 °C) pour le $C_{\text{café}}$ et le C_{dattes} . L'objectif étant d'atteindre 100% de conversion du toluène, ils seront complétés avec une comparaison de travaux issus de la littérature. Les espèces produites tout le long du lit lors de la dégradation du toluène sont également présentées pour les deux biochars.

2 Modélisation des lits fixes par CFD

L'utilisation des modèles CFD pour des investigations similaires (réacteurs à lit fixe) est devenue de plus en plus répandue dans les dernières années. Plusieurs études ont traité par approche CFD les réacteurs à lit fixe [167]–[170], les transformations chimiques gouvernantes [171], les lits catalytiques [172] et même la modélisation des arrangements des particules à l'intérieur du réacteur [173]. De nombreux chercheurs ont simulé le transfert de chaleur et l'effet de température sur la conversion et ils ont fourni de bons schémas d'optimisation [174]–[178].

Wang et al. [179] ont simulé l'effet d'un lit catalytique en platine sur la stabilité de la flamme dans une micro combustion et ont contrôlé la température de la paroi à l'aide d'ANSYS Fluent. Gao et al. [180] ont simulé la réaction du monoxyde de carbone et de l'oxalate de diéthyle en lit fixe en établissant un modèle de milieu poreux à deux températures et ont obtenu les conditions opératoires clés qui affectent les performances du réacteur. Centeno-Gonzalez et al. [181], ont simulé et établi un modèle adapté au transfert de masse et de chaleur des chaudières industrielles à l'aide de la dynamique des fluides computationnelle (CFD). Masoumi et Abroshan. [182] ont effectué une optimisation numérique pour les chaudières des centrales électriques. Wehinger et al. [183] ont étudié trois modèles de pores et ont obtenu des paramètres clés affectant l'activité catalytique. Pashchenko et al. [184] ont construit un modèle parfaitement en fonction de la forme du catalyseur de garnissage et ont utilisé un modèle de milieu poreux pour produire une prédiction plus précise du débit c'est-à-dire le temps de séjour dans le réacteur.

Wahid et al. [185] ont exploré la chute de pression de différentes structures en ajustant les équations des milieux poreux et les ont comparées aux résultats expérimentaux pour obtenir un bon ajustement. Dixon et Nijemeisland [186] ont simulé l'écoulement dans un réacteur de conversion pour obtenir des informations précises sur l'adsorption/désorption et l'écoulement à l'aide de la CFD. Bai et al. [187] et Klöcker et al. [188] ont déterminé les caractéristiques hydrodynamiques d'un réacteur à lit fixe rempli de catalyseurs sphériques ou cylindriques par une simulation. Pashchenko et al. [189], [190] ont comparé les effets des tailles de modèles géométriques unidimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D) sur les réactions et ont établi les applications techniques de ces trois modèles.

Le but est d'étudier les performances des diverses matrices en fonction du temps de séjour et de la température en prenant en considération l'influence de la zone catalytique.

3 Outils numériques employés

La modélisation par CFD numérique en 3D basée sur le réacteur de craquage a été réalisée avec la suite logiciel ANSYS comprenant 3 étapes dont les logiciels différents pour assurer la préparation/ la résolution et le post-traitement. Elle nécessite également de puissantes machines de calcul.

3.1 Modèle CAO et mailleur

La conception du modèle numérique en 3D a été réalisée avec ANSYS-Design Modeler® pour la CAO. Le domaine de travail a ensuite été discrétisé dans l'espace avec ANSYS- Meshing® (2021 R1 et R2). La discrétisation est basée sur les méthodes de volumes finis et les équations algébriques résultantes ont été résolues au niveau de chaque point de la grille par des méthodes itératives.

3.2 Modélisation du problème physique : le solveur

Un code de calcul commercial, ANSYS-Fluent® (2021 R1 et R2) a été utilisé pour résoudre les équations de Navier-Stokes dont les équations de transfert de chaleur, de masse et de quantité de mouvement et de chimie réactive.

3.3 Moyens numériques : calculateurs

Deux machines ont été employées pour cette étude, l'une dédiée à la résolution des équations avec de bonnes performances en calcul et l'autre pour le pré et post-traitement avec des capacités graphiques intéressantes.

Calculateur HP Pro Liant :

- Un processeur de 2 x HPE DL385 Gen10+ AMD EPYC 7702.
- Un nombre de cœurs du CPU de 64.
- Une mémoire de 512 Go.

Préparation et post-traitement : HP Z4 G4 Mini Tower :

- Un processeur Intel Xeon W-2245 / 3.9 GHz (4.5 GHz).
- Un nombre 8 Cœurs, de technologie Hyper-Threading, Intel Turbo Boost Technology.
- Une mémoire cache de 16.5 Mo.
- La RAM 32 Go (installée).

4 Application au réacteur de craquage

Il s'agit de modéliser la zone d'intérêt du réacteur étudié. Dans notre cas, on s'intéresse à la zone du réacteur avec ses dimensions (la géométrie) et des conditions aux limites réalistes (les flux de chaleur et de matière), le lit de média (zone poreuse ou milieu poreux) et le toluène avec un modèle de décomposition. La modélisation s'effectue en régime permanent.

4.1 Géométrie et conditions aux limites

Le réacteur du « Crackers » (Figure 3. 1a) est composé d'un cylindre en acier inoxydable d'un volume total de 0,57 litres dont 0,34 litres pour le lit du réacteur, avec une hauteur de 0,3 m, dont 0,2 m pour le média étudié avec un diamètre de 0,038 m (Figure 3. 1b). Ce réacteur constitue la géométrie de base qui sera modélisée par CFD.

Les médias testés (biochars, CAC et BAI) sont assimilés à une zone poreuse, traversée par le flux de toluène et de diazote injecté en partie basse (Inlet). Les gaz sont évacués en partie haute (Outlet).

Le collier chauffant entourant le lit du réacteur et permettant le contrôle de la température est représenté par des températures imposées aux parois tout le long du cylindre et à l'entrée de ce dernier.

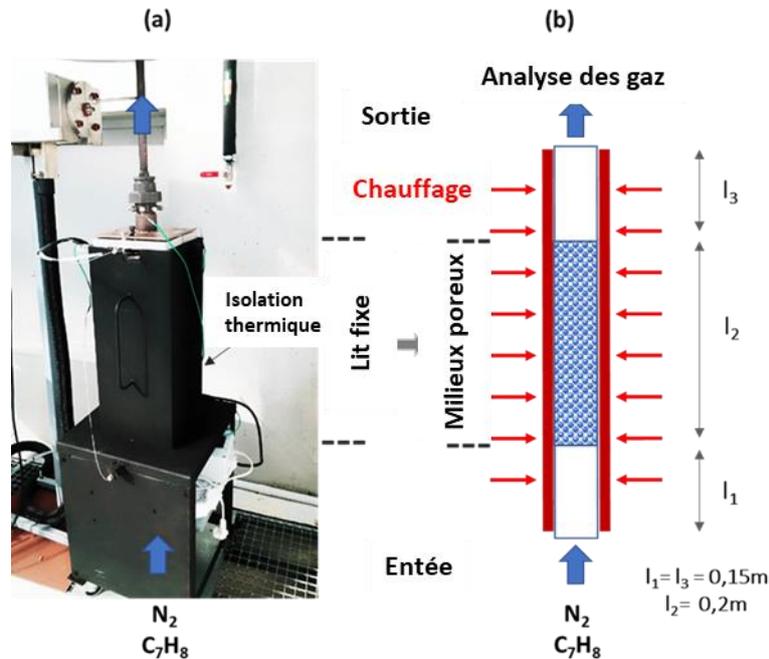


Figure 3. 1 : Cas étudié (a) : réacteur de craquage a lit fixe, (b) : partie modélisée

Les médias (BAI, CAC et biochars) sont assimilés à une zone poreuse, dont les caractéristiques seront adaptées à chaque média.

La géométrie du réacteur à lit fixe, comme le montre la (Figure 3. 2) a été réalisée comme une entité cylindrique tridimensionnelle avec l'outil CAO ANSYS-Design Modeler, comme cité dans le paragraphe précédent.

Les Figure 3. 2 b et Figure 3. 2 c, indiquent que ce cylindre est composé de trois zones :

- La zone amont du lit de média représenté par le cylindre n°1 (Inlet zone)
- La zone aval du lit de média représenté par le cylindre n°3 (Outlet zone)
- La zone poreuse intermédiaire représentée par le cylindre n°2 (Porous zone)

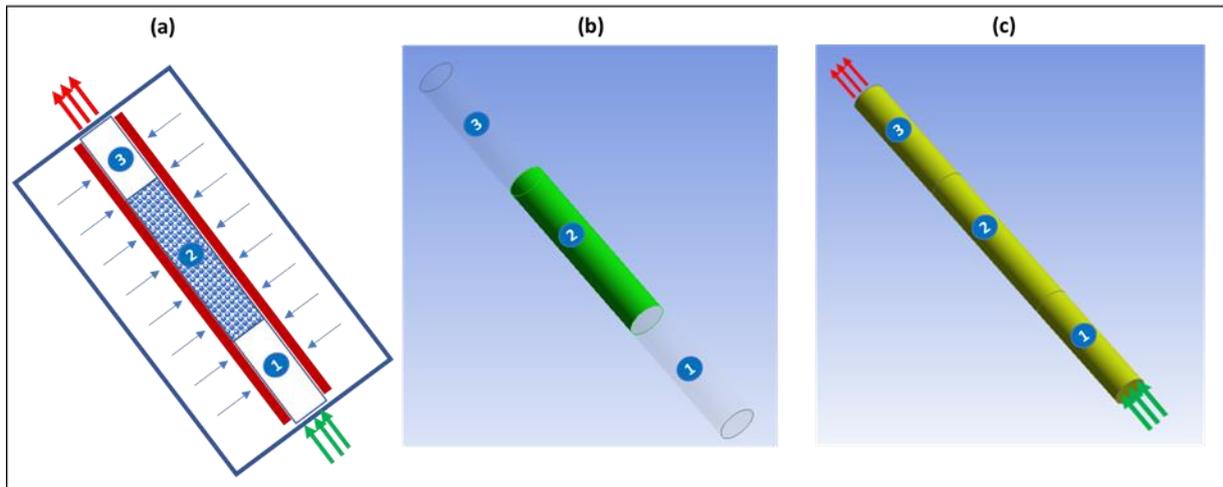


Figure 3. 2 : (a) Géométrie repésentant le réacteur expérimental ; (b) et (c) conception de la géométrie par CAO avec l'outil ANSYS Design Modeler divisée en trois domaines : 1) zone d'entrée 2) zone poreuse 3) zone de sortie

Le lit fixe de média est modélisé par le cylindre n°2 et assimilé à une zone poreuse.

Quant aux deux autres cylindres, (cylindre n°1 et cylindre n°3), Ils sont utilisés pour modéliser l'écoulement en amont et en aval de la zone poreuse, présent dans le réacteur.

Le Tableau 3. 1 présente les différentes dimensions des différentes zones du modèle tridimensionnel réalisées par l'outil CAO Ansys-Design Modeler.

Tableau 3. 1 : Dimensions de la géométrie du modèle (cylindre)

Hauteur du cylindre	0,5m
Diamètre du cylindre	0,038m
Nombre de zone (divisions)	3
Hauteur de la première tranche du cylindre	0,15m
Hauteur de la deuxième tranche du cylindre	0,2m
Hauteur de la troisième tranche du cylindre	0,15m

Des conditions aux limites sont appliquées aux parois, à l'entrée (vitesse) et à la sortie (pression). La vitesse normale dans la condition aux limites de la vitesse d'entrée est calculée en fonction du temps de séjour estimé (t_s) dans le milieu poreux. Ces conditions initiales sont résumées dans le Tableau 3. 2 suivants :

Tableau 3. 2 : Conditions aux limites appliquées au modèle numérique

Conditions aux limites	Type
Entrée	Velocity inlet
Sortie	Pressure outlet
Parois	Wall

Hypothèses simplificatrices

Afin de simplifier la modélisation, les différentes hypothèses ont été réalisées :

- Le mélange de gaz est assimilé à un gaz parfait.
- Le transfert de chaleur est limité à l'intérieur du lit.
- Afin de définir les propriétés physiques du lit de médias utiles pour la modélisation par les médias poreux, les formes irrégulières des différentes particules de médias sont assimilées à des sphères de diamètres équivalents, (Figure 3. 3).

4.2 Régime de l'écoulement du fluide

Le régime d'écoulement définit le comportement du fluide à l'intérieur d'une conduite. Le comportement de ce dernier, dépend fortement de la variation de grandeurs physiques et paramètres liés au nombre de Reynolds dont la viscosité dynamique, la vitesse, le diamètre de la conduite, la rugosité et la densité.

Le nombre de Reynolds est défini par l'équation (Eq 3. 1) suivante :

$$Re = \frac{\rho \cdot V \cdot D}{\mu} \quad \text{Eq 3. 1}$$

où

- Re est le nombre de Reynolds
- ρ est la densité du gaz ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).
- V est la vitesse du gaz ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).
- μ est la viscosité dynamique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).
- D est le diamètre (m).

Dans notre cas d'étude, le régime d'écoulement a été défini pour deux zones distinctes la zone poreuse (milieu poreux) en amont et en aval de la zone poreuse (hors milieu poreux).

Le régime d'écoulement obtenu après les calculs est donc le régime laminaire, $Re < 2000$. Le Tableau 3. 3 présente les différentes valeurs de Re , pour les différents temps de séjours employés dans les deux zones.

Tableau 3. 3 : les différents nombres de Reynolds obtenus en fonction du temps de séjour

	$t_s = 0,6 \text{ s}$	$t_s = 0,9 \text{ s}$	$t_s = 1,2 \text{ s}$	$t_s = 1,5$
Re	Milieu poreux			
	218	145	109	88
	Hors milieu poreux			
	92	56	43	35

Afin de calculer la densité ρ et la viscosité dynamique μ de mélange de gaz ($\text{N}_2/\text{C}_7\text{H}_8$), le model de Graham a été adopté et choisi dans les équations (Eq 3. 2) et (Eq 3. 3) sont les suivantes :

$$\rho_{\text{mélange}} = \frac{1}{\sum_i \left(\frac{x_i}{\rho_i}\right)} \quad \text{Eq 3. 2}$$

$$\mu_{\text{mélange}} = \sum_i x_i \times \mu_i \quad \text{Eq 3. 3}$$

où

- $\rho_{\text{mélange}}$ est la densité du gaz ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).
- $\mu_{\text{mélange}}$ est la viscosité dynamique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).
- x_i est la faction massique du gaz.

4.3 Équations générales

Les équations de Navier-Stokes sont résolues par CFD avec un modèle dit laminaire. Ainsi, les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement, l'équation de l'énergie (pour les écoulements impliquant le transfert de chaleur ou la compressibilité), ainsi que celles du rayonnement ont été résolues.

Un schéma de discrétisation du second ordre a été utilisé avec un algorithme (itérative segregated algorithm) et été appliqué par la méthode semi-implicite pour les équations liées à la pression. Notre problème est régi par un couplage paramétrique de pression-vitesse (COUPLED) reflétant la réalité du problème physique traité.

Des équations supplémentaires sont résolues, tels que le transport des espèces et les réactions chimiques qui seront détaillés dans la suite. Les équations de conservation sont rapidement présentées avant sur une description du milieu poreux.

L'équation de conservation de la masse ou l'équation de continuité peut être définie par l'équation (Eq 3. 4) suivante:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \quad \text{Eq 3. 4}$$

L'équation (Eq 3. 4) est la forme générale de l'équation de conservation de la masse. Elle est valable pour les écoulements incompressibles et compressibles. S_m est le terme source de l'équation de conservation de la masse

La conservation de la quantité de mouvement est décrite par l'équation Eq 3. 5 suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = \nabla \cdot \mu_e (\nabla \vec{v}) + \rho \vec{g} - \nabla P + S_{mom} \quad \text{Eq 3. 5}$$

où

- P est pression statique (Pa).
- $\rho \vec{g}$ est la force gravitationnelle du corps.
- ρ est la densité du gaz ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).
- \vec{v} est la vitesse du gaz ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).
- S_{mom} est le terme source de la quantité de mouvement.

L'équation de conservation de l'énergie est donnée par l'équation (Eq 3. 6) suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v} i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} i) = -P \nabla \cdot \vec{v} + \nabla \cdot (K_{eff} \nabla T) + S_e \quad \text{Eq 3. 6}$$

où

- S_e est le terme de la source de l'équation de l'énergie.
- \vec{g} est l'accélération de la gravité ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$).
- i est l'énergie interne du gaz ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)
- K_{eff} est la conductivité thermique effective du gaz ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T est la température du gaz (K)

L'équation de transport pour le rayonnement incident G et le domaine peuvent être décrits par une équation qui se compose d'un terme de diffusion et de source.

Le rayonnement est donné par l'équation (Eq 3. 7) suivante :

$$\nabla \cdot (\Gamma \nabla G) + S_G = 0 \quad \text{Eq 3. 7}$$

où

- Γ est le coefficient de diffusion.
- S_G est le terme source de l'équation du rayonnement.

L'équation de transport des espèces est définie par l'équation (Eq 3. 8) suivante :

$$\nabla \cdot \vec{v} x_i = \nabla \cdot (\rho D_i \nabla_w) + S_{i,m} \quad \text{Eq 3. 8}$$

où

- S_i est le terme source de l'équation des espèces.
- x_i est la fraction massique d'une espèce de gaz.
- D_i est le coefficient de diffusion d'une espèce dans le gaz ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

4.4 Équations appliquées au milieux poreux

Équations du moment cinétique dans les milieux poreux

Le modèle de transport des espèces d'ANSYS FLUENT utilise par défaut la vitesse superficielle (Superficial velocity) dans le milieu poreux.

Le concept de la vitesse superficielle dans un milieu poreux donne généralement une bonne représentation de la perte de pression globale à travers une région poreuse.

Les milieux poreux sont modélisés par l'ajout d'un terme source de quantité de mouvement aux équations standard d'écoulement des fluides. Le terme source est composé de deux parties :

Un terme de perte visqueuse (premier terme de l'équation (Eq 3. 9) de Darcy) sur le côté droit, et un terme de perte inertielle (deuxième terme de l'équation (Eq 3. 9) de Darcy) :

$$S_i = - \left(\sum_{j=1}^3 D_{ij} \mu v_j + \sum_{j=1}^3 C_{ij} \frac{1}{2} \rho |v| v_j \right) \quad \text{Eq 3. 9}$$

où

- S_i est le terme source pour la " i " ième équation de quantité de mouvement (x, y, ou z).
- $|v|$ est la grandeur de la vitesse.
- D_{ij} et C_{ij} sont les matrices prescrites.

Cette perte de vitesse impacte le gradient de pression dans la zone poreuse, créant une chute de pression proportionnelle à la vitesse du fluide dans la zone.

Pour retrouver le cas des milieux poreux simples et homogènes, l'équation (Eq 3 .10) est définie de la manière suivante :

$$S_i = \left(\frac{\mu}{\alpha} v_i + C_2 \frac{1}{2} \rho |v| v_i \right) \quad \text{Eq 3. 10}$$

où

- α est la perméabilité.
- C_2 est le facteur de résistance inertielle.
- D_{ij} et C_{ij} sont les matrices diagonales avec $1/\alpha$ et C_2 , respectivement, sur les diagonales et zéro pour les autres éléments.

ANSYS Fluent permet également de modéliser le terme source comme une loi de puissance de la magnitude de la vitesse. Il est représenté par l'équation (Eq 3. 11) suivante :

$$S_i = -C_0 |v|^{c_1} = -C_0 |v|^{(c_1-1)} v_i \quad \text{Eq 3. 11}$$

où

- C_0 et C_1 sont des coefficients empiriques définis par l'utilisateur.

Loi laminaire de Darcy dans les milieux poreux

Dans les écoulements laminaires à travers des milieux poreux, la chute de pression est généralement proportionnelle à la vitesse et la constante C_2 peut être considérée comme nulle.

En ignorant l'accélération convective et la diffusion, le modèle de milieu poreux se réduit alors à la loi de Darcy dont l'équation (Eq 3. 12) qui la représente est la suivante :

$$\nabla p = -\frac{\mu}{\alpha} \vec{v} \quad \text{Eq 3. 12}$$

La chute de pression calculée par ANSYS Fluent dans chacun des trois axes de coordonnées (x, y et z) dans la région poreuse sont définis par les équations (Eq 3. 13, Eq 3. 14 et Eq 3. 15) suivantes :

$$\Delta p_x = \sum_{j=1}^3 \frac{\mu}{\alpha_{xj}} v_j \Delta n_x \quad \text{Eq 3. 13}$$

$$\Delta p_y = \sum_{j=1}^3 \frac{\mu}{\alpha_{yj}} v_j \Delta n_y \quad \text{Eq 3. 14}$$

$$\Delta p_z = \sum_{j=1}^3 \frac{\mu}{\alpha_{zj}} v_j \Delta n_z \quad \text{Eq 3. 15}$$

où

- $1/\alpha_{ij}$ sont les entrées de la matrice D_{ij} dans l'équation (Eq 3. 9).
- v_j est la composante de la vitesse dans les directions x, y, et z.
- Δp_x , Δp_y , et Δp_z sont les épaisseurs du milieu dans les directions x, y, et z.

Traitement de l'équation de l'énergie dans les milieux poreux

ANSYS Fluent résout l'équation standard de transport d'énergie dans les régions de milieux poreux (Eq 3. 16) en modifiant uniquement le flux de conduction et les termes transitoires.

Dans le milieu poreux, le flux de conduction utilise une conductivité effective et le terme transitoire inclut l'inertie thermique de la région solide sur le milieu. Cette équation s'exprime de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_f E_f + (1 - \varepsilon) \rho_s E_s) + \nabla \cdot (\vec{v} (\rho_f E_f + p)) \\ = \nabla \cdot \left[k_{eff} \nabla T - \left(\sum_i h_i J_i \right) + (\vec{\tau} \cdot \vec{v}) \right] + S_f^h \end{aligned} \quad \text{Eq 3. 16}$$

où

- E_f est l'énergie totale du fluide.
- E_s est l'énergie totale du milieu solide.
- ε est la porosité du milieu.
- k_{eff} est la conductivité thermique effective du milieu.
- S_f^h est le terme source de l'enthalpie du fluide.

La conductivité thermique effective dans le milieu poreux k_{eff} est calculée par ANSYS Fluent comme la moyenne volumique de la conductivité du fluide et de la conductivité du solide. Elle est définie par l'équation (Eq 3. 17) suivante :

$$k_{eff} = \varepsilon k_f + (1 - \varepsilon) k_s \quad \text{Eq 3. 17}$$

où

- ε est la porosité du milieu.
- k_f est la conductivité thermique de la phase fluide.
- k_s est la conductivité thermique du milieu solide.

Caractérisation de la porosité et description cinétique

Le modèle de milieu poreux incorporé dans ANSYS-Fluent a été utilisé dans le cas de cette étude afin de simuler et de modéliser un écoulement à travers des lits fixes. Représenté par un cylindre, le modèle de milieu poreux incorpore une résistance à l'écoulement déterminée empiriquement dans une région de notre modèle définie comme "poreuse". Ainsi, la zone poreuse est représentée qualitativement et résolue avec des équations définies empiriquement.

Le modèle de transport d'espèces a été utilisé pour une description cinétique selon l'équation (Eq 3. 18) d'Arrhenius [191], [192].

$$K_i = A_i \times T^b \times e^{-Ea/RT} \quad \text{Eq 3. 18}$$

où :

- A_i est la constante de réaction ou facteur pré-exponentiel.
- Ea est la température d'activation.
- T est la température de réaction.
- b est l'exposant de température.

Mécanisme et schéma réactionnel utilisé

Un schéma réactionnel composé des principales réactions de décomposition du toluène et des énergies d'activation relatives à chacune de ces équations a été introduit dans la matrice des espèces d'ANSYS Fluent, afin de pouvoir simuler et modéliser les différentes réactions intervenant dans la décomposition de ce goudron à l'intérieur du réacteur de craquage. Le but est de reproduire les phénomènes physico-chimiques qui interagissent au sien du réacteur.

Pour cela, ce schéma réactionnel a été sélectionné à partir de la littérature [193] et il est présenté dans le Tableau 3. 4 suivant.

Tableau 3. 4 : Mécanisme de réaction utilisé pour modéliser la décomposition du toluène , coefficients de vitesse sous la forme $k = AT^b \exp(-Ea/RT)$ [193], [194]

N°	Réactions	A [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	b	E_a [cal/mol]
1	$\text{C}_7\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}$	$2,09 \times 10^{15}$	0	$875,1 \times 10^2$
2	$\text{C}_7\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$3,69 \times 10^{16}$	0	$1,86 \times 10^8$
3	$\text{C}_7\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_6 + \text{H}$	$8,20 \times 10^{14}$	0	$3,38 \times 10^8$
4	$\text{C}_7\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7$	$1,00 \times 10^{14}$	3,98	$1,41 \times 10^7$
5	$\text{C}_7\text{H}_8 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}_2$	$1,26 \times 10^{15}$	0	$148,18 \times 10^2$
6	$\text{CH}_3 + \text{C}_7\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_7 + \text{CH}_4$	$1,00 \times 10^{15}$	0	1×10^8

Afin de définir certaines propriétés physiques du lit fixe, les formes irrégulières des différents médias ou particules solides sont assimilées à des sphères de diamètre équivalent et identique (Figure 3. 3).

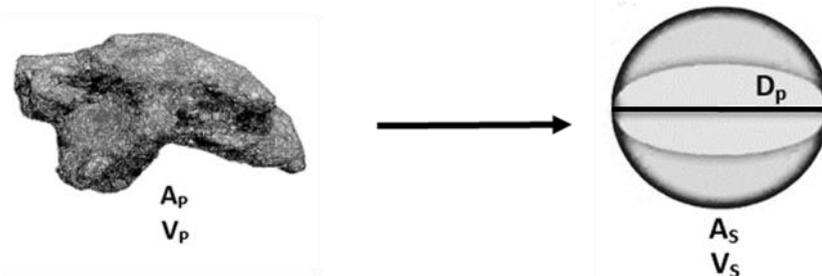


Figure 3. 3 : Caractérisation géométrique d'une particule solide dans un milieu poreux

Le but est de déterminer le diamètre de la sphère équivalent au même volume que la particule solide. On désigne par :

- V_p est le volume de la particule solide ($V_p=V_s$).
- A_p est la surface de la particule.
- A_s est la surface de la sphère de même volume.
- D_p est le diamètre de la sphère.

Ainsi, le diamètre des particules est donné par l'équation (Eq 3. 19) :

$$Dp = \left(\frac{6V_p}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{A_s}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq 3. 19}$$

La méthode utilisée pour quantifier la porosité du lit rempli par l'une des deux matrices est basée sur le modèle de Rou et Yu [143]. Cette méthode emploie les différentes équations en fonction du mode de chargement des sphères, l'empilement de ces sphères peut être considéré comme dense ou peu dense.

Dans cette étude, le lit fixe est dense car les résultats obtenus lors du calcul du ratio d/D pour les différents médias énumérés dans le Tableau 3. 5 respectent l'équation (Eq 3. 20) suivante :

$$d/D \leq 0,253 \quad \text{Eq 3. 20}$$

où

- d est le diamètre des sphères.
- D est le diamètre du lit.

Les corrélations permettent de diviser le domaine caractérisé par le ratio d/D en trois types de réacteurs :

- Réacteur large : $d/D \leq 0,25$
- Réacteur Intermédiaire : $0,25 < d/D \leq 0,53$
- Réacteur Étroit : $> 0,53$

Dans notre cas, le lit est donc considéré comme un lit large selon les résultats obtenus lors du calcul du ratio d/D et par conséquent, la corrélation utilisée pour quantifier sa porosité (ε) est donnée par l'équation (Eq 3. 21) suivante :

$$\varepsilon = 0.372 + 0.002(e^{15.306*d/D} - 1) \quad \text{Eq 3. 21}$$

Le Tableau 3. 5 présente le calcul de la porosité selon le modèle de Rou et Yu [143] ainsi que le rapport entre le diamètre du lit et de la sphère.

Tableau 3. 5 : Calcul de la Porosité selon la méthode du modèle de Rou et Yu [143]

CAC	d/D	0,07
	Porosité(dense)	0,37
C _{café}	d/D	0,09
	Porosité(dense)	0,37
C _{dattes}	d/D	0,06
	Porosité(dense)	0,37
Billes inox	d/D	0,07
	Porosité(dense)	0,37

Paramètres physiques employés pour modéliser la cinétique chimique des différents médias

Afin de reproduire au mieux les caractéristiques physiques des médias employés lors des expériences, les différents paramètres physiques ont été déterminés : la perméabilité, la résistance visqueuse, le coefficient de perte inertiel et la viscosité relative [195]. Les valeurs de ces derniers sont indiquées dans le Tableau 3. 6.

Tableau 3. 6 : Paramètres physiques pour la présentation des différents médias par Fluent

	C_{dattes}	CAC	C_{café}	BAI
Perméabilité (m ²)	6,49E-09	1,18E-08	1,47E-08	1,06E-08
Résistance visqueuse (1/m ²)	153989870	84490026	67995764	93750000
Coef de Perte inertielle (1/m)	14167	11104	8439	10157
Viscosité relative	2,50	2,50	2,47	2,50

4.5 Maillage du réacteur

Un maillage non structuré a été réalisé afin de bien capturer les phénomènes notamment, de transfert thermique et de quantité de mouvement en parois. Une étude de sensibilité a été réalisée afin de garantir l'indépendance des résultats à la qualité du maillage et elle est détaillée par la suite. La Figure 3. 4 représente deux coupes significatives du maillage (maillage multizone et maillage d'entrée) et le Tableau 3. 7 résume les différents paramètres et conditions employés pour générer le maillage de cette étude.

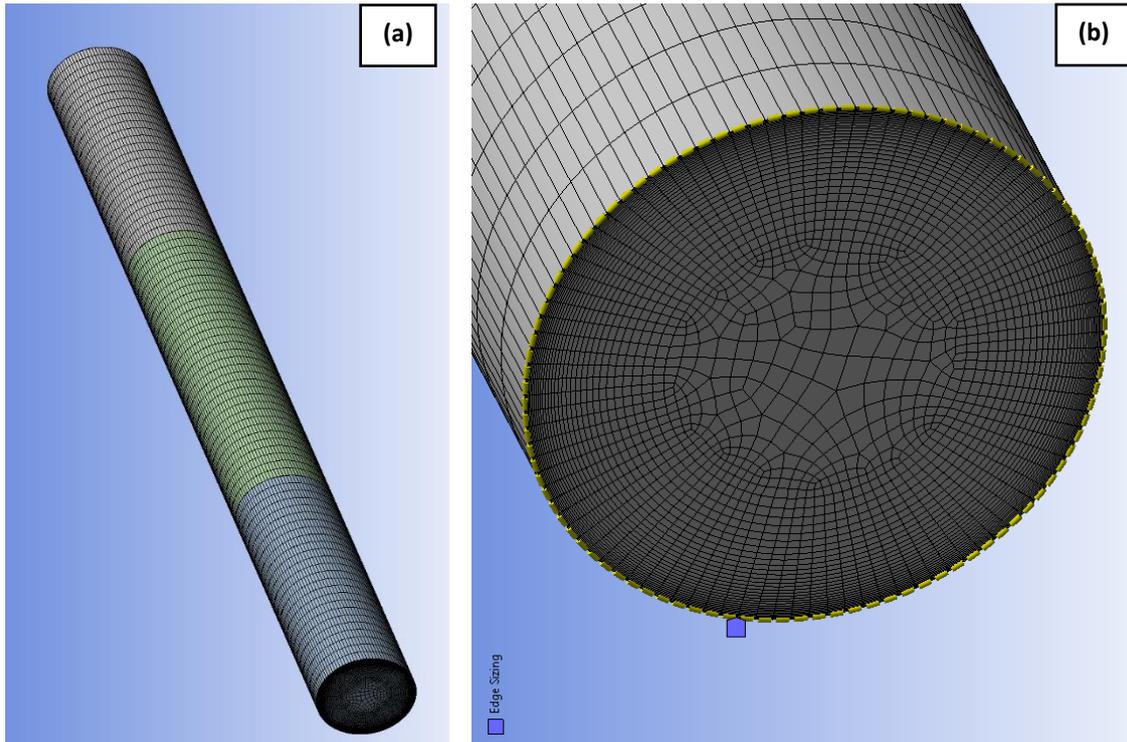


Figure 3. 4 : les différentes parties détaillées du maillage : (a) Maillage multizone, (b) Maillage d'entrée et dimensionnement des arrêtes

Tableau 3. 7 : Caractéristiques et paramètres employés pour le maillage

Nombre de cellules	117000
Nombre de nœuds	123000
Nombre d'arrêtes	4
Divisions par arrête	100
Méthode de maillage	Multizone
Types de cellules	Hexa cellules
Epaisseur de la première couche (perpendiculaire à la paroi)	$5,66 \cdot 10^{-4}$

Couche limite

La couche limite est une zone d'interface qui se crée entre la paroi du cylindre et le fluide qui la traverse. Le calcul de la première couche limite dépend fortement du régime d'écoulement et de sa température.

L'épaisseur de la première couche limite est définie par l'équation (Eq 3. 22) suivante :

$$\Delta = D \times Y^+ \times Re^{-13/14} \quad \text{Eq 3. 22}$$

où

- Δ est l'épaisseur de la première couche.
- D est le diamètre.
- Re est le nombre de Reynolds.
- La valeur de Y^+ dépend du régime d'écoulement dans cas $Y^+=1$ car le régime est laminaire.

Indépendance du maillage

Une étude de convergence ou d'indépendance du maillage a été réalisée pour valider le nombre de cellules nécessaires et garantir que la solution par les éléments finis n'est pas affectée par la qualité du maillage.

Il est donc d'usage d'étudier une quantité d'intérêt en fonction du nombre d'éléments lors d'une étude de convergence. Pour cela, le taux de conversion du toluène est tracé en fonction du nombre de cellules du modèle comme illustré dans la Figure 3. 5.

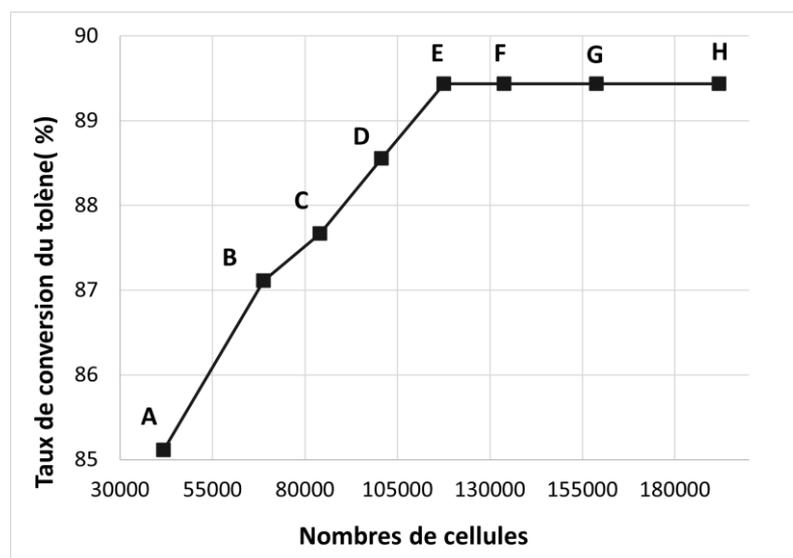


Figure 3. 5 : indépendance du maillage

On note qu'à partir du point E, le raffinement du maillage produit une modification négligeable de la valeur du taux de conversion.

Au point E et point H, le maillage du cylindre comporte respectivement environ, 120 000 et 200 000 cellules et donne un taux de conversion similaire de l'ordre de 89,87%. Il n'est donc pas nécessaire d'augmenter le nombre de cellules, car le coût de calcul est trop élevé pour justifier un maillage aussi raffiné.

4.6 Validation du modèle

Cas de test

La validation de l'outil de calcul est indispensable pour la poursuite de l'étude numérique. L'objectif est de vérifier la validité de la solution numérique pour un cas test reflétant la physique particulière visée par cette recherche. Un cas test a été recherché dans la littérature afin de travailler sur un cas de validation indépendant de nos travaux, mais proche de notre problématique. Ainsi, Sudhagar et al [107], ont travaillé sur la décomposition catalytique du toluène en utilisant un catalyseur dérivé de la biomasse dans un cas similaire à notre étude :

- La décomposition thermo-catalytique du toluène en lit fixe.
- Le réacteur de dimensions similaires au notre.
- Le gaz inerte doit être de même nature (le diazote (N_2)).
- Les conditions opératoires similaires (la plage de température, la pression, le temps de séjour, les concentrations en goudron, la température, la hauteur du lit le régime d'écoulement ...).

Les paramètres de fonctionnement du cas d'essai sont résumés dans le Tableau 3. 8.

Tableau 3. 8 : Paramètres de fonctionnement de la validation du cas de test [107], [196], [197]

Goudron	Toluène
Concentration (ppm)	2500
Gaz porteur et inerte	Diazote (N_2)
Débit d'injection ($l. \text{min}^{-1}$)	0,7
Milieu poreux	Biochar d'écorce de pin
Temps de séjour (s)	1,15
Pression d'entrée absolue (atm)	1
Hauteur du garnissage (cm)	3
Réaction de craquage du toluène	Reformage à la vapeur ($H/C = 3$)
Températures testées ($^{\circ}C$)	650, 700, 800, 900
Régime d'écoulement	Laminaire

Résultats du cas test

La décomposition thermique du toluène a été observée en présence d'un lit garni de charbon et inerté au diazote (N₂). Cette décomposition est proportionnelle aux températures (Tableau 3. 9). La conversion fractionnelle du toluène a été observée avec des taux atteignant 94 % en présence du charbon pendant le craquage thermique à 900 °C contre 19 % à 650 °C [107].

Tableau 3. 9 : Effet de la température sur les conversions fractionnées et les constantes de vitesse de premier ordre pour la décomposition du toluène en utilisant un catalyseur à base de biochar d'écorce de pin (2500 ppm en entrée) [107]

T [°C]	X [%]	E _a [kJ mol ⁻¹]	A [m ³ kg ⁻¹ h ⁻¹]	K [m ³ kg ⁻¹ h ⁻¹]
650	19	90,6	2,6*10 ⁵	2,3
700	26	90,6	2,6*10 ⁵	3,3
800	46	90,6	2,6*10 ⁵	6,8
900	94	90,6	2,6*10 ⁵	31,5

- X est le taux de conversion.
- K est la constante de vitesse.
- E_a est l'énergie d'activation.
- A est le facteur de fréquence ou facteur pré-exponentiel.

La Figure 3. 6 présente l'évolution du taux de conversion de toluène en fonction de la température pour le cas test (reproduit à partir des données d'un cas de la littérature et le modèle CFD (établi à partir de nos données expérimentales)).

Une décomposition thermique du toluène est observée à la fois sur les résultats du cas test et sur ceux de la simulation numérique CFD établie. Les taux de conversion de ces deux cas de figures sont assez proches et l'allure de courbes correspondants à ces deux cas sont plutôt similaires. L'évaluation de l'écart absolu est de 4 % maximum pour une température de 900 °C

La courbe obtenue numériquement suit celle obtenue par le cas d'essai.

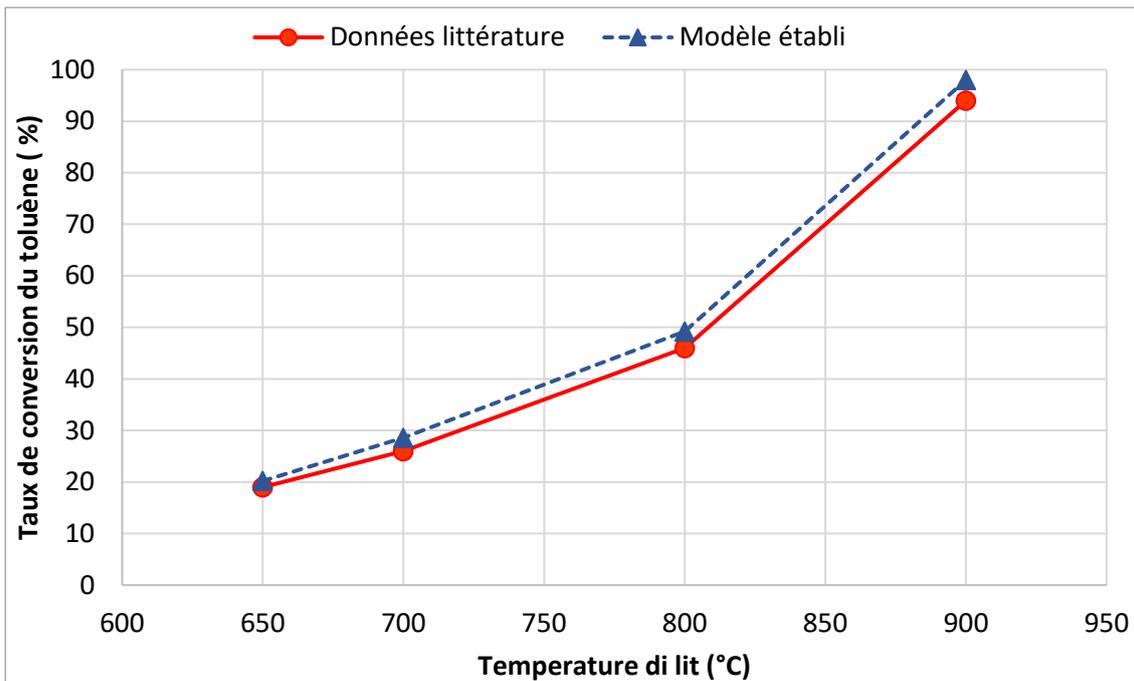


Figure 3. 6 : Comparaison entre le cas test et la conversion du toluène par CFD dans des conditions stables en fonction de la température (débit d'azote de $0,7 \text{ lmin}^{-1}$, concentration de toluène à l'entrée de 2500 ppm)

L'objectif est d'évaluer si un modèle commercial de dynamique des fluides numérique (CFD) peut être utilisé pour simuler de manière adéquate la conversion (craquage) du toluène sur un lit fixe (garni) catalytique. En outre, il est montré que le code CFD peut prédire les caractéristiques de transfert de chaleur/masse avec un écart relatif moyen de 6,8 % par rapport aux valeurs expérimentales des cas d'essais pour des lits compacts de particules catalytiques sphériques. Ainsi, le modèle numérique réalisé par le logiciel commercial CFD peut être utilisé pour la modélisation de la conversion thermo-catalytique du toluène sur un lit fixe de biochar.

4.7 Configurations étudiées

Les paramètres opératoires auxquels notre étude sur la conversion du toluène a été effectuée sont présentés dans le Tableau 3. 10.

L'ensemble des conditions expérimentales ont été modélisées. Il s'agit des différents temps de séjours (0,6 et 1,2 s) et des températures (500, 600, 700 et 800 °C) pour les quatre médias (CAC, C_{dattes}, C_{café} et BAI). Au-delà de ces paramètres, d'autres configurations ont été simulées pour les biochars, notamment, les températures (900 et 1000 °C) et les temps de séjours (0,9 et 1,5 s). Le but est de compléter notre étude expérimentale et de comprendre certains phénomènes liés à l'impact du temps de séjour et de la température sur la conversion du toluène dans le lit.

Tableau 3. 10 : Paramètres de fonctionnement employés lors des essais numérique de conversion du toluène (en gras les essais réalisés sans jumeaux expérimental)

Parameters							
Concentration initiale du toluène (ppm)		9000					
Pression (Atm)		1					
Diamètre du lit (m)		0,038					
Diamètre moyen des particules (m)		0,004					
Hauteur du lit utilisée (m)		0,2					
Différentes configurations de paramètres réalisées sur les médias							
Médias	t_s (s)	T(°C)					
BAI	0,6	500	600	700	800	-	-
	1,2	500	600	700	800	-	-
C _{dattes}	0,6	500	600	700	800	900	1000
	0,9	500	600	700	800	900	1000
	1,2	500	600	700	800	900	1000
	1,5	500	600	700	800	900	1000
C _{café}	0,6	500	600	700	800	900	1000
	0,9	500	600	700	800	900	1000
	1,2	500	600	700	800	900	1000
	1,5	500	600	700	800	900	1000
CAC	0,6	500	600	700	800	-	-
	1,2	500	600	700	800	-	-

5 Résultats et discussion

Les taux de conversions numériques obtenus sont d'abord confrontés aux valeurs expérimentales. Ensuite, une recherche des meilleurs couples [T-ts] est proposée afin d'obtenir au minimum 50 % de la conversion du toluène voire 100 %. Les résultats numériques sont également confrontés à ceux de la littérature. Enfin, la répartition des espèces chimiques dans le lit de média ainsi que leurs évolutions paramétriques sont discutées.

5.1 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Cette première partie présente les résultats numériques reproduisant les conditions d'essai expérimentales afin de déterminer la qualité de la modélisation sur notre cas d'étude. La conversion du toluène en sortie de réacteur sera notre indicateur en régime établi.

Les courbes obtenues dans les Figure 3. 7 et Figure 3. 8 représentent le taux de conversion du toluène en fonction de la températures (500, 600, 700 et 800 °C) pour le CAC et

les deux temps de séjours (0,6 et 1,2 s). Les Figure 3. 9 et Figure 3. 10 s'intéressent aux trois autres médias ($C_{\text{café}}$, C_{dattes} et BAI).

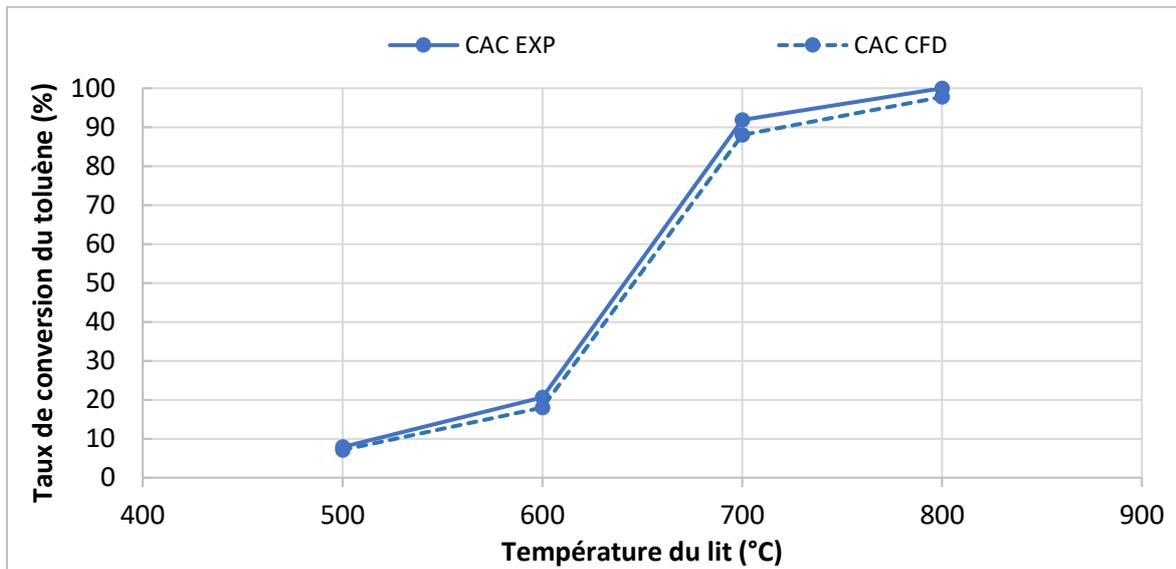


Figure 3. 7 : Comparaisons entre les résultats expérimentaux et CFD, du taux de conversion du toluène en fonction de la température, sur un lit fixe de CAC, et à $t_s=0,6$ s

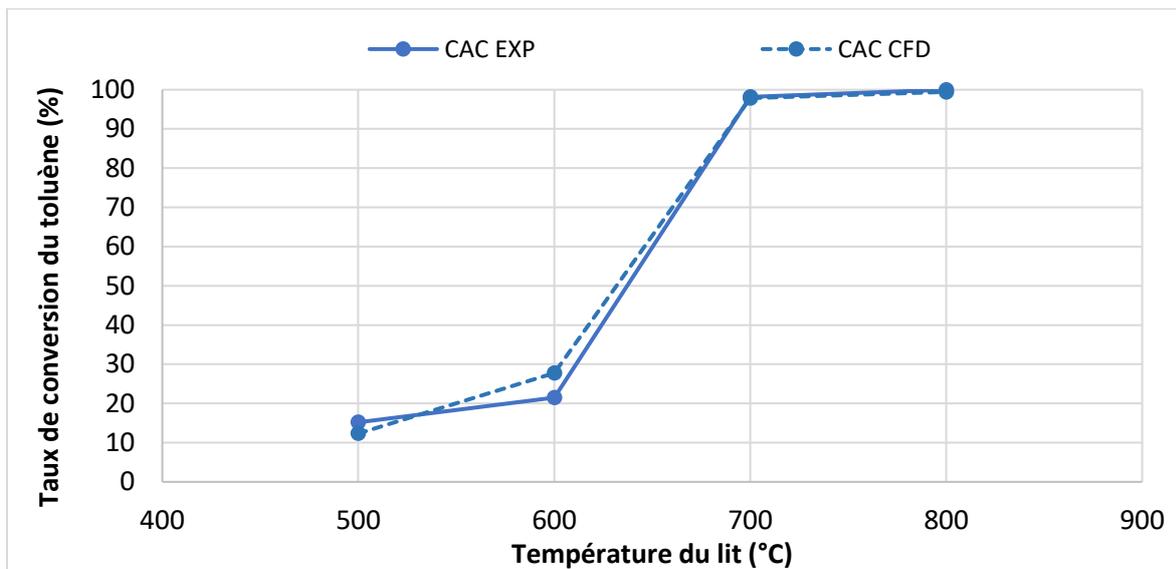


Figure 3. 8 : Comparaisons entre les résultats expérimentaux et CFD, du taux de conversion du toluène en fonction de la température, sur un lit fixe de CAC, et à $t_s=1,2$ s

Les courbes de la Figure 3. 7 représentant le CAC à $t_s= 0,6$ s, semblent avoir des allures similaires avec un écart absolu maximal pour le CAC de 6 % pour [600°C-1,2 s] (Figure 3. 8).

Entre (700 et 800 °C) en zone dit de craquage, les écarts absolus sont moins prononcés avec des valeurs maximales inférieure a 4%. Le modèle CFD sous-estime la conversion du toluène pour un temps de séjour de 0,6 s alors pour un temps de séjour de 1,2 s on ne peut vraiment le définir, tant les valeurs du le modelé CFD soit au-dessus ou au-dessous des valeurs

de conversion du toluène en expérimentale, cette alternance laisse penser à un intervalle d'incertitude plus qu'à une tendance.

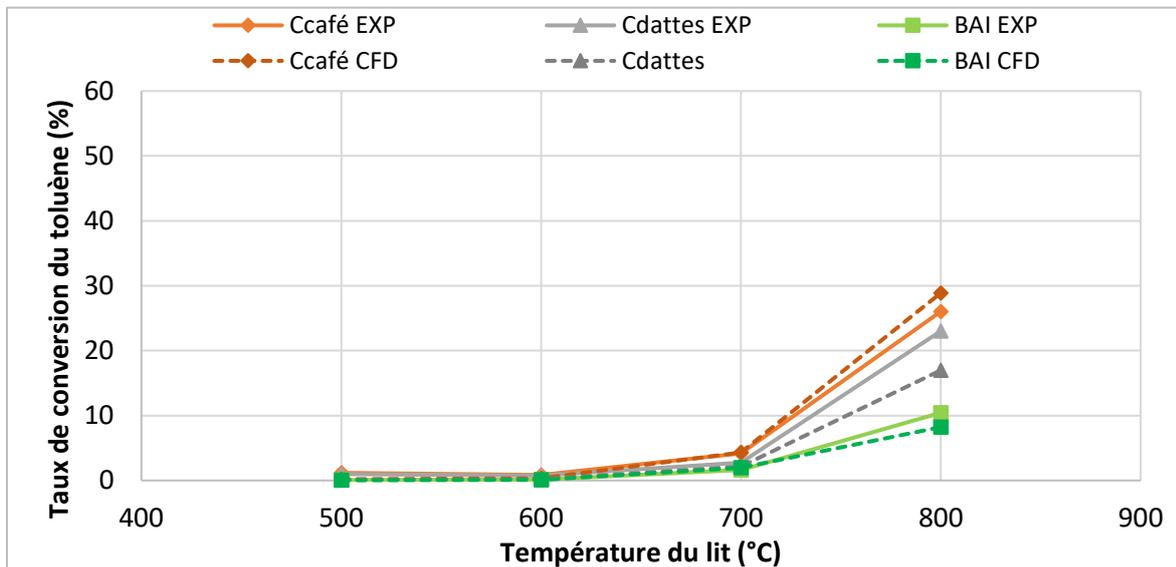


Figure 3. 9 : Comparaisons entre les résultats expérimentaux et CFD, du taux de conversion du toluène en fonction de la température, sur un lit fixe pour les différents médias ($C_{café}$, C_{dattes} et BAI) et à $t_s=0,6 s$

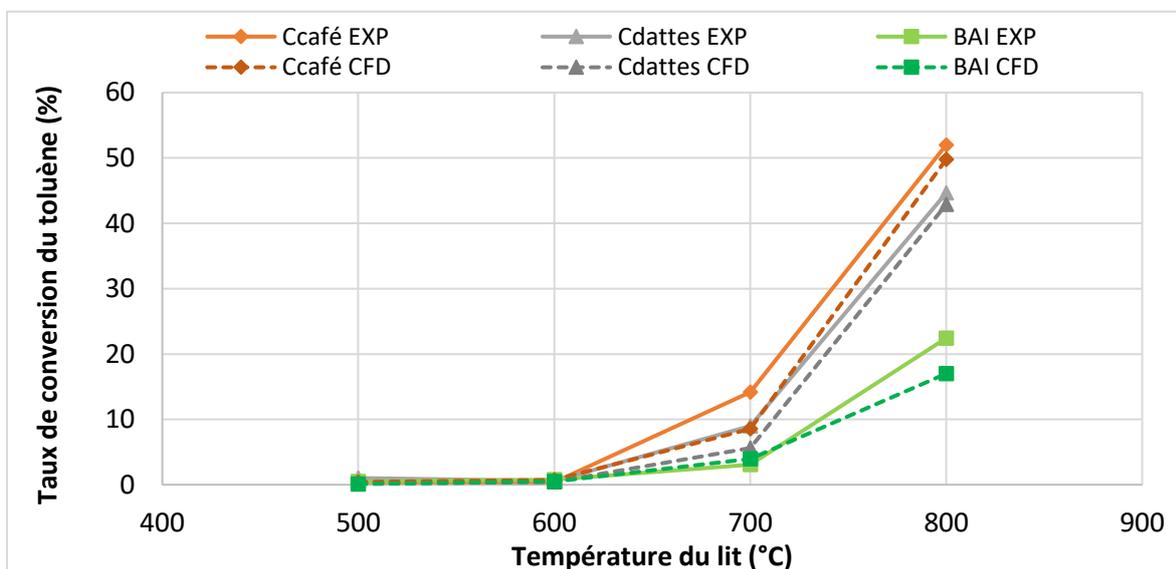


Figure 3. 10 : Comparaisons entre les résultats expérimentaux et CFD, du taux de conversion du toluène en fonction de la température, sur un lit fixe pour les différents médias ($C_{café}$, C_{dattes} et BAI) et à $t_s=1,2 s$

Dans le cas autres médias ($C_{café}$, C_{dattes} et BAI), Le modèle CFD globalement sous-estime la conversion du toluène pour les deux temps de séjours de 0,6 et 1,2 s (Figure 3. 9 et Figure 3. 10).

Avec des écarts absolus maximaux de 6,04 % pour le C_{dattes} a la configuration [800 °C - 0,6 s] et 5,64 % pour le $C_{café}$ a la configuration [700 °C - 1,2 s].

L'écart entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation numériques a été évalué en calculant l'écart absolu pour un temps de séjour et de température donnés pour les différents médias, ces écarts absolus sont représentés sur la Figure 3. 11. L'écart absolu maximale est d'environ 6% ce qui est très acceptable : elle comprend d'une part, l'impact de la modélisation mais aussi les incertitudes expérimentales.

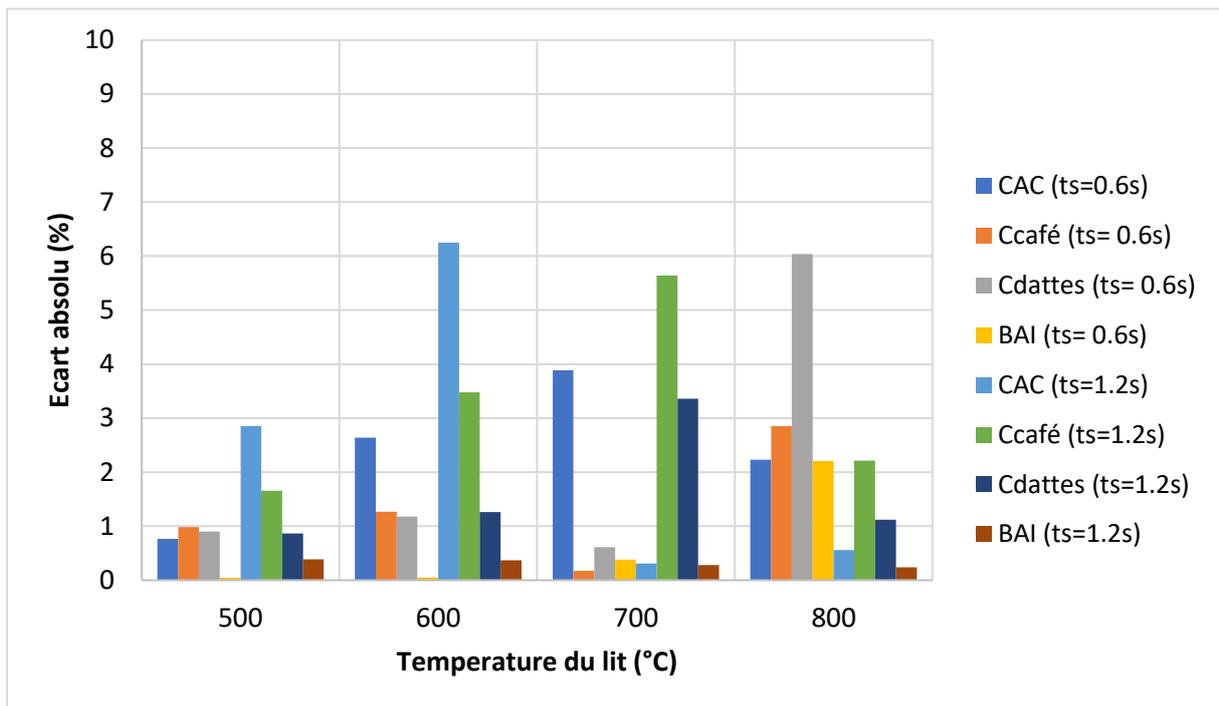


Figure 3. 11 : Ecart relatif évaluée entre les résultats du modèle numérique et les résultats expérimentaux pour la conversion du toluène dans les différents lits (CAC, $C_{café}$, C_{dattes} et BAI) à 500, 600, 700 et 800 ° C pour les deux temps de séjours 0.6 et 1.2 s

5.2 Conversion du toluène avec les biochars

Il s'agit en premier lieu de compléter le plan d'expérience par les jeux de paramètres complémentaires présentés au préalable pour les deux biochars étudiés. Le but est d'obtenir les paramètres nécessaires pour une demie-conversion ou une conversion complète du toluène. Dans ce qui suit, la conversion du toluène est présentée en fonction de la température et du temps de séjour pour chaque biochar. L'objectif est d'identifier les combinaisons possibles [température T – le temps de séjour t_s] suivant deux objectifs : une conversion à minima de 50 % ou 100 % (complète) du toluène. La température correspondante à 50% de craquage est un critère retrouvé dans la littérature : « light-off température » [31]. Le taux de 50% est considéré

comme un minimum d'efficacité à avoir pour un média pour être qualifié de performant et d'intéressant. Le plan d'expérience est complété avec deux nouvelles températures : 900 et 1000 °C ainsi que deux temps de séjours : 0,9 et 1,5 s. Au total, 32 combinaisons de configuration de paramètres ont été testées numériquement (Tableau 3. 10). Les surfaces de réponse obtenues sont présentées sur les Figure 3. 12 et Figure 3. 13. Elles présentent la conversion du toluène obtenue respectivement pour les médias $C_{\text{café}}$ et C_{dattes} en fonction de la température et du temps de séjours.

Assez logiquement, le temps de séjour n'affecte pas les résultats pour les faibles températures (500 et 600 °C) et une très faible conversion du C_7H_8 est observée pour tous les cas testés. A partir de 700 °C, le taux de conversion du toluène augmente progressivement avec le t_s , mais reste modéré. Pour la configuration [$T = 700 \text{ °C} - t_s = 1,5 \text{ s}$], ce dernier ne dépasse pas en effet 12 % pour le biochar C_{dattes} et 17 % pour le biochar $C_{\text{café}}$ (Figure 3. 12). De ce fait, le seuil de 50 % de conversion du toluène n'est pas atteint pour les températures inférieures ou égales à 700 °C avec les biochars.

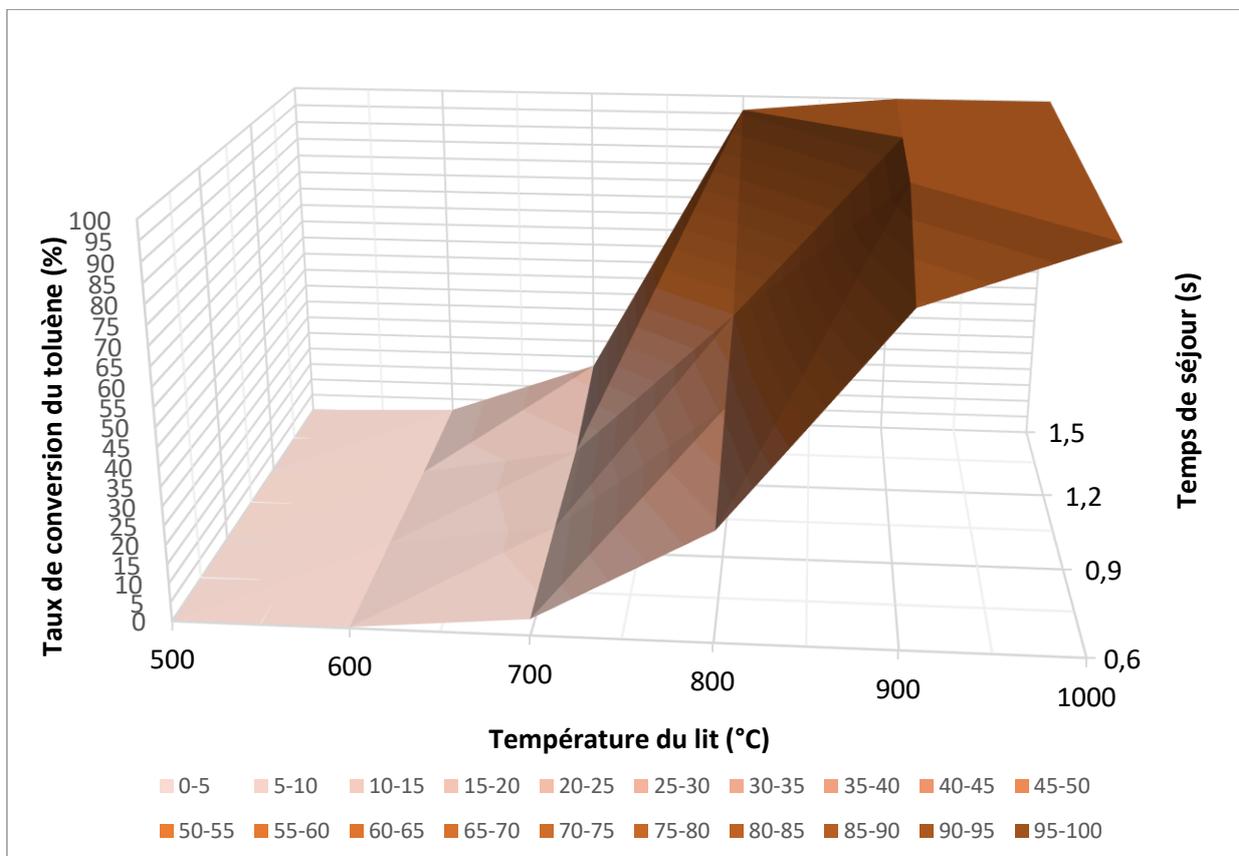


Figure 3. 12 : Conversion du toluène en fonction de la température du lit et du temps de séjour sur un lit fixe de $C_{\text{café}}$

Les biochars $C_{\text{café}}$ et C_{dates} deviennent intéressants (conversion > 50 %) à partir de $t_s = 1,2$ s et respectivement 800 et 850 °C. On note toujours une performance supérieure pour le biochar $C_{\text{café}}$.

La conversion complète du toluène avec le biochar $C_{\text{café}}$ est atteinte avec un apport énergétique moindre que pour le C_{dates} , dès 800 °C pour les configurations suivantes : [800 °C - $t_s \geq 1,5$ s] ; [900 °C - $t_s \geq 1,2$ s] ; [1000 °C - $t_s \geq 0,6$ s].

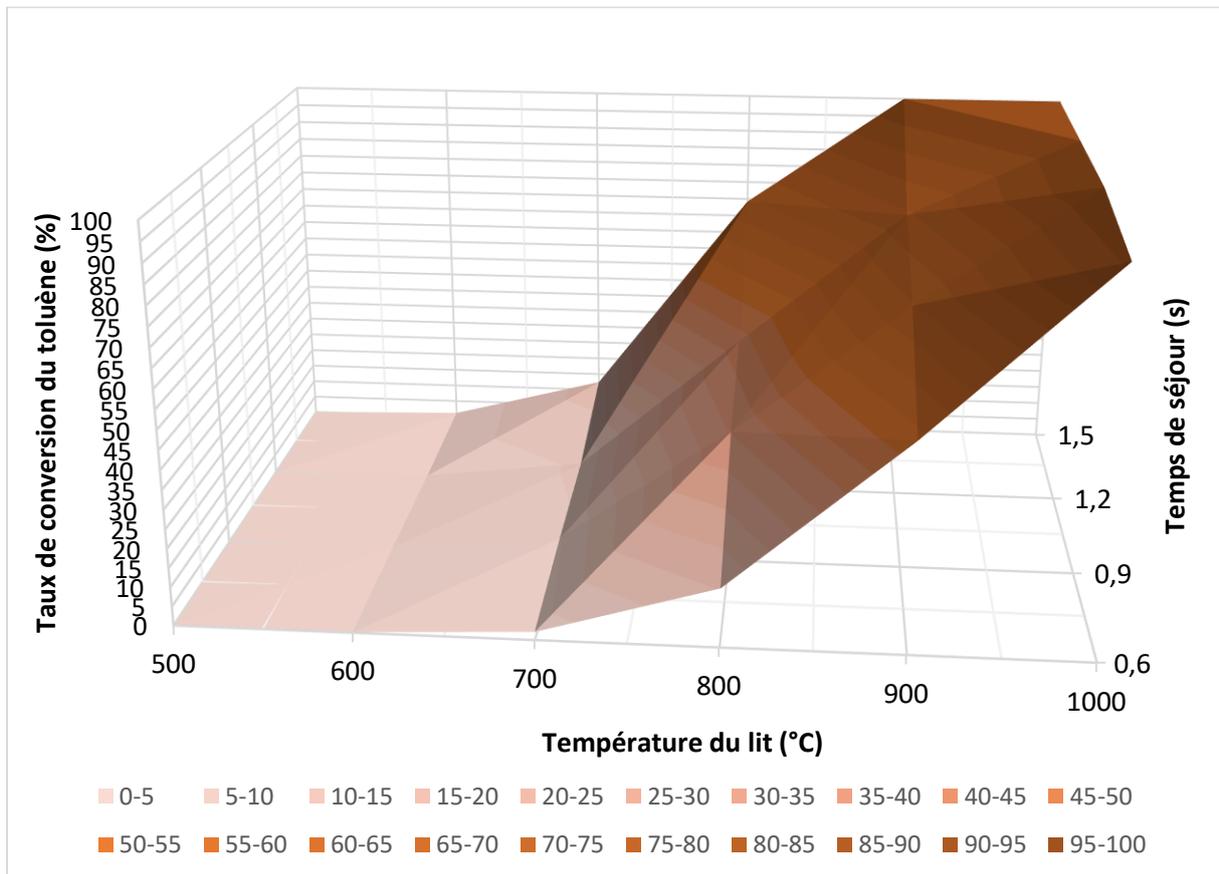


Figure 3. 13 : Conversion du toluène en fonction de la température du lit et du temps de séjour sur un lit fixe de C_{dates}

Concernant le biochar C_{dates} , les résultats montrent (Figure 3. 13) qu'une température de 900°C est nécessaire pour atteindre une conversion complète du toluène avec un temps de séjour de 1,5 s. La surface de réponse correspondant à une conversion complète est limitée aux couples suivants [900 °C- $t_s \geq 1,5$ s] ; [1000 °C- $t_s \geq 0,9$ s]. En résumé ce type de surface permet de voir les configurations les plus intéressantes pour une conversion minimale.

Le Tableau 3. 11 présente l'évolution du taux de conversion du toluène par rapport aux différents paramètres testés (temps de séjours et températures) pour les deux biochars étudiés.

Tableau 3. 11 : Taux de conversion du toluène pour le $C_{café}$ et le C_{dattes} pour toutes les configurations testées

Taux de conversion du toluène, pour le ($C_{café}$)				
	0,6 s	0,9 s	1,2 s	1,5 s
500 °C	0,01	0,02	0,03	0,04
600 °C	0,35	0,55	0,71	1,44
700 °C	4,33	6,70	8,54	17,11
800 °C	28,94	41,14	49,78	96,03
900 °C	84,00	99,99	99,90	100,00
1000 °C	99,99	100,00	100,00	100,00
Taux de conversion du toluène, pour le (C_{dattes})				
	0,6 s	0,9 s	1,2 s	1,5 s
500 °C	0,01	0,02	0,02	0,05
600 °C	0,17	0,44	0,46	1,11
700 °C	2,14	4,50	5,61	12,44
800 °C	15,23	35,33	42,88	69,22
900 °C	53,33	69,54	79,20	100,00
1000 °C	95,96	99,99	99,99	100,00

La Figure 3. 14 synthétise les résultats précédents afin de présenter les situations de conversion complètes du goudron modèle C_7H_8 . Cette conversion complète est obtenue pour huit configurations de paramètres pour un lit de $C_{café}$, contre quatre pour le C_{dattes} .

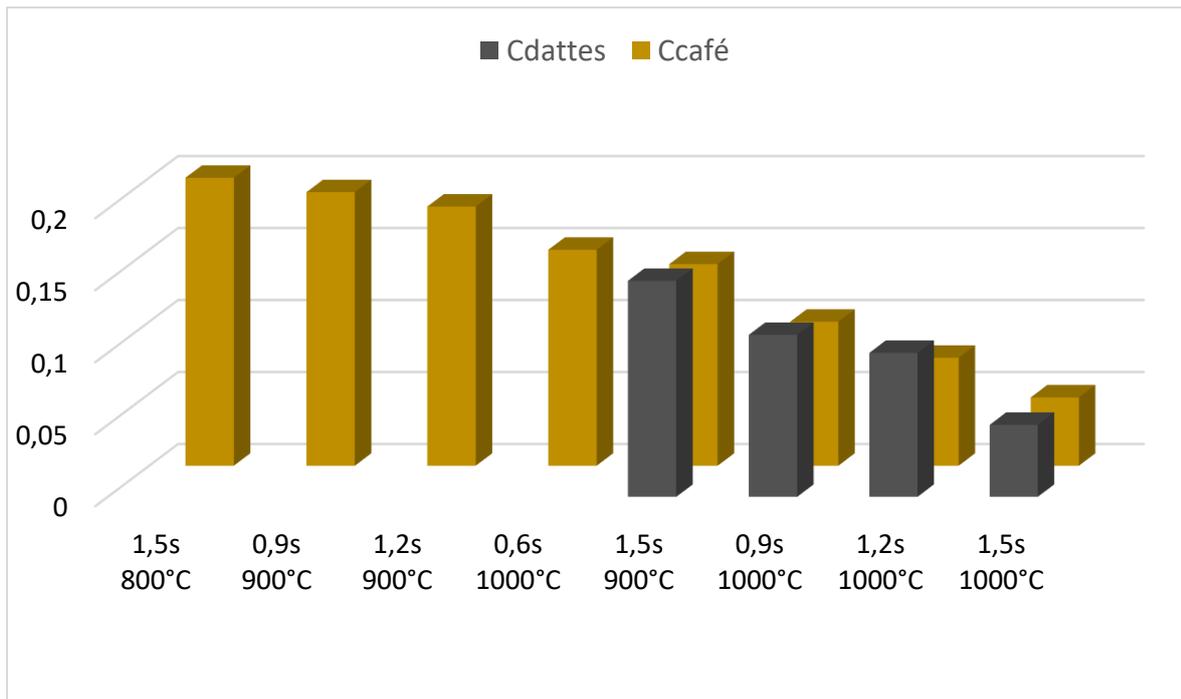


Figure 3. 14 : Hauteur du lit correspondant à la conversion complète du toluène en fonction des conditions de fonctionnement pour $C_{café}$ et C_{dattes} , pour des temps de séjours ($t_s=0,6, 1,2$ et $1,5$ s) et pour des températures ($T= 800,900$ et 1000 °C)

En effet, si l'on considère qu'une conversion complète peut-être établi à 99 % alors quatre configurations pour le C_{dattes} sont distinguées dont les suivantes : [900 °C - 1.5 s], [1000 °C - 0.9 s], [1000 °C - 1.2 s] et [1000 °C - 1.5 s] contre 8 configurations pour le $C_{café}$ avec les configurations sont les suivantes : [800 °C, 1.5 s], [900 °C, 0.9 s], [900 °C - 1.2 s] et [900 °C - 1.5 s], [1000°C - 0.6 s], [1000°C - 0.9 s], [1000°C - 1.2 s], [1000°C - 1.5 s].

Ainsi, le $C_{café}$ semble être 50 % plus efficace que le C_{dattes} pour les mêmes configurations testées. Cela veut dire qu'il faudrait des hauteurs de lits plus importants de C_{dattes} pour espérer atteindre plus de conversions complètes de toluène.

Il est aussi observé qu'avec les températures et les temps de séjours les plus élevés comme pour la configuration [$T=1000$ °C, $t_s=1,5$ s] (Figure 3. 14), le gain en terme d'hauteur du lit est plus important et par conséquent, une économie de biochars dans le réacteur, toutefois, la consommation d'énergie est plus élevée. Par contre, avec des températures et temps de séjours plus faibles, produira l'effet inverse, avec une quantité de biochar dans le lit plus important, sans forcément d'impact énergétique fort, puisqu'il s'agit de chauffer un plus grand réacteur

5.3 Comparaison avec la littérature

Les résultats obtenus sont comparés avec la littérature traitant de la conversion de goudron en lits fixes. Le Tableau 3. 12 résume ces travaux. Une expérience clé est celle menée par Peters et al en 1989 [32] concernant le dégoudronnage par l'omble. L'efficacité d'élimination du goudron issu de ce biochars était très faible, seulement 35 % avec une adsorption de température relativement basse (400-600 °C). C'est à partir de cette étude que les chercheurs ont choisi d'augmenter la température jusqu'à 1000 °C [33], [34]. Kastner et al ont étudié le craquage du toluène en lit fixe et ont montré qu'il peut être effectué à 100 % à partir de 800 °C en utilisant un biochar renforcé par le fer [35]. Ces résultats sont en adéquation avec nos résultats obtenus avec le $C_{\text{café}}$, avec 96 % de toluène converti pour la configuration [T = 800 °C- t_s = 1,5 s]. Dans d'autres études dont celle de Mani et al [107] qui traite de la conversion du toluène via des biochars d'écorce de pin, soulignant l'effet du temps de séjour, ont obtenue avec la combinaison suivante [T = 900 °C- t_s = 1,3 s], un taux de conversion de toluène de 94%, celle de Antika et al [197], qui pour la même expérience, mais avec un temps de séjour de 1,15 s, obtient le même résultat. Cela conforte nos résultats et notamment pour le $C_{\text{café}}$ avec des combinaisons presque similaires, bien qu'une majorité d'entre ces études indiquant que des températures inférieures à 800°C ne permettent pas la conversion complète des goudrons [34].

Tableau 3. 12 : Comparaison du taux de conversion des goudrons avec la littérature

Type de goudron	Type de chars	Type de réacteurs	Températures	Taux de conversion (%)	Référence
Goudrons de biomasse	Char de biomasse	Lit fixe	400-600 °C	35 %	Peters et al. [198]
Toluène	Char supporté par Fe	Lit fixe	800 °C	100 %	Kastner et al. [199]
Goudron de boues d'épuration	Char supporté par Fe	Lit fixe	600 °C	70 %	Yu et al. [200]
Goudrons de biomasse	Char de biomasse	Lit fixe	1000 °C	99 %	Henriksen et al.[201]
Goudrons de biomasse	Char de biomasse	Lit fixe	800-1000 °C	96 %	Luo et al.[202]
Toluène	Char d'écorce de pin	Lit fixe	800-900 °C	45-94 %	Mani et al[107].
Toluène	Char d'écorce de pin	Lit fixe	900 °C	94 %	Antika et al.[197]
Toluène	C_{dattes}	Lit fixe	900-1000 °C	95-100 %	Nos travaux
Toluène	$C_{\text{café}}$	Lit fixe	800-1000 °C	99-100 %	Nos travaux

5.4 Evolution des espèces chimiques dans le lit de biochar

Evolution de la conversion du toluène dans le lit de biochar

L'un des apports du modèle CFD est la possibilité de suivre et d'étudier l'évolution spatiale de la conversion du toluène au sein du lit fixe, contrairement au banc expérimental ne fournit des informations qu'en sortie de lit. Les Figure 3. 15 et Figure 3. 16 présentent l'évolution de la concentration du C_7H_8 en fonction de la hauteur du lit dans les lits de biochars C_{dattes} et $C_{café}$ pour les configurations testées avec $T \geq 700$ °C. Les températures plus basses ne sont pas prises en compte, la conversion du toluène obtenue étant trop faible.

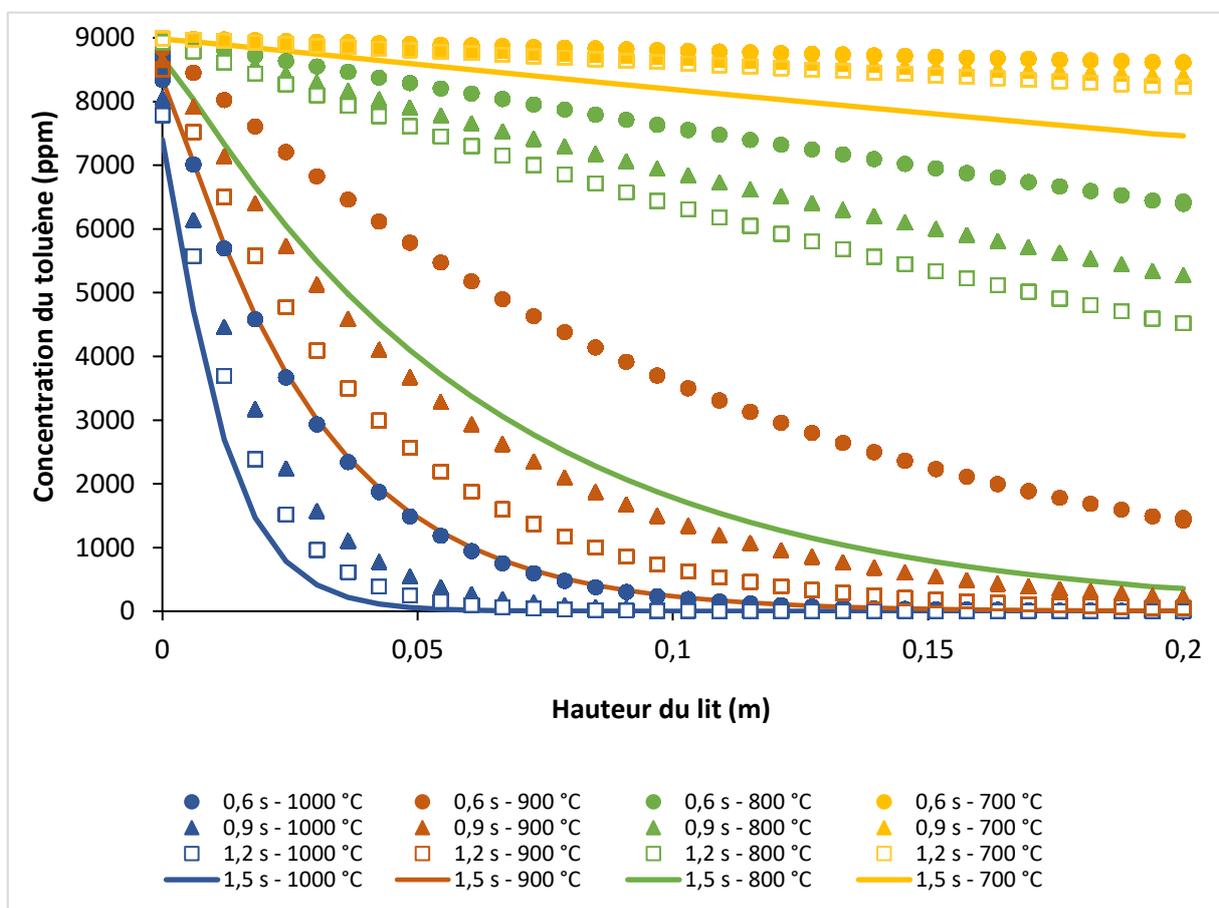


Figure 3. 15 : Evolution de la concentration en toluène en fonction de la hauteur du lit pour le $C_{café}$

On distingue deux évolutions spatiales de la conversion du toluène : un régime quasi « linéaire » où l'évolution décroît proportionnellement avec sa progression dans le lit de biochar pour les « basses » température puis un régime en décroissance exponentielle. Ces « deux » régimes sont une vue d'esprit, l'évolution dans l'espace pour les basses températures est lente et apparaît donc forcément « linéaire ».

Pour le $C_{\text{café}}$, le régime « linéaire » est présent pour les températures 700 et 800 °C, le taux de conversion du toluène à 0,2 m varie entre 5 et 17 % pour des t_s allant de 0,6 à 1,5 s et à 700 °C et des taux allant de 30 à 50 % pour des t_s allant de 0,6 à 1,2 s et à 800 °C avec à chaque fois 50 % des taux à 0,1 m, soit la moitié du lit pour les paramètres cités précédemment, une combinaison reste toutefois différente, celle de $[T= 800^{\circ}\text{C} - t_s=1,5\text{s}]$ qui semble avoir un comportement similaire aux températures plus élevées. En effet, pour les températures de 900 et 1000 °C, un comportement exponentiel (type e^{-x}) est constaté et rejoint le comportement d'une loi de type Arrhenius mais dans l'espace. A ces températures le craquage thermique devient prépondérant, annihilant les particularités des biochars. En effet, le taux de conversion du toluène à 0,2 m varie entre 84 et 100 % pour des t_s allant de 0,6 à 1,5 s et a 900 °C et des taux allant de 96 à 100 % pour des t_s allant de 0,6 à 1,5 s et à 1000 °C. Avec les temps de séjours les plus élevés, les courbes décroissent beaucoup plus rapidement, permettant de convertir 100 % de toluène avec des hauteurs du lit inférieure 0.1m.

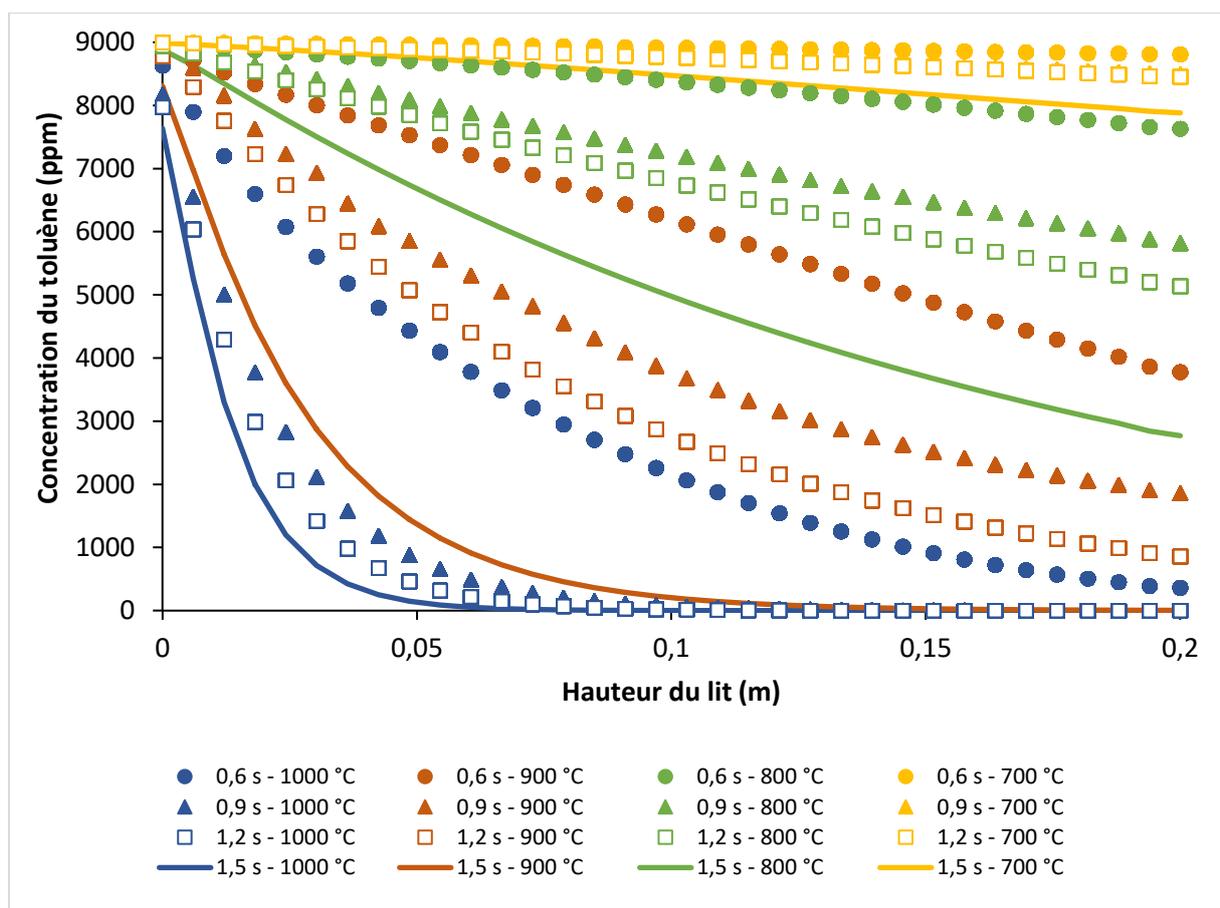


Figure 3. 16 : Evolution de la concentration en toluène en fonction de la hauteur du lit pour le C_{dates}

L'évolution de la conversion avec le C_{dates} (Figure 3. 16) possède les comportements quant à l'évolution spatiale de la conversion du toluène, mais la décroissance des courbes est

moins prononcée. Ce qui est particulièrement visible pour le cas $[T=900\text{ °C}- t_s=0,6\text{ s}]$ proposant une évolution « linéaire ». Pour le C_{dattes} , le taux de conversion du toluène à 0,2 m varie entre 2 et 12 % pour des t_s allant de 0,6 à 1,5 s et à 700 °C et des taux allant de 15 à 78 % pour des t_s allant de 0,6 à 1,5 s et à 800 °C. Quant aux températures de 900 et 1000 °C, le taux de conversion du toluène à 0,2 m varie entre 58 et 100 % pour des t_s allant de 0,6 à 1,5 s et de 96 à 100 % pour des t_s allant de 0,6 à 1,5 respectivement.

En conclusion, la conversion obtenue avec le $C_{\text{café}}$ est plus performante tout le long du lit que celle du C_{dattes} , le temps de séjour est la température joue un rôle primordial dans l'évolution de la conversion du toluène tout le long du lit. L'évolution de la concentration spatiale du toluène peut permettre d'estimer la hauteur minimale du lit pour obtenir le taux de conversion ciblé (100 % par exemple) et ainsi prédimensionner un réacteur ou les paramètres opératoires (température et temps de séjour par exemple).

Évolution des espèces et produits en fonction de la position dans le lit de biochar

La conversion du toluène entraîne nécessairement l'apparition d'autres espèces chimiques ou produits prévus dans le modèle réactionnel (Tableau 3. 4). Ainsi, on retrouve des radicaux tels que (C_6H_5 , C_7H_7 , C_7H_6 , C_7H_5 , CH_3) et gaz à haute valeur ajoutée, notamment le CH_4 , et le H_2 . Les Figure 3. 17, Figure 3. 18, Figure 3. 19 et Figure 3. 20 décrivent respectivement, l'évolution des espèces chimiques dominantes lors de la conversion du toluène, dans les lits de C_{dattes} et $C_{\text{café}}$ pour les deux temps de séjours (0,6 et 12 s) et pour les températures suivantes 700, 800, 900 et 1000 °C.

La Figure 3. 17 décrit l'évolution des espèces chimiques dominantes lors la de conversion du toluène dans le lit de C_{dattes} , pour un t_s de 0,6 s et à des températures de 700 à 1000 °C. Logiquement, le comportement d'apparition des espèces rejoint celui de la conversion du toluène donc avec un comportement plutôt linéaire à « basses » températures, puis une évolution vers une forme exponentielle.

Ainsi, les maximums de production des produits sont atteints en sortie de lit. La concentration du CH_4 varie de 16 à 723 ppm pour des températures allant de 700 à 1000 °C contre 0 à 190 ppm pour le H_2 . De plus, la production de CH_4 est plus importante que celle du H_2 . La concentration du CH_4 à de hautes températures peut être 3 à 4 fois plus élevée que celle du H_2 .

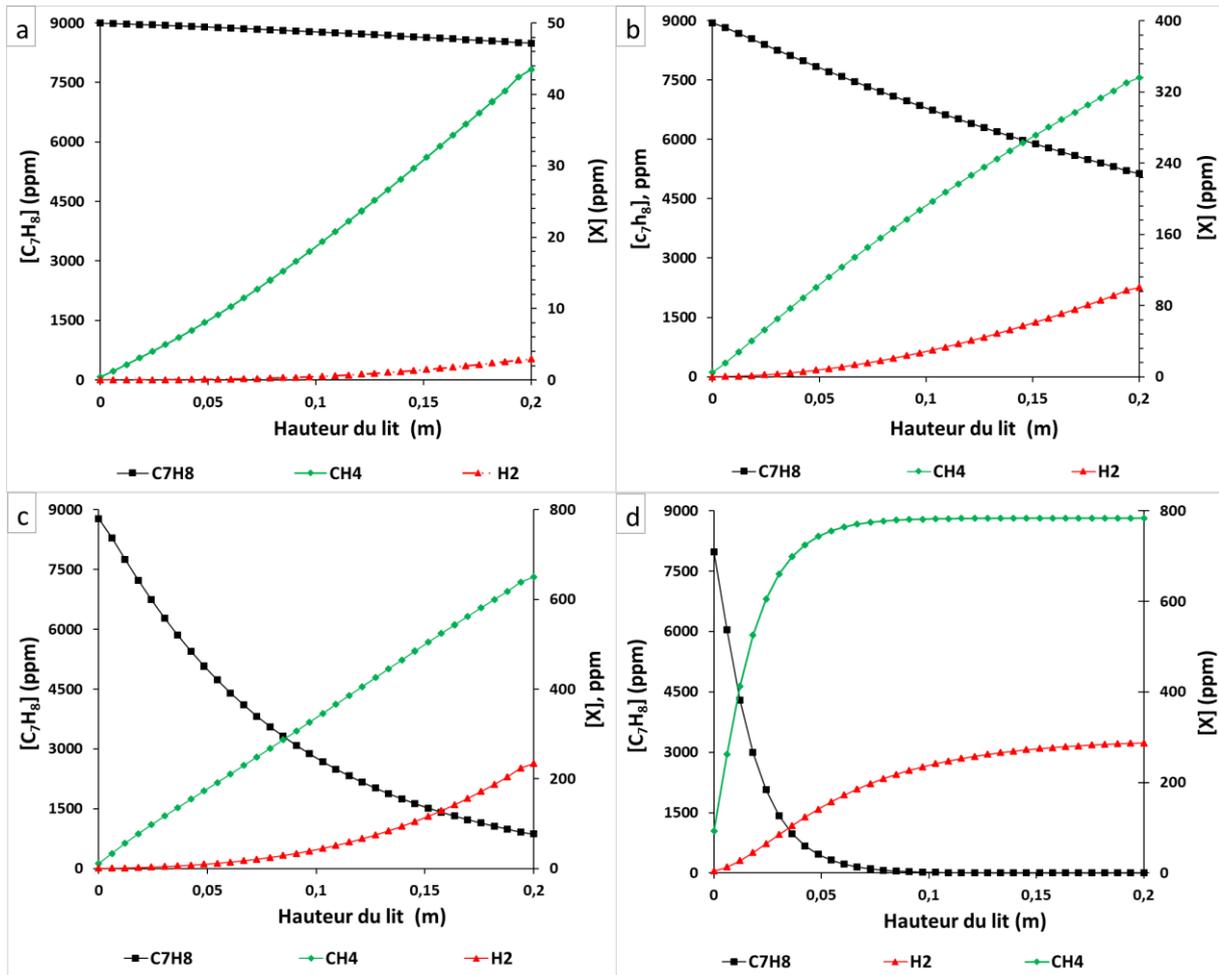


Figure 3. 17 : Evolution des espèces chimiques dans lit fixe pour le C_{dattes} à $t_s = 0,6$ s et : (a) $T = 700$ °C, (b) $T = 800$ °C, (c) $T = 900$ °C, (d) $T = 1000$ °C

Avec un doublement du temps de séjour (de 0,6 à 1,2 s) et pour les mêmes conditions opératoires (Figure 3. 18), les tendances des courbes sont similaires mais avec des rendements de produits plus élevés, notamment à 1000 °C où la concentration du toluène est nulle dès 0,75 m de lit de C_{dattes} laissant place à des produits au rendement maximaux et constants. En effet, la concentration du CH_4 évolue de 43 à 784 ppm pour des températures de 700 à 1000 °C contre 3 à 288 ppm pour le H_2 (Tableau 3. 13). La production CH_4 demeure plus importante que celle du H_2 et peut être à de hautes températures 3 à 4 fois plus élevée que celle du H_2 .

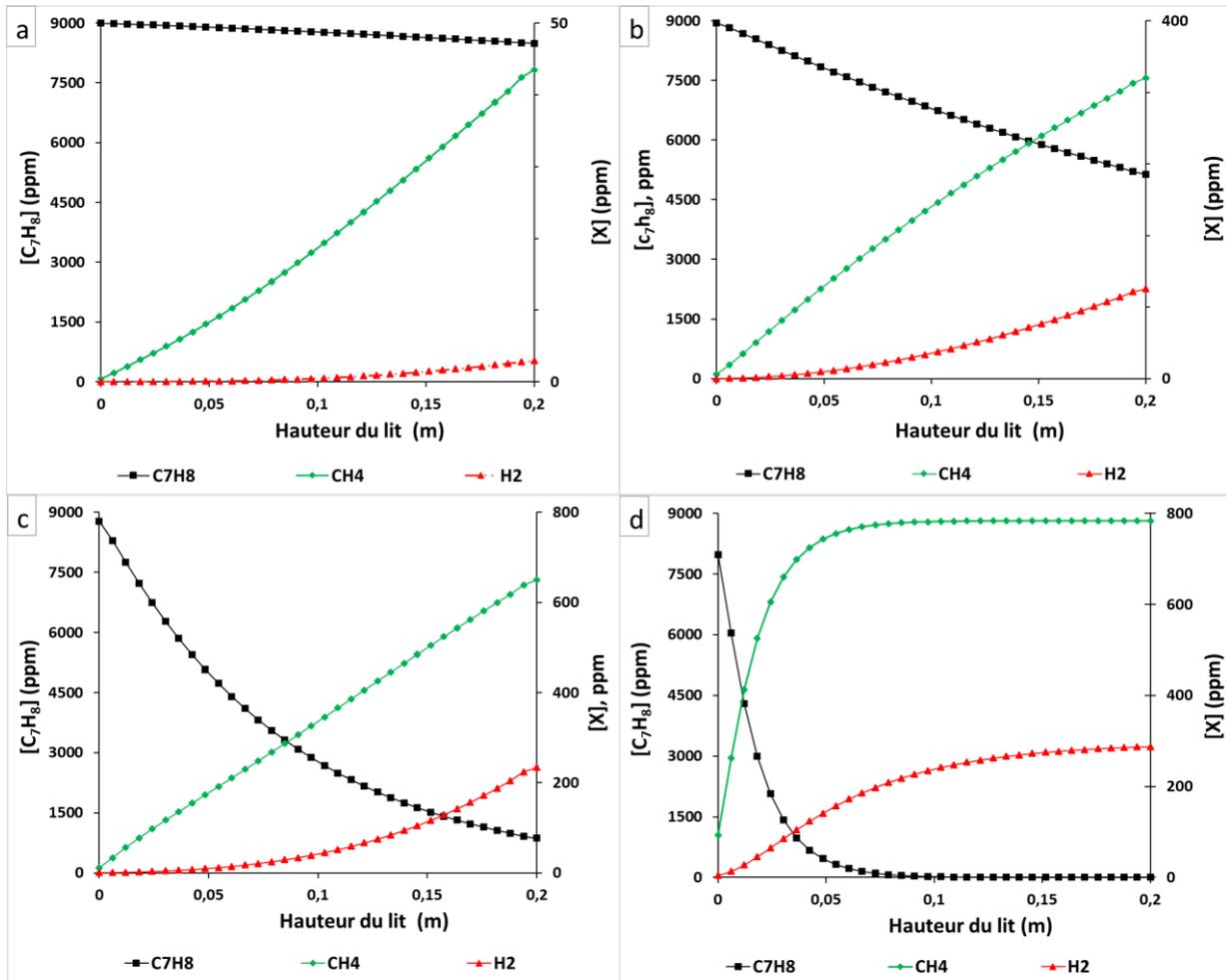


Figure 3. 18 : Evolution des espèces chimiques dans lit fixe pour le C_{dattes} à $t_s = 1,2$ s et : (a) $T = 700$ °C, (b) $T = 800$ °C, (c) $T = 900$ °C, (d) $T = 1000$ °C

Sur la base du principe de le Chatelier [203], [204], des températures plus élevées pourraient favoriser les réactions endothermiques. Par conséquent, l'augmentation de la température de craquage pourrait favoriser les réactions directes (de R1 à R6) du schéma réactionnel employé lors de l'étude (Tableau 3. 4), ce qui a entraîné une élimination efficace du goudron et l'augmentation de la production de CH_4 et de H_2 . De plus, l'impact du doublement du temps de séjour qui double dans la plupart des cas la production de produits d'intérêts. En fixant la température du procédé et en augmentant le temps de séjour, on constate une diminution significative de la concentration du toluène et une augmentation des concentrations des divers produits chimiques [205].

Tableau 3. 13 : Espèce dominante (molécules d'intérêt +radicaux) après craquage du toluène en lit fixe pour les C_{dattes} a $t_s = 0,6$ et $1,2$ s

		C_{dattes}												
		ts=0,6s						ts=1,2s						
T (°C)	Molécules d'intérêts (ppm)	Radicaux (ppm)						Molécules d'intérêts (ppm)	Radicaux (ppm)					
		CH ₄	H ₂	C ₇ H ₇	C ₇ H ₅	C ₇ H ₆	C ₆ H ₅		CH ₃	CH ₄	H ₂	C ₇ H ₇	C ₇ H ₅	C ₇ H ₆
700	16	0	95	0,1	0	80	0	43	3	249	0,5	0	211	0
800	187	124	676	7,2	1,1	572	0	336	100	1896	0	12	1615	0
900	433	156	2470	27	110	2179	0	650	234	3706	40	165	3268	0
1000	723	190	2130	43	2116	3605	0	784	288	121	0	4281	3766	0

La Figure 3. 19 propose l'évolution des produits obtenu lors de la conversion du toluène avec le $C_{café}$. En comparaison avec le C_{dattes} , l'emploi du $C_{café}$ permet une augmentation des rendements des produits de manière significative, quelles que soient les températures et le temps de séjour testés. On peut noter la concentration du CH₄ évoluant de 34 à 783 ppm pour des températures allant de 700 à 1000 °C contre 2 à 214 ppm pour le H₂ (Tableau 3. 14). La production du CH₄ est toujours 3 à 4 fois plus élevée que celle du H₂. A 1000 °C, la concentration du toluène devient nulle à partir de h = 0.12 m avec une production maximale et constante du CH₄ et H₂, les résultats bien supérieurs à ceux obtenus avec les C_{dattes} .

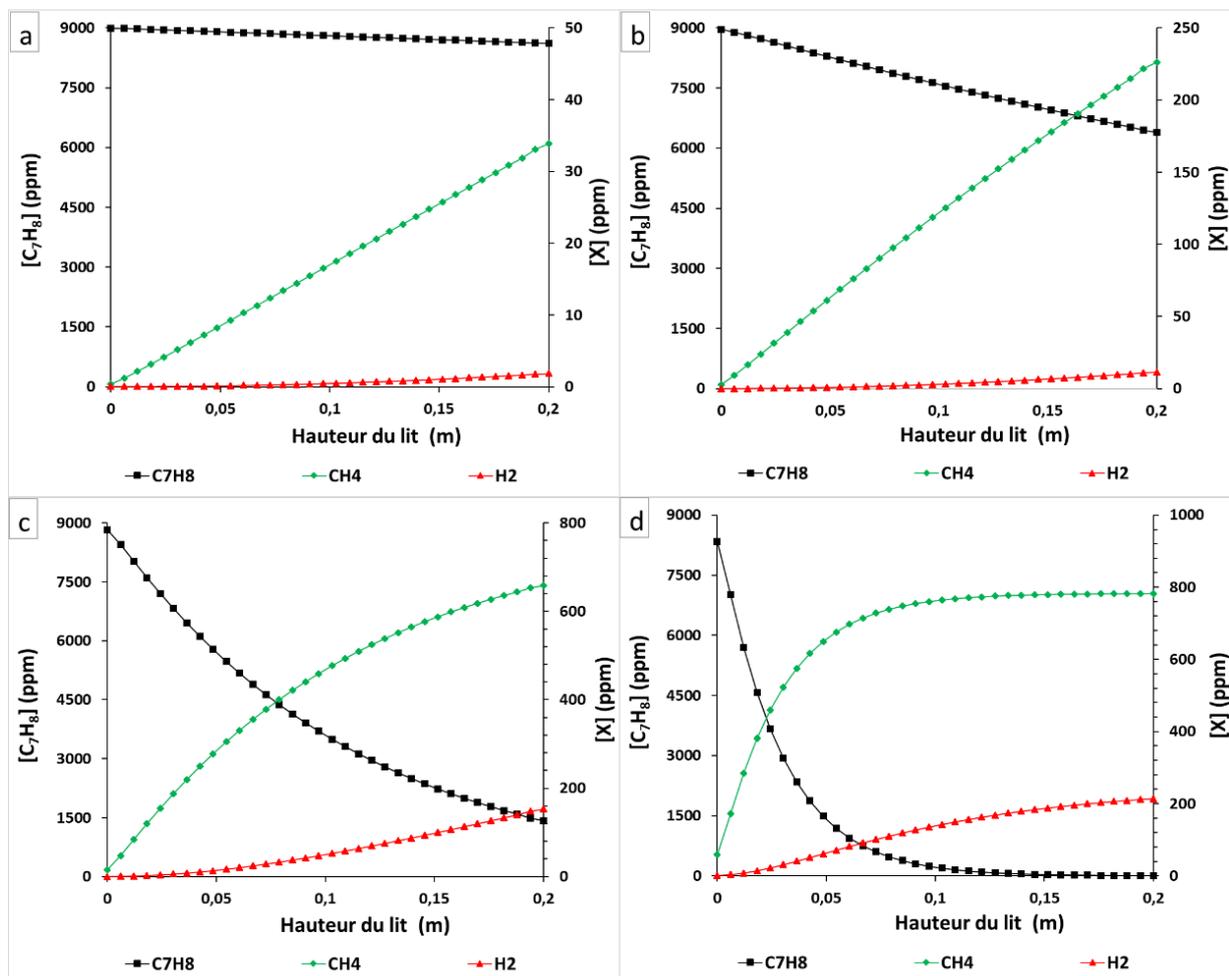


Figure 3. 19 : Evolution des espèces chimiques dans lit fixe pour le $C_{café}$ à $t_s = 0,6$ s et : (a) $T = 700$ °C, (b) $T = 800$ °C, (c) $T = 900$ °C, (d) $T = 1000$ °C

La production de molécules intérêt s'accroît logiquement avec le doublement du temps de séjour (Figure 3. 20). La concentration de CH_4 évolue de 34 à 783 ppm pour les températures de 700 à 1000 °C contre 2 à 214 ppm pour le H_2 (Tableau 3. 14). La production de CH_4 à 1000 °C est maximale et constante dès la position de conversion totale à la position 0.06 m dans le lit.

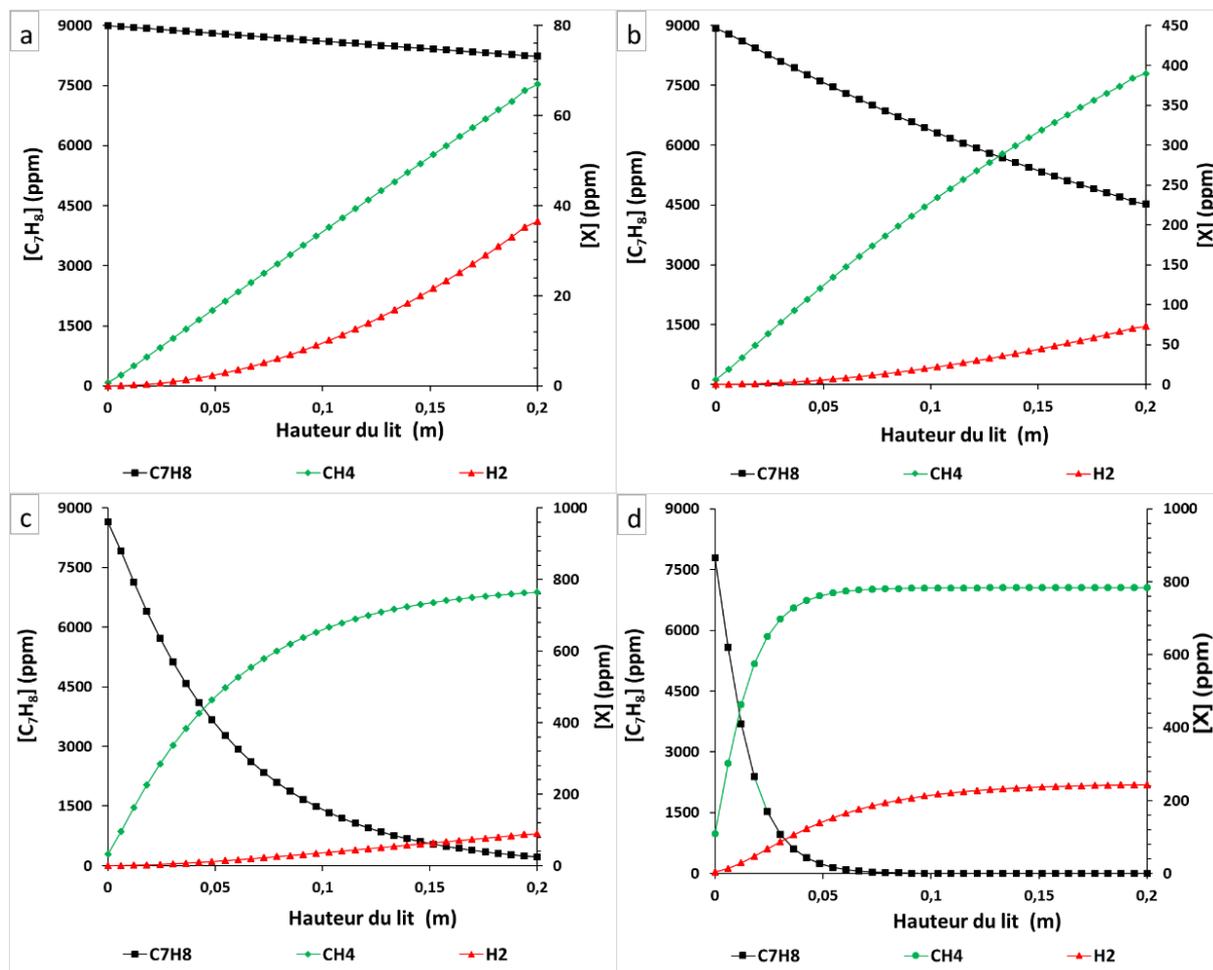


Figure 3. 20 : Evolution des espèces chimiques dans lit fixe pour le $C_{café}$ à $t_s = 1,2$ s et : (a) $T = 700$ °C, (b) $T = 800$ °C, (c) $T = 900$ °C, (d) $T = 1000$ °C

Tableau 3. 14 : Espèce dominante (molécules d'intérêt +radicaux) après craquage du toluène en lit fixe pour les $C_{café}$ a $t_s = 0,6$ et $1,2$ s

		C _{café}													
		ts=0,6s						ts=1,2s							
T (°C)	Molécules d'intérêts (ppm)	Radicaux (ppm)						Molécules d'intérêts (ppm)		Radicaux (ppm)					
		CH ₄	H ₂	C ₇ H ₇	C ₇ H ₅	C ₇ H ₆	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₄	H ₂	C ₇ H ₇	C ₇ H ₅	C ₇ H ₆	C ₆ H ₅	CH ₃
700		34	2	192	0	0	153	0	67	38	380	0	0	322	0
800		226	12	1283	0	5	1090	4	390	73	2098	0	0	1075	0
900		658	152	3350	0	392	3170	0	764	89	3333	0	996	3673	0
1000		783	214	573	320	3832	3764	0	783	243	50	0	4352	3766	0

En résumé, les taux de production des diverses espèces ont tous augmenté avec la température (de 700 à 1000 °C), les températures de conversion élevées sont plus favorables à

la production de gaz légers. Le temps de séjour améliore également grandement la dégradation du toluène donc la production de molécules d'intérêts. La concentration de H_2 n'augmente qu'à de hautes températures, elle reste toutefois inférieure à celle du CH_4 quelle que soit la configuration étudiée. De plus, le $C_{café}$ offre de meilleurs résultats que C_{dattes} concernant le taux de conversion, les différences de taux de molécules d'intérêt ne sont pas significatives.

6 Conclusion

Ce chapitre sur le modèle numérique a permis de présenter tout d'abord une revue bibliographique sur les modélisations par CFD sur des réacteurs à lits fixe. La modélisation sur ANSYS Fluent développée a été proposée et comparée à la littérature pour validation avant d'être confrontée à nos propres résultats expérimentaux. Les écarts entre expériences et calculs sont inférieurs à 6,5% ce qui est très acceptable. Ainsi, les résultats expérimentaux et numériques concordent nettement en termes de conversion pour les 4 médias étudiés pour l'ensemble des paramètres opératoires (température, temps de séjour). Par la suite, le modèle CFD a été utilisé au travers des jeux de paramètres non étudiés expérimentalement pour compléter les résultats. Une recherche des configurations permettant la conversion du toluène de 50% et 100% a été entreprise ainsi qu'une présentation de l'évolution spatiale des espèces chimiques d'intérêt. La production des molécules d'intérêt, tel que l' H_2 et le CH_4 pour le C_{dattes} ou le $C_{café}$ reste assez faible (<1000 ppm pour le CH_4 et 200 ppm pour le H_2). Ces taux de productions sont conformes et comparables aux taux obtenus expérimentalement.

Bien que les biochars soient plus intéressants que les billes d'acier inoxydable, l'activation des biochars pourraient être intéressante si elle est efficace et avec des coûts acceptables. Le but serait de vérifier la possibilité pour le biochar activé obtenu de rivaliser avec un charbon actif commercial. Le chapitre suivant s'intéresse à une tentative d'activation physique du biochar le plus prometteur : le $C_{café}$.

Chapitre 4 : Etude de l'activation du biochar C_{café}

1 Introduction

Les biochars étudiés dans cette étude n'ont pas été activés, il s'agit ici d'étudier les possibilités d'activation physique du biochar $C_{\text{café}}$. Une telle activation est multi-critères et requiert donc une étude paramétrique. In fine, une tentative d'activation in situ sera réalisée dans le réacteur de conversion.

L'activation des biochars est d'abord proposé avant une orientation plus spécifique vers l'activation physique du $C_{\text{café}}$ par CO_2 . Puis, le plan d'expériences établit avec le logiciel Design Expert 13 est présenté. Celui-ci est obtenu avec l'utilisation de la méthodologie de la surface de réponse (RSM) avec le plan composite centré (CCD) afin définir les plages de paramètres affectant le processus d'activation physique du $C_{\text{café}}$.

Les résultats obtenus après l'application du plan d'expérience et la caractérisation des charbons activés sont commentés. Le but est d'étudier l'efficacité du charbon actif au travers ses propriétés notamment texturales, en particulier le burn-off, la surface spécifique (S_{BET}) et le volume total des pores (V_T). L'impact des paramètres (température, temps et débit) sur les résultats est alors analysé ainsi que leur degré de dépendance. In fine, une optimisation de la réaction d'activation physique est proposée après traitement des résultats dans le logiciel Design-Expert 13 pour obtenir les conditions optimales fournissant le meilleur $C_{\text{café-AC}}$ désiré.

Enfin, la réalisation de quelques expériences d'activation in-situ dans réacteur de craquage à plus grande échelle sont présentés afin d'appréhender les effets d'échelle.

2 Méthodes d'activation des chars

Deux approches existent : l'activation chimique et l'activation physique qui sont décrites dans la suite.

2.1 Activation chimique

Une activation chimique est un processus qui s'opère à température allant de 500 à 1000 °C [206]. Dans le processus d'activation chimique, un agent chimique tels que, (H_2SO_4 , H_3PO_4 , KOH , NaOH , ZnCl_2 , etc) sont utilisées.

On peut classer l'activation chimique en deux types et selon l'agent chimique utilisé.

Activation chimique alcaline

Le char brut peut être activé par des produits chimiques alcalins tels que, l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'hydroxyde de potassium (KOH). Après l'imprégnation de NaOH ou de KOH, le biochar est chauffé avec un flux de gaz inerte à une plage de température de 500 à 1000 °C. La quantité d'alcalin et le temps d'imprégnation impactent la porosité du biochar activé [207]. L'augmentation de la quantité alcaline entraîne une porosité plus élevée avec une augmentation de la surface et du volume des pores [208]. Le mécanisme réactionnel de la formation de la structure poreuse peut être illustré par le schéma réactionnel du Tableau 4. 1.

Tableau 4. 1 : Mécanisme réactionnel pour une activation chimique au KOH

N° de réaction	Réactions
R1	$2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
R2	$2\text{C} + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$
R3	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{K}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$
R4	$\text{K}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow 2\text{K} + \text{CO}$

À hautes températures, des volatiles tels le H₂O et le CO₂ sont libérés du char. Ils peuvent ensuite être capturés par le KOH pour former le K₂CO₃ (R1). Le KOH peut également réagir avec le carbone (C) pour libérer du CO et du H₂ (R2). La production des espèces gazeuses issues du char conduit à former des structures poreuses. Avec l'augmentation de la température, le K₂CO₃ nouvellement formé réagit avec le C pour libérer plus d'espèces conduisant à la formation de pores plus grands ((R3) et (R4)) (Tableau 4. 1) [4]. Par exemple, certaines études de la littérature ont constaté que le char activé par le KOH présentait une structure de pores plus importante que celle non traitée [5].

Activation chimique au chlorure de zinc

L'activation au chlorure de zinc est une autre possibilité pour améliorer la structure poreuse du char et la formation de pores catalytiques in situ pendant la pyrolyse du matériau produisant le char. Le processus est catalysé par certains produits chimiques, comme le chlorure de zinc (ZnCl₂) [209]. Le rôle du ZnCl₂ dans l'activation est principalement attribuée à sa forte capacité de déshydratation après le traitement thermique, ce qui pourrait faciliter de manière significative la formation de pores ouverts [210]. Plus précisément, le ZnCl₂ peut faire gonfler les fibres de biomasse à basse température et s'introduire dans l'intérieur de cette dernière jusqu'à ce qu'une dépolymérisation se produise, formant un mélange fondu puisque les points

de fusion et d'ébullition de ZnCl_2 sont respectivement, de 290 et 732 °C, le ZnCl_2 peut donc rester à l'état liquide pendant tout le processus de pyrolyse (<700 °C) [207]. Par conséquent, il ne peut pas inhiber le réarrangement des molécules de carbone et être uniformément réparti dans la structure du carbone. Après l'élimination de ZnCl_2 , une structure microporeuse bien développée peut se former dans le biochar, ce qui augmente considérablement sa surface et son volume poreux. Sun et al [211] ont montré que le ZnCl_2 était bénéfique pour la formation de pores et l'expansion de la surface de biochar lors de la pyrolyse de déchets plastiques mixtes et 41,8 % de coke sur les catalyseurs étaient réduits en raison de sa plus grande taille de pores.

2.2 Activation physique

L'activation physique est un processus endothermique, dans lequel le biochar initial sera exposé aux différentes vapeurs ou gaz avec des débits contrôlés de H_2O , N_2 ou CO_2 voire à leur mélange au-dessus de 700 °C. Le H_2O sous forme de vapeur ou le CO_2 interagit avec le carbone et génère du CO , du CO_2 , du H_2 ou du CH_4 [212]. Après la carbonisation thermique de la biomasse, l'activation à la vapeur est généralement utilisée pour la modification du biochar. Généralement, le processus de pyrolyse peut créer des pores initiaux dans le biochar, puis une activation supplémentaire à la vapeur peut produire un biochar activé à haute porosité. Outre, l'activation à la vapeur, le CO_2 est le gaz d'activation le plus couramment utilisé. Des études récentes ont révélé que le CO_2 pourrait créer des défauts de surface et des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène qui amélioreraient considérablement les performances catalytiques des matériaux supportés par le biochar [213]. Les résultats ont montré que la surface et le volume des pores du biochar activé augmentaient avec l'augmentation de la température et du temps d'activation sous l'atmosphère de CO_2 . En effet, Tan et al [214], estiment que le biochar activé par l'interaction du CO_2 présente des micropores étroits avec un grand volume de micropores.

2.3 Activation des chars dérivés du marc de café

En raison de la teneur élevée en lignine dans le marc de café, on peut atteindre des rendements élevés de production de biochar compris entre 25 et 40 % en poids par rapport au poids initial de la biomasse. Cela ouvre la perspective d'utiliser les $\text{C}_{\text{café}}$ comme précurseurs potentiels pour la production de carbone nanoporeux par l'activation du biochar. L'activation physique et chimique a été proposée pour développer la structure poreuse du $\text{C}_{\text{café}}$ pour diverses applications, tels que l'élimination du H_2S , l'adsorption des polluants ou le craquage des goudrons... [215]–[217], [48].

Activation chimique du C_{café}

L'activation chimique du C_{café} en C_{café-AC} a été réalisée dans plusieurs articles de recherche en utilisant l'acide phosphorique (H₃PO₄), le carbonate de potassium (K₂CO₃) et l'hydroxyde de potassium (KOH) comme agents activateurs. L'activation chimique avec le H₃PO₄ a permis d'obtenir un carbone purement microporeux avec une surface spécifique de l'ordre de 700-1300 m²/g. L'utilisation de KOH comme agent d'activation conduit à la formation de carbones micro-mésoporeux avec une surface spécifique de 800 - 2300 m²/g. Les matériaux sont généralement obtenus par chauffage direct d'un mélange de C_{café} et d'activateur (H₃PO₄, KOH) entre 600 et 900°C pendant une durée de 30 minutes à 5 heures [215]–[217], [48]. La S_{BET} ainsi que les autres propriétés texturales (le volume total des pores, la taille des pores, etc.) du biochar activé varient avec les principaux paramètres de l'activation chimique tels que la température d'activation, le ratio d'imprégnation et le temps d'activation.

Bien que l'activation chimique permette la préparation de biochars hautement poreux, son déploiement à l'échelle industrielle reste toutefois difficile, en raison de la complexité de l'opération, son coût économique et écologique (eau). En effet, la nécessité de manipuler des produits chimiques hautement corrosifs à une température élevée et la nécessité de laver abondamment les produits finaux ainsi que le coût des produits chimiques employés lors de l'activation n'en font pas le choix le plus adéquat. C'est pour cette raison que l'activation physique du biochar par un procédé de gazéification au CO₂ ou à la vapeur d'eau sont intéressants pour l'obtention de propriétés texturales qui conviennent à de nombreuses applications.

Activation physique du C_{café}

L'activation physique est due à la gazéification partielle des solides carbonés qui a lieu en présence d'activateurs gazeux selon le processus réactionnel indiqué dans le Tableau 4. 2.

Tableau 4. 2 : Activation physique due à la gazéification partielle des solides carbonés en présence d'activateurs gazeux

N° de réaction	Réactions
R1	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$
R2	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$
R3	$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$
R4	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$

En conséquence, le réseau poreux existant (pores primaires) peut être développé en formant une porosité secondaire d'échelle nm. L'activation par H₂O est généralement rapide et entraîne la formation de micropores (< 2 nm) aux stades initiaux du processus et l'apparition de mésopores (2 -50 nm) à un stade plus avancé. Il convient de noter que ces derniers sont généralement formés par l'effondrement de micropores plus petits qui s'associent pour former des pores plus grands, ce qui favorise le développement de nouveaux micropores, l'élargissement de la porosité initialement disponible, l'élimination des substances volatiles et la décomposition des goudrons pyrolytiques.

La gazéification du charbon induit au développement d'un réseau poreux et par conséquent, une perte de matière du charbon (burn-off), ce qui entraîne une diminution de la masse du produit. Dans la littérature existante, seules quelques études se concentrent sur l'activation physique des C_{café}, [215], [218]–[220].

L'activation avec du H₂O permet d'obtenir du charbon poreux avec une surface spécifique de 480 - 980 m²/g, cependant les burn-off rapportés sont relativement élevés et se situent entre 86 et 96 %. Ce qui signifie une perte de masse importante dans le matériau donc une efficacité effective faible.

Les biochars produits par l'activation avec du CO₂ sont généralement microporeux. Ceci sera également montré pour le C_{café} dans le présent travail. L'activation au CO₂ a été étudiée dans les travaux de la littérature [221] et la surface spécifique rapportée (125-600 m²/g) est significativement inférieure aux meilleurs exemples de charbons actifs produits [217]. Cependant, les pourcentages de burn-off obtenus sont relativement bas (de 29 à 41 %) en comparaison avec l'activation au H₂O.

3 Méthodologie et matériels employés

Les propriétés texturales des biochars sont liées aux paramètres utilisés lors de l'activation notamment, la température, le temps de séjour ou encore le débit de l'agent activant. Pour autant, l'influence des paramètres et leurs interactions sur la qualité de l'activation dépend du matériau traité et n'est donc pas régi par des règles établies. De fait, ce chapitre s'intéresse à l'étude de l'impact des paramètres sur l'activation du biochar C_{café} avec pour objectif la surface spécifique et le rendement matière. Un plan d'expérience est d'abord proposé afin de rechercher les meilleurs paramètres et leur dépendance. Ensuite, le matériel et la méthodologie opératoire sont décrits avant de présenter les résultats dans la section suivante.

3.1 Plan d'expérience

Les paramètres de préparation et production du $C_{\text{café-AC}}$ ont été étudiés avec une conception de méthodologie de surface de réponse (RSM) dont la méthode choisie est le plan composite centré (CCD). Cette méthode convient à l'ajustement d'une surface quadratique et permet d'optimiser les paramètres effectifs avec un nombre minimum d'expériences ainsi que d'analyser l'interaction entre les paramètres [222]. Généralement, le CCD consiste en $2n$ essais factoriels avec $2n$ essais axiaux et n_c passages centraux (six répétitions).

La RSM est un ensemble de techniques mathématiques et statistiques utiles pour la modélisation et l'analyse de problèmes dans lesquels une réponse d'intérêt est influencée par plusieurs variables. Elle permet en outre, de déterminer les équations du modèle de régression et les conditions de fonctionnement à l'aide de données quantitatives d'expériences appropriées [223].

Dans cette étude, les $C_{\text{café}}$ ont été préparés en utilisant la méthode d'activation physique en faisant varier les variables de préparation à l'aide du CCD. Les variables étudiées, appelées aussi facteurs, sont les suivants :

- Température d'activation
- Temps d'activation
- Débit d'activation.

Ces trois variables ainsi que leurs fourchettes respectives, énumérées dans le Tableau 4. 3 ont été choisies sur la base de la littérature. Ces variables ou facteurs se sont révélés être des paramètres importants affectant directement les caractéristiques des charbons actifs produits [224]–[226].

Pour chaque variable factorielle, nous avons utilisé un plan composite central factoriel complet de 23 pour les trois variables, comprenant 8 points factoriels, 6 points axiaux et 6 répétitions aux points centraux, ce qui indique qu'au total 20 expériences ont été nécessaires, comme il a été calculé à partir de l'équation (Eq 4. 1) [222] :

$$N = 2^n + 2n + n_c = 2^3 + (2 \times 3) + 6 = 20 \quad \text{Eq 4. 1}$$

où

- N est le nombre total d'expériences nécessaires.
- n est le nombre de variables ou facteurs.

La Figure 4. 1 représente la distribution des différents points dans les cubes employés par la méthode CCD.

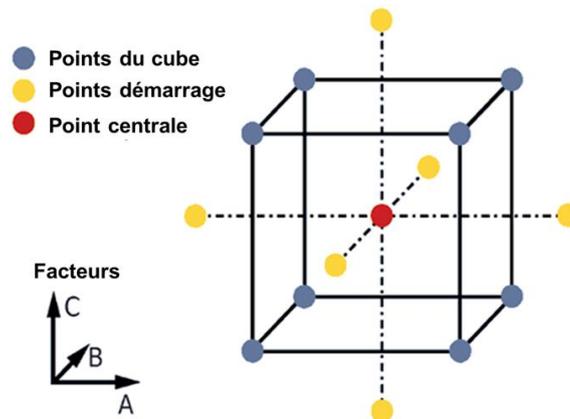


Figure 4. 1 : Schéma représentant la distribution des points dans le cube pour la méthode CCD

Les points centraux ont été utilisés pour déterminer l'erreur expérimentale et la reproductibilité des données. Les variables indépendantes sont codées dans l'intervalle $(-1, 1)$ où les niveaux bas et haut sont codés respectivement, par -1 et $+1$. Les points axiaux sont situés à $(\pm \alpha, 0, 0)$, $(0, \pm \alpha, 0)$ et $(0, 0, \pm \alpha)$ où α est la distance entre le point axial et le centre et rend la conception rotative. La valeur α a été fixée à 1,682 (rotative) (Figure 4. 1). L'intervalle choisi pour les trois sont présentées dans le Tableau 4. 3.

Une fois que les plages de valeurs souhaitées pour les variables ont été spécifiées, elles sont codées comme suit : ± 1 pour les points factoriels, 0 pour les points centraux et $\pm a$ pour les points axiaux.

Tableau 4. 3 : choix des intervalles de paramètres CCD pour cette conception expérimentale

Facteur	Paramètres	Unités	Min	Max	Codé bas	Codé haut	Moyenne
A	Température d'activation	°C	614	1035	-1 ↔ 700	+1 ↔ 950	825
B	Temps d'activation	min	16	133	-1 ↔ 40	+1 ↔ 110	75
C	Débit d'activation	ml/min	42	177	-1 ↔ 70	+1 ↔ 150	110

En plus des facteurs, trois réponses ont été introduites. Les réponses et les facteurs associés sont modélisés et optimisés en utilisant une méthode d'analyse de la variance (ANOVA) afin d'estimer les paramètres statistiques utilisant des méthodes de surface de réponse.

Ce processus d'optimisation comporte trois parties principales : l'exécution d'essais statistiquement planifiés, l'estimation des coefficients dans un modèle mathématique et la prévision de la réponse, et l'évaluation de la validité du modèle. Cela est représenté par les équations (Eq 4. 2 et Eq 4. 3) [227] suivantes :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, X_4, \dots, X_n) \quad \text{Eq 4. 2}$$

où

- Y est la réponse du système.
- X_i sont les variables d'action appelées aussi facteurs.

L'objectif est d'optimiser la variable de réponse (Y). Les variables indépendantes sont considérées comme continues et contrôlables par des essais avec des erreurs mineures. La véritable relation fonctionnelle entre les variables indépendantes et la surface de réponse doit être approximée d'une certaine manière.

Afin minimiser l'influence des facteurs incontrôlables, la séquence expérimentale ou d'essai a été randomisée. La réponse a été utilisée pour construire un modèle empirique qui a utilisé une équation polynomiale du second degré pour corréler les réponses de l'adsorption du CO₂ et à la production de charbon actif et variable du procédé, elle répond par l'équation suivante :

$$Y = b'_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n b_{ij} X_i X_j \quad \text{Eq 4. 3}$$

où

- Y est la réponse prédite.
- b'_0 sont le coefficient constant.
- b_i sont les coefficients linéaires.
- b_{ij} sont les coefficients d'interaction.
- b_{ii} sont les coefficients quadratiques.
- X_i et X_j sont les valeurs codées des variables de préparation du C_{café-AC} .

Le plan d'expérience obtenu est présenté dans le Tableau 4. 4 suivant :

Tableau 4. 4 : Plan d'expérience

	Niveau de codification			Variables réels		
	(A) Température d'activation	(B) Temps d'activation	(C) Débit CO ₂	(X1) Température d'activation	(X2) Temps d'activation	(X3) Débit CO ₂
Essai	X1	X2	X3	°C	min	ml/min
1	0	0	0	825	75	110
2	0	0	0	825	75	110
3	0	0	0	825	75	110
4	1	-1	-1	950	40	70
5	0	0	0	825	75	110
6	1,682	0	0	1035	75	110
7	1	1	1	950	110	150
8	1	1	-1	950	110	70
9	-1,682	0	0	614	75	110
10	0	-1,682	0	825	16	110
11	0	0	- 1,682	825	75	42
12	0	0	1,682	825	75	177
13	0	0	0	825	75	110
14	0	0	0	825	75	110
15	-1	1	1	700	110	150
16	-1	1	-1	700	110	70
17	1	-1	1	950	40	150
18	-1	-1	-1	700	40	70
19	0	1,682	0	825	133.863	110
20	-1	-1	1	700	40	150

Comme mentionné précédemment, des essais au point central sont effectués pour prédire l'erreur expérimentale et la reproductibilité des données (essais 1, 2, 3, 5, 13, 14).

3.2 Matériels

Différents appareillages sont nécessaires pour produire le biochar activé : un four d'activation, puis un analyseur de sorption volumétrique qui sont présentés ici ainsi que la méthodologie employée.

3.3 Activation des chars ex-situ

Un four tubulaire horizontal à réacteur en quartz possédant trois zones de chauffe homogènes a été utilisé pour l'activation (four tri-tubulaire Thermolyne 79500, Figure 4. 2). Un débitmètre électronique gère le débit du gaz entrant dans le réacteur.



Figure 4. 2 : Four tri-tubulaire Thermolyne 79500

Pour chaque expérience, trois creusets en quartz remplis de 1,6 g de $C_{\text{café}}$ séchés sont insérés dans le four. La procédure d'activation est la suivante :

- 1- Inertage : du N_2 est injecté à 2 NI/min pendant 20 min pour purger le réacteur
- 2- Mise en chauffe : vitesse de chauffe de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température cible ($700 - 950^\circ\text{C}$) avec un débit de N_2 de 0,1 NI/min
- 3- Activation : injection de CO_2 (débit compris entre 0,07 - 0,15 NI/min) pendant le temps d'activation prévu (compris entre 40 et 110 min)
- 4- Refroidissement : sous N_2 à 0,1 NI/min

Les échantillons sont prélevés et pesés pour calculer le taux de perte de matière de chaque échantillon (le burn-off) selon l'équation (Eq 4. 4) suivante :

$$\text{Burn - off (\%)} = \frac{W_0 - W_A}{W_A} \times 100 \quad \text{Eq 4. 4}$$

où W_0 et W_A sont les masses de l'échantillon avant et après activation, respectivement.

L'activation est non-homogène dans le four, dans le sens où le burn-off diminue linéairement entre le premier creuset (C1) et le troisième (C3) (Tableau 4. 5) et cela malgré l'augmentation du débit d'activation. En effet, le flux de CO_2 est injecté latéralement et rentre donc en contact avec chaque creuset au fur et à mesure de sa progression dans le four (Figure 4. 3). Ainsi, le taux en CO_2 diminue avec l'activation et est remplacé par les gaz issues de l'activation, limitant sans doute le contact du CO_2 restant avec les chars. Ainsi, seul le creuset 1 a été utilisé pour le reste de notre étude.

Tableau 4. 5 : Paramètres de la réaction d'activation et du burn-off à travers les creusets

Essais	Température d'activation °C	Temps d'activation min	Débit du CO ₂ ml/min	Burn-off pour chaque creuset (%)		
				C1	C2	C3
1	825	75	110	40,7	27,1	17,6
2	950	40	150	89,0	55,1	23,7
3	825	75	350	60,9	54,5	38,7
4	800	60	700	34,0	30,0	15,0

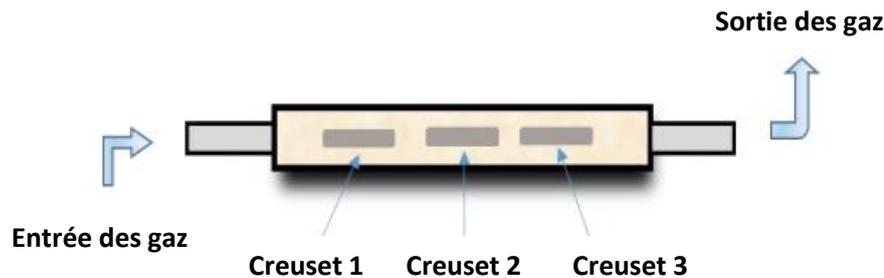


Figure 4. 3 : Réacteur à four tubulaire horizontal

3.4 Caractérisation du C_{café} activé obtenu

Les propriétés texturales des matériaux (la surface spécifique BET, le volume total, le volume de micropores et la distribution de la taille des pores) ont été déterminés à partir des isothermes d'adsorption de N₂ et de CO₂ à 77 K et 273 K respectivement. Les isothermes de sorption ont été mesurées à l'aide de l'analyseur automatisé "3 Flex" de Micrometrics USA. ". Tous les échantillons ont été préalablement dégazés à l'aide du module "VacPrep" de "Micrometrics" sous vide à 300 °C et à une vitesse de chauffe de 1 °C/min pendant 24 à 100 h avant l'analyse, puis dégazés in situ pendant 4h avant l'analyse à la même température sous vide secondaire dynamique.

L'analyse avec N₂ est généralement utilisée comme une technique pour caractériser les propriétés texturales du charbon actif. Sachant que N₂ est capable d'accéder uniquement aux micropores, mésopores et macropores mais pas aux ultra micropores (0,5 nm et moins). Une autre analyse avec du CO₂ qui est inférieur à N₂ : (dN₂ = 364 pm > dCO₂ = 232 pm) est effectuée pour caractériser l'ensemble du spectre des pores disponibles.

4 Impact des conditions opératoires sur l'activation expérimentale

Ce chapitre présente les résultats les plus pertinents obtenus avec le plan d'expérience. Ainsi, trois essais sont essentiellement comparés, obtenus pour les trois températures d'activation de 700, 800 et 850 °C avec une activation au CO₂ pendant 60 min. Lors de l'activation, les chars perdent de leur masse, il faut donc trouver un compromis entre la S_{BET}, le V_T et le burn-off. Si l'objectif est d'avoir une bonne BET (m²/g), il faut malgré tout de la matière. Le burn-off est un indicateur du rendement de l'opération de l'activation et donc in fine du coût du biochar activé. L'impact de chaque paramètre sur le burn-off et la porosité du matériau activé est discuté dans la suite.

De plus, les isothermes d'adsorption résultantes ont été ajustées à l'aide des logiciels " SAIEUS " et " MicroActive " qui comparent notamment les résultats obtenus avec une série d'isothermes fournies par des simulations atomiques (nonlocal density functional theory ou NLDFT). En particulier, les modèles « Carbon-N₂-77, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface » et « Carbon-CO₂-273, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface, p_{max} =10 atm » sont utilisés pour les isothermes d'adsorption de N₂ et de CO₂ respectivement [228] ce qui fut le cas pour cette étude.

4.1 Impact du débit de CO₂

La Figure 4. 4 présente l'évolution du burn-off en fonction du débit de CO₂. Le burn-off augmente lentement de 39 à 61 % avec l'augmentation pourtant importante du débit de CO₂ de 43 à 350 ml/min. Ainsi, le débit de CO₂ n'a pas d'effet très significatif sur le burn-off pendant le processus d'activation sur la gamme testée. De même, la S_{BET} ne semble pas affecté de manière très significative par l'évolution du taux de CO₂ bien qu'elle soit positive (évolution entre 930 et 1185 m³/g).

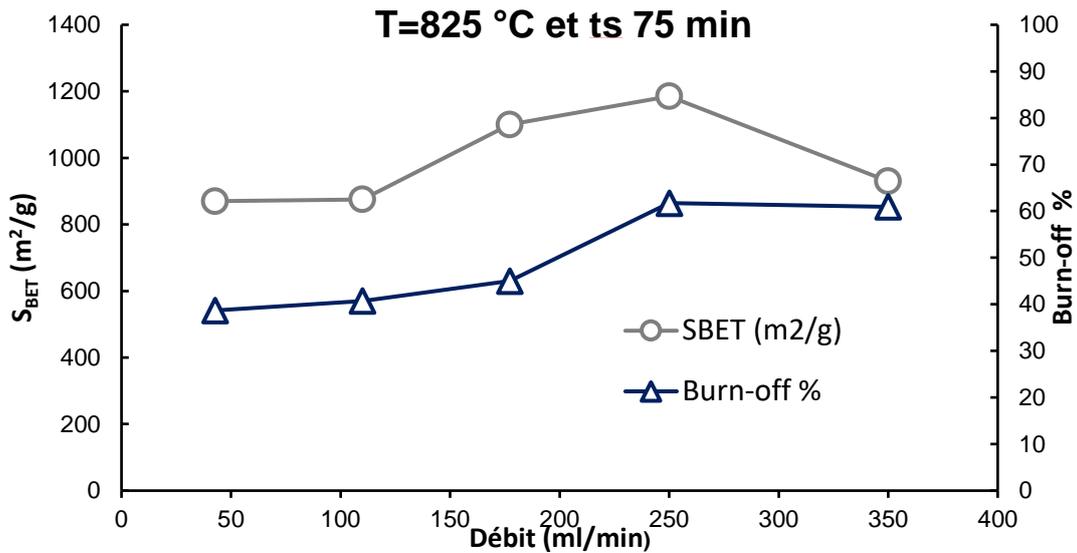


Figure 4. 4 : Effet du débit du gaz d'activation (CO_2) sur le taux de burn-off et la surface spécifique S_{BET}

4.2 Impact de la température

Impact sur le burn-off et la S_{BET}

Il est important de conserver un taux de burn-off faible couplé avec une bonne activation (S_{BET}). Pour des activations à des températures comprises entre 700 et 850 °C, une relation linéaire est constatée entre le taux de burn-off et la surface spécifique (Figure 4. 5). En revanche, lorsque la température d'activation dépasse 850 °C, l'augmentation significative du burn-off conduit à la disparition de la matière carbonée et la formation de cendres non poreuses.

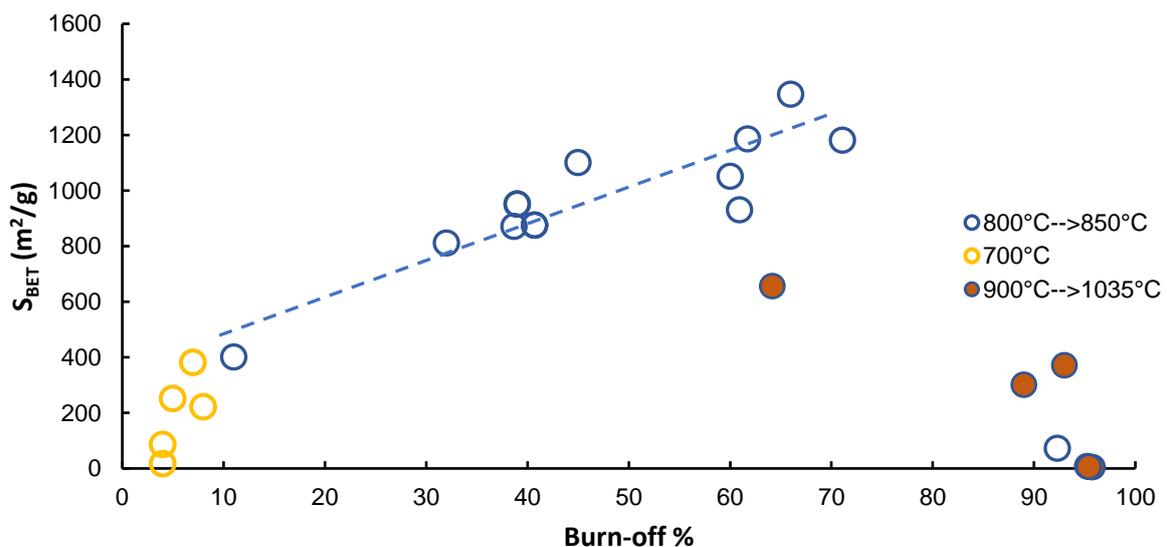


Figure 4. 5 : Evolution de la S_{BET} et du burn-off selon la température

Le taux élevé du burn-off obtenu est un marqueur de la structure du biochar qui s'effondre faisant disparaître les pores donc la S_{BET} (Figure 4. 6).

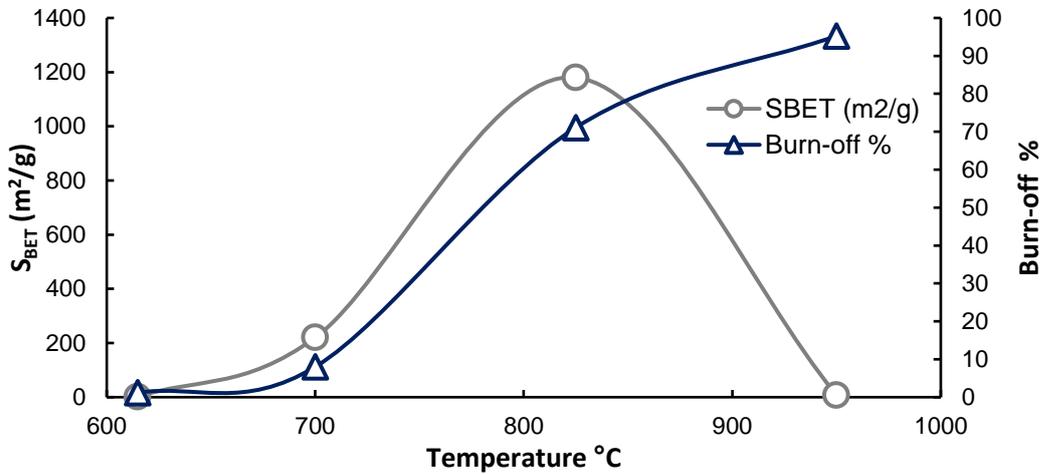


Figure 4. 6 : Impact de la température d'activation sur la structure des pores du $C_{café-AC}$

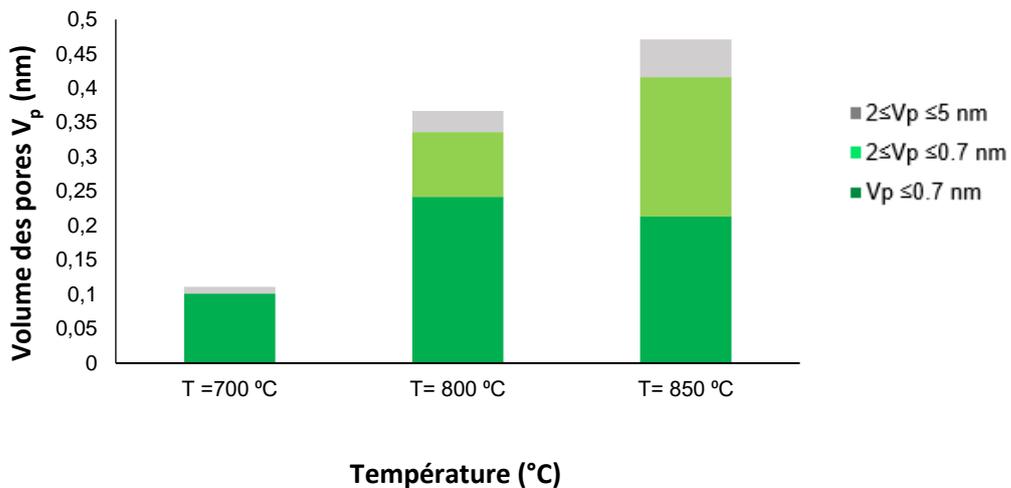


Figure 4. 7: Impact de la température sur le volume des pores du $C_{café-AC}$ préparé à 700, 800 et 850°C

A noter que la S_{BET} atteint près de 1180 m²/g à 825 °C avec un burn-off proche de 45 %. En conclusion, une activation à des températures supérieures à 825 °C semble contreproductive pour le $C_{café}$.

Impact sur la distribution et le volume des pores

La température impacte également la distribution des pores. Ainsi pour des températures de 615 à 700 °C la distribution de la taille des pores ne possède qu'un pic dans la région des ultra-micropores (Figure 4. 8). Ce pic s'élargit et montre une distribution dans la région super-micro à mesure que la température augmente vers 825 °C indiquant le développement de pores plus grands. Cette évolution semble proportionnelle à l'augmentation de température (Figure 4. 8).

De plus, la distribution de la taille des pores et le volume cumulé des pores a chuté à nouveau lorsque la température a augmenté après 825 °C.

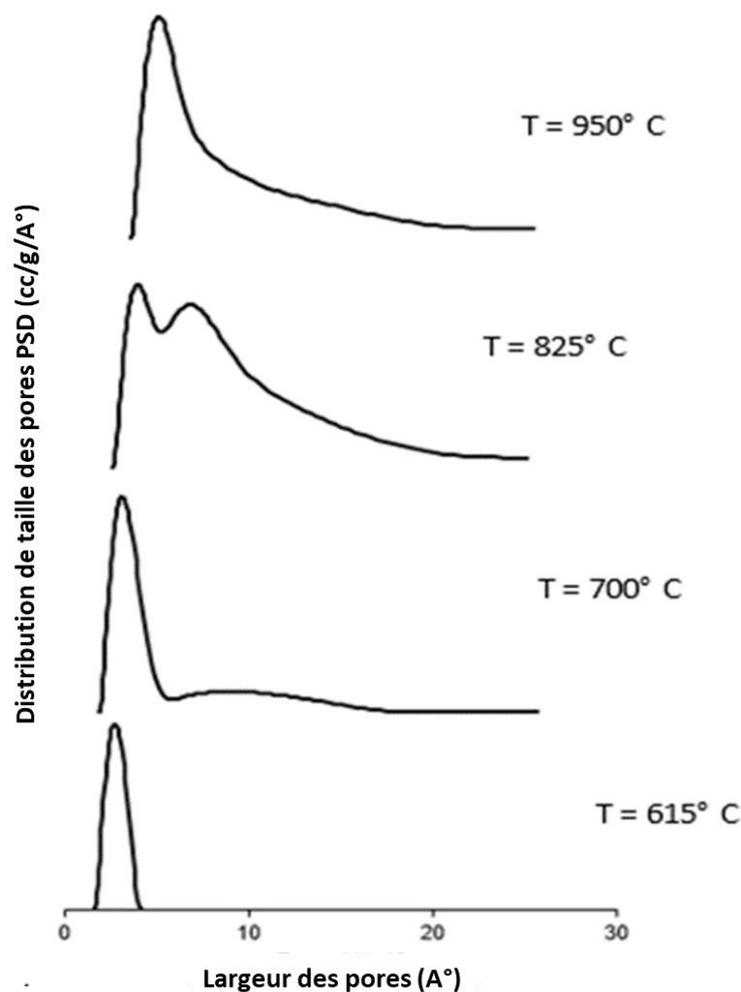


Figure 4. 8 : Impact de la température d'activation sur répartitions des pores du $C_{café-AC}$

Ceux-ci ont été préparés par activation au CO_2 pendant 1h à des températures de 700, 800 et 850°C respectivement. L'augmentation de la quantité de diazote adsorbé qui est mise en évidence à partir des isothermes de la Figure 4. 9 correspond à l'augmentation de la surface spécifique avec la température d'activation (250, 820, 1050 cm^2/g) respectivement.

L'ouverture progressive de la boucle d'hystérésis entre les isothermes d'adsorption et de désorption (correspondant à la condensation capillaire du diazote) signifie le développement d'une certaine mésoporosité mineure avec l'augmentation de la température d'activation.

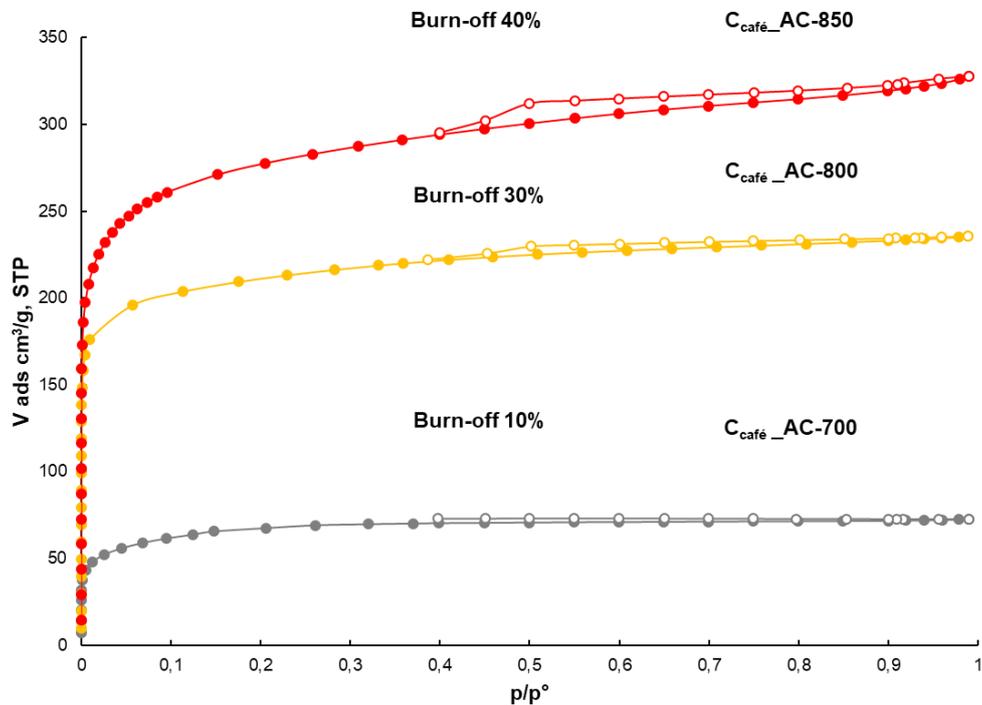


Figure 4. 9 : Comportements des isothermes d'adsorption de $C_{café-AC}$ préparés à 700, 800 et 850 °C.

4.3 Effet du temps d'activation

Si la température a un impact sur l'activation, la durée de l'activation également avec un comportement similaire : il existe pour chaque température un temps optimal à partir duquel le burn-off augmente de manière importante avec une chute de la S_{BET} (Figure 4. 10). Ainsi à 825 °C, le burn-off augmente linéairement avec le temps jusqu'à une durée de 134 minutes, le char possède alors avec une surface maximale de 1345 m^2 et à un burn-off de 66%. Cela est dû au développement de pores plus grands avec une distribution qui s'est élargie (pores plus grands, entre 0,7 et 5 nm), et une augmentation de la surface et du volume de pores (Figure 4. 10 et Figure 4. 11).

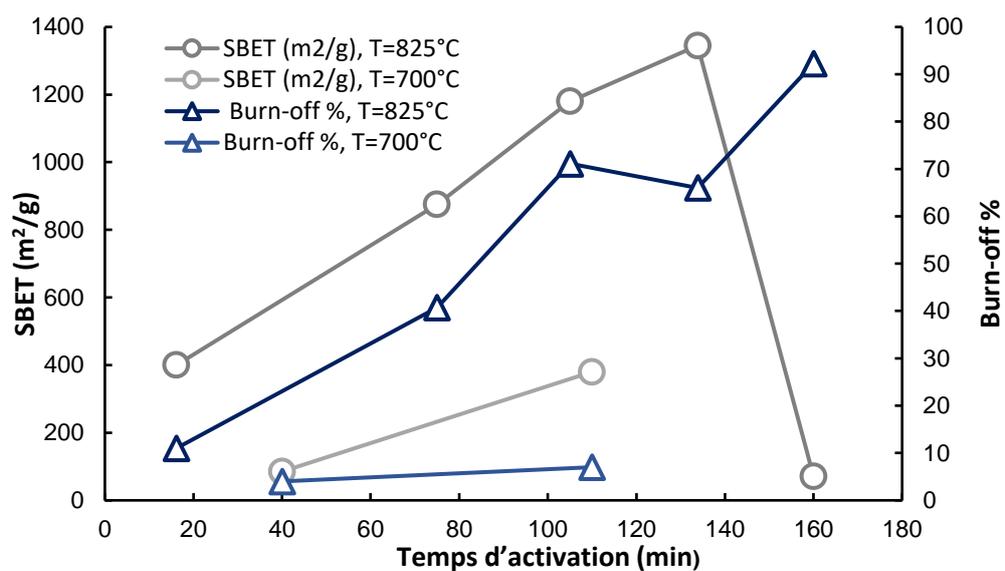


Figure 4. 10 : Impacte du temps d'activation sur la structure des pores du $C_{café-AC}$ préparé à 700 et 825 °C

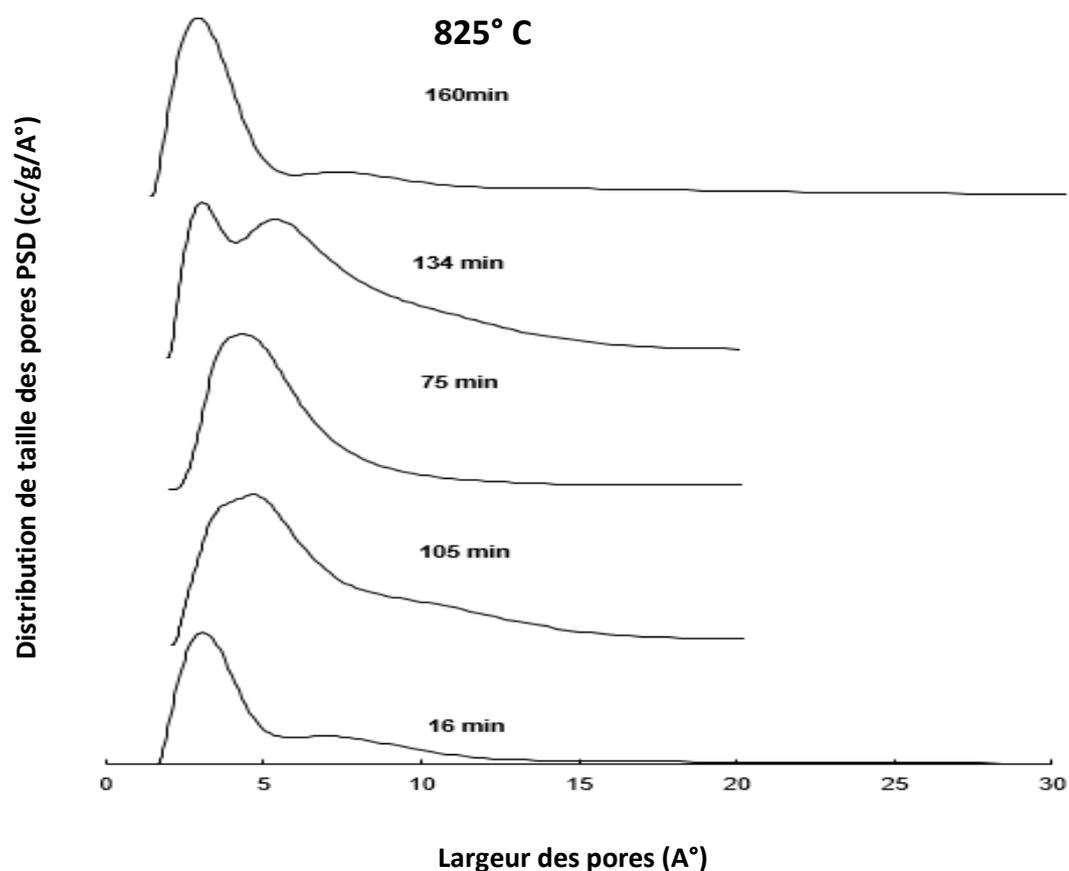


Figure 4. 11 : Impact du temps d'activation sur la structure des pores du $C_{café-AC}$ préparé à 825 °C

Au temps d'activation de 160 min, le burn-off a fortement augmenté, jusqu'à 92 %, ce qui a provoqué la dégradation de la structure en cendres et une énorme diminution de la surface ($70 \text{ m}^2/\text{g}$), la distribution de la taille des pores s'est rétrécie et le volume des pores a diminué (Figure 4. 12).

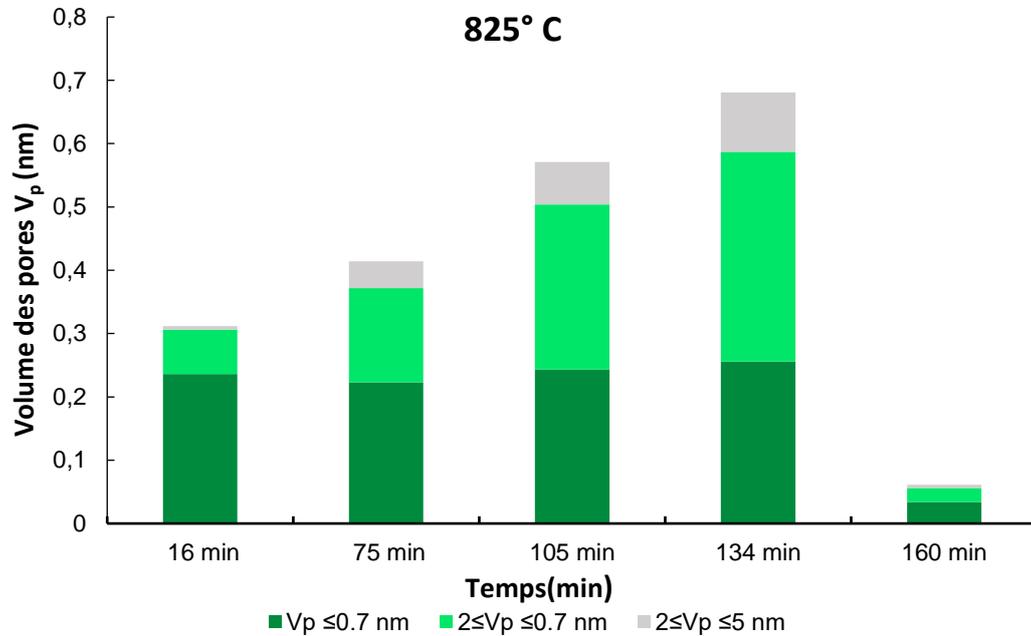


Figure 4. 12 : Impact du temps d'activation sur le volume des pores du $C_{café}$ -AC préparé à $825 \text{ }^\circ\text{C}$

Ainsi, les résultats expérimentaux indiquent logiquement l'existence de valeurs optimales dans les paramètres du plan d'expérience. L'analyse de ces des résultats dans la section suivante permettra de mettre en évidence les paramètres significatifs, leur degré de relation ainsi que les valeurs optimales.

5 Modèle de régression

Le CCD a été utilisé pour générer une corrélation entre les variables de préparation du $C_{café}$ -AC (X) tels que, la température d'activation, le temps d'activation, le débit CO_2 et les réponses (Y), tels que le burn-off, la S_{BET} et le volume des pores. La matrice de conception complète du plan d'expériences incluant les différentes valeurs de réponses obtenues à partir des travaux expérimentaux sont consignés dans le Tableau 4. 6.

Tableau 4. 6 : Résultats issus plan expérimental

	Variables réels			Réponse 1	Réponse 2	Réponse 3
	(X1) Température d'activation	(X2) Temps d'activation	(X3) Débit CO ₂	(Y1) Burn-off	(Y2) S _{BET}	(Y3) Volume totale des pores
Essai	°C	min	ml/min	%	m ² /g	cm ³ /g
1	825	75	110	39	950	0,41
2	825	75	110	40,71	875	0,38
3	825	75	110	39	950	0,41
4	950	40	70	64,16	655	0,32
5	825	75	110	40,71	875	0,38
6	1035	75	110	95,76	3,54	0,01
7	950	110	150	95,27	7,50	0,02
8	950	110	70	95,43	4,4	0,02
9	614	75	110	1,18	1	0,03
10	825	16,13	110	11	400	0,16
11	825	75	42,72	38,68	870	0,38
12	825	75	177,27	45	1100	0,49
13	825	75	110	40,71	875	0,38
14	825	75	110	39	950	0,41
15	700	110	150	8	220	0,09
16	700	110	70	7	380	0,15
17	950	40	150	89	300	0,15
18	700	40	70	4	85	0,04
19	825	133,86	110	66	1345	0,60
20	700	40	150	4	16	0,07

Des essais au point central ont été effectués pour évaluer l'erreur expérimentale et la reproductibilité des données (essais 1, 2, 3, 5, 13, 14). Ainsi, le burn-off est compris entre 1,18 et 95,76 %, S_{BET} varie entre 3,54 et 1345 m²/g, tandis que le V_T est obtenu entre 0,0003 et 0,6 %. Les modèles ont été choisis sur la base des polynômes d'ordre le plus élevé où les termes supplémentaires étaient significatifs et sans aliasing, selon la somme des carrés du modèle séquentiel.

Pour le burn-off, le modèle d'interaction semble linéaire tandis que des modèles quadratiques ont été obtenus pour S_{BET} et V_T. Le modèle est exprimé par l'équation (Eq 4. 3) où les variables prennent leurs valeurs codées. Le burn-off est représenté par (Y1), la surface spécifique (S_{BET}) par (Y2) et V_T par (Y3) en fonction de la température d'activation (X1), du temps d'activation (X2) et du débit de CO₂ (X3). Les modèles empiriques finaux, après avoir exclu les termes non significatifs pour le burn-off (Y1), S_{BET} (Y2) et V_T (Y3) sont les suivants.

$$Y1 = + 43,18 + 35,14 X1 + 10,03 X2 + 2,66 X3 \quad \text{Eq 4. 5}$$

$$Y2 = +925,21 + 19,78 X1 + 83,85X2 - 14,21 X3 - 180,26 X1X2 - 15,36X1X3 + 33,39X2X3 - 404,89X1^2 - 97,22 X2^2 - 57,45 X3^2 \quad \text{Eq 4. 6}$$

$$Y3 = +0,4068 - 0,0194 X1 + 0,0363 X2 - 0,0052 X3 - 0,0785 X1X2 - 0,0091 X1X3 + 0,0176 X2X3 - 0,1745 X1^2 - 0,0414 X2^2 - 0,0228 X3^2 \quad \text{Eq 4. 7}$$

L'effet synergique est indiqué par un signe positif devant les termes, tandis que l'effet antagoniste est indiqué par un signe négatif. L'approche de l'analyse de régression multiple du RSM a été utilisée pour déterminer le coefficient du modèle pour la réponse. La qualité de l'ajustement des modèles a été estimée par leurs coefficients de corrélation R et de détermination.

La valeur R pour les équations (Eq 4. 5, Eq 4. 6 et Eq 4. 7) sont respectivement, de 0,922, 0,882 et 0,876 et sont relativement élevées. Cela indique une bonne concordance des valeurs expérimentales avec les valeurs prédites par les modèles.

La valeur R² pour les équations (Eq 4. 5, Eq 4. 6 et Eq 4. 7) est respectivement de 0,951, 0,862 et 0,848. Cela indique que 95,1 %, 86,2 % et 84,8% de la variation totale du burn-off, de la surface spécifique et du volume total des pores, respectivement, étaient attribués aux variables expérimentales étudiées. En effet, plus la valeur R² est proche de l'unité, meilleur sera le modèle car il donnera une valeur prédite plus proche de la valeur réelle de la réponse.

5.1 Analyse statistique

L'adéquation des modèles a été également étudiée par l'analyse de la variance (ANOVA).

L'ANOVA est utilisée pour établir le modèle mathématique des expériences ainsi que la relation entre les variables et les réponses. Le Tableau 4. 7 propose l'ANOVA du modèle linéaire de la réponse du burn-off, tandis que les Tableau 4. 8 et Tableau 4. 9 présentent l'ANOVA des modèles quadratiques respectivement des réponses de S_{BET} et V_T.

La signification de chaque paramètre et leurs interactions sont évaluées en considérant 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 du modèle et de ses termes. Les deux valeurs sont

utilisées pour vérifier les niveaux de signification pour chaque paramètre utilisé dans cette recherche. En général, si une valeur de (p) est inférieure à 0,05 ($p < 0,05$), les termes du modèle sont alors considérés comme significatifs.

Burn-off %

Pour le modèle linéaire du burn-off pour le $C_{\text{café-AC}}$, l'analyse ANOVA est répertoriée dans le Tableau 4. 7.

Tableau 4. 7 : Analyse ANOVA pour le modèle linéaire de surface de réponse pour le % de Burn-off

Source	Sommes des carrés des écarts	Degré de liberté	Carré moyen	F-value	p-value	Signification
Modèle	18336	3	6112	67,81	< 0,0001	significatif
Température d'activation (A)	16865	1	16865	187,11	< 0,0001	significatif
Temps d'activation (B)	1375	1	1375	15,26	0,0013	significatif
Débit du CO₂ (C)	96	1	96	1,07	0,3161	Non significatif
Variation résiduelle	1442	16	90	nd	nd	nd
Inadéquation de l'ajustement	1437	11	130	149,00	< 0,0001	significatif
Erreur pure	4	5	0	nd	nd	nd
Cor Totale	19779	19	nd	nd	nd	nd

Selon l'analyse ANOVA pour le burn-off %, la valeur F du modèle de 67,81, cela implique que le modèle était significatif.

Les termes du modèle pour le burn-off sont la température d'activation (X1) et le temps d'activation (X2), considérés par le modèle comme ayant un effet significatif sur la réponse Y1, ce qui est conforme à la valeur $p < 0,05$ pour les deux X1 et X2 et supérieure à 0,05 pour X3. En effet, le débit de CO₂ est peu influent vis-à-vis des valeurs obtenues de la réponse Y1.

Surface S_{BET}

Selon l'analyse ANOVA pour la Surface S_{BET} (Tableau 4. 8), la valeur F du modèle quadratique est de 3,18, impliquant que le modèle est significatif.

Tableau 4. 8 : Analyse ANOVA pour le modèle quadratique de surface de réponse pour la surface spécifique (S_{BET})

Source	Sommes des carrés des écarts	Degré de liberté	Carré moyen	F-value	p-value	Signification
Modèle	2,787E+06	9	3,097E+05	3,18	0,0428	significatif
Température d'activation (A)	5344	1	5344	0,0549	0,8194	Non significatif
Temps d'activation (B)	96030	1	96030	0,9868	0,3440	Non significatif
Débit du CO₂ (C)	2758	1	2758	0,0283	0,8697	Non significatif
AB	2,600E+05	1	2,600E+05	2,67	0,1332	Non significatif
AC	1888	1	1888	0,0194	0,8920	Non significatif
BC	8917	1	8917	0,0916	0,7683	Not significant
A²	2,363E+06	1	2,363E+06	24,28	0,0006	significatif
B²	1,362E+05	1	1,362E+05	1,40	0,2641	Non significatif
C²	47556	1	47556	0,4887	0,5005	Non significatif
Variation résiduelle	9,732E+05	10	97315	0	0	nd
Inadéquation de l'ajustement	9,647E+05	5	1,929E+05	114,34	< 0,0001	significatif
Erreur pure	8437	5	1687	nd	nd	nd
Correl Totale	3,760E+06	19	nd	nd	nd	nd

Le modèle quadratique pour le S_{BET} est le terme du facteur primaire X12 dont la valeur $P < 0.05$ indique son effet significatif sur l'équation quadratique codée pour la réponse Y2 de la surface spécifique proposée par le modèle, contrairement à tous les autres termes qui sont non significatifs pour la réponse Y2.

Volume total des pores (V_T)

Selon l'analyse ANOVA pour le volume total des pores V_T (Tableau 4. 9), la valeur F du modèle quadratique est de 3,02, cela implique que le modèle est non-significatif. Le terme du modèle quadratique pour le volume total des pores (V_T) est le terme du facteur primaire X12 dont la valeur $P < 0,05$ indique son effet significatif sur l'équation quadratique codée pour la réponse Y3 du volume total des pores suggérés par le modèle. Les autres termes qui sont non significatifs pour la réponse Y3.

Tableau 4. 9 : Analyse ANOVA pour le modèle quadratique de surface de réponse pour le volume total des pores (V_T)

Source	Sommes des carrées des écarts	Degré de liberté	Carré moyen	F-value	p-value	Signification
Modèle	0,5234	9	0,0582	3,02	0,0502	Non significatif
Température d'activation (A)	0,0051	1	0,0051	0,2659	0,6173	Non significatif
Temps d'activation (B)	0,0180	1	0,0180	0,9345	0,3565	Non significatif
Débit du CO ₂ (C)	0,0004	1	0,0004	0,0188	0,8936	Non significatif
AB	0,0493	1	0,0493	2,56	0,1409	Non significatif
AC	0,0007	1	0,0007	0,0346	0,8561	Non significatif
BC	0,0025	1	0,0025	0,1287	0,7272	Non significatif
A ²	0,4389	1	0,4389	22,77	0,0008	significatif
B ²	0,0247	1	0,0247	1,28	0,2845	Non significatif
C ²	0,0075	1	0,0075	0,3887	0,5469	
Variation résiduelle	0,1928	10	0,0193	0	0	nd
Inadéquation de l'ajustement	0,1917	5	0,0383	175,29	< 0,0001	significatif
Erreur pure	0,0011	5	0,0002	nd	nd	nd
Correl Totale	0,7162	19	nd	nd	nd	nd

5.2 Optimisation du processus d'activation

Cette étude a pour but de contrôler les conditions optimales pour obtenir un $C_{\text{café-AC}}$ avec une surface spécifique élevée et un volume élevé de micropores avec un faible pourcentage de burn-off. Afin de trouver un compromis entre les paramètres et les réponses souhaitées, la fonction de désirabilité (desirability function) a été appliquée à l'aide du logiciel Expert Design-13.

L'approche CCD a été appliquée avec l'approche de désirabilité afin d'optimiser la préparation du charbon actif à partir de $C_{\text{café}}$ où les réponses tels que, la surface spécifique et le volume total des pores devaient être maximales, tandis que le pourcentage de perte de masse après carbonisation (burn-off) devait être réduit au minimum. Dans cette analyse d'optimisation,

les variables concernées ont été sélectionnées pour rester dans la gamme de valeurs, sauf pour l'activation. La température d'activation a été choisie pour cibler 825 °C pour des raisons économiques et une moindre consommation d'énergie. Les conditions expérimentales les plus appropriées ont été choisies pour la vérification. Ainsi, les conditions optimales de la préparation du C_{café}-AC étaient d'une température d'activation de 825 °C, d'un temps d'activation de 72 minutes et d'un débit de CO₂ de 96 ml/min.

Pour le taux du burn-off, la surface spécifique et le volume total des pores, les valeurs et taux optimaux sont respectivement de : 41 %, 917 m²/g et 0.40 cm³/g. une surface spécifique du C_{café}-AC supérieur à celle CAC précédemment étudié de l'ordre de 816,67 m²/g.

Les valeurs expérimentales obtenues pour le burn-off, la surface spécifique et le volume total des pores sont en bon accord avec les valeurs prédites (Tableau 4. 10). La surface spécifique et le volume total des pores sont en bon accord avec les valeurs prédites. Le pourcentage d'erreur relativement faible (< 5 %) entre les valeurs expérimentales et prédites, indique la précision du processus d'optimisation. Sur la base des résultats d'optimisation de la conception expérimentale, le C_{café}-AC est à la fois un matériau ultra et super microporeux.

Tableau 4. 10 : Optimisation du C_{café}-AC par RSM - CCD

Température d'activation (A)	Temps d'activation (B)	Débit CO ₂ (C)	Burn-off		Surface spécifique		Volume total des pores	
			Valeur prédite	Valeur expérimentale	Valeur prédite	Valeur expérimentale	Valeur prédite	Valeur expérimentale
°C	min	ml/min	%		m ² /g		cm ³ /g	
825	72	96	41	39	917	950	0.4	0.415

Cette étude à petite échelle a permis de proposer des paramètres quasi optimisés pour une tentative d'activation in-situ décrite dans la section suivante.

6 Activation in-situ

6.1 Protocole

L'activation in-situ a été réalisée dans le réacteur de conversion de notre étude, dont 56 g de C_{café} ont été introduits dans le lit au sein du réacteur avec une hauteur de 0,2 m et deux expériences ont été réalisées à 800 °C sous différents débits de CO₂ (700 et 1500 ml/min). Dans chaque expérience, des échantillons sont prélevés de différentes positions du lit à différentes hauteurs, un du fond (la position la plus proche de l'entrée du lit où le gaz activateur est injecté), un deuxième au centre et un troisième au sommet du lit.

Trois zones de prélèvement ont été choisies afin d'analyser le char activé obtenu (S1 à 2cm, S2 au milieu et S3 et 18 cm de la base du lit) (Figure 4. 13).

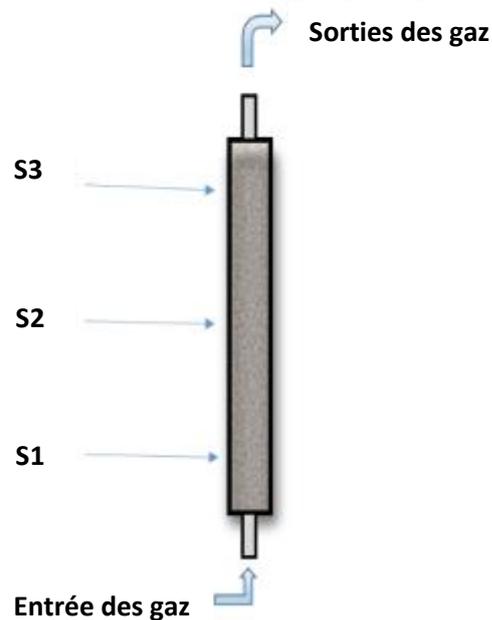


Figure 4. 13 : Réacteur à lit horizontal contenu dans le craqueur

6.2 Résultats

Les chars activés ont été analysés pour obtenir la S_{BET} et la distribution des pores. Avec un débit de 700 ml/min, la S_{BET} est faible ($<350 \text{ m}^2/\text{g}$). Elle augmente avec le débit de 1500 ml/min jusqu'à $650 \text{ m}^2/\text{g}$ en position S1. Ceci dit, la S_{BET} diminue progressivement avec la hauteur de lit (Tableau 4. 11) indiquant une chute du pouvoir d'activation du CO_2 avec la progression du gaz dans le lit. Ce résultat corrobore les difficultés d'activation rencontrée dans le four tubulaire à 3 creusets. Ainsi, l'activation n'est pas homogène. De plus, le volume total des pores a diminué progressivement de S1 à S3 (Figure 4. 15), ainsi les sections des mésopores (Figure 4. 14). Notez que dans S3, il a été observé qu'il y a une légère augmentation dans la fraction de mésopores, contrairement au modèle, ce qui peut s'expliquer par l'effondrement de certains des micropores générés sous l'effet de l'augmentation de la température et de l'effet du temps d'activation.

Tableau 4. 11 : Paramètres de la réaction d'activation et de la surface spécifique S_{BET} à travers les creusets

Essais	Température d'activation	Temps d'activation	Débit du CO_2	Surface spécifique (S_{BET})		
	°C	min	ml/min	m ² /g		
				S1	S2	S3
1	800	75	700	295	280	330
2	800	75	1500	650	445	280

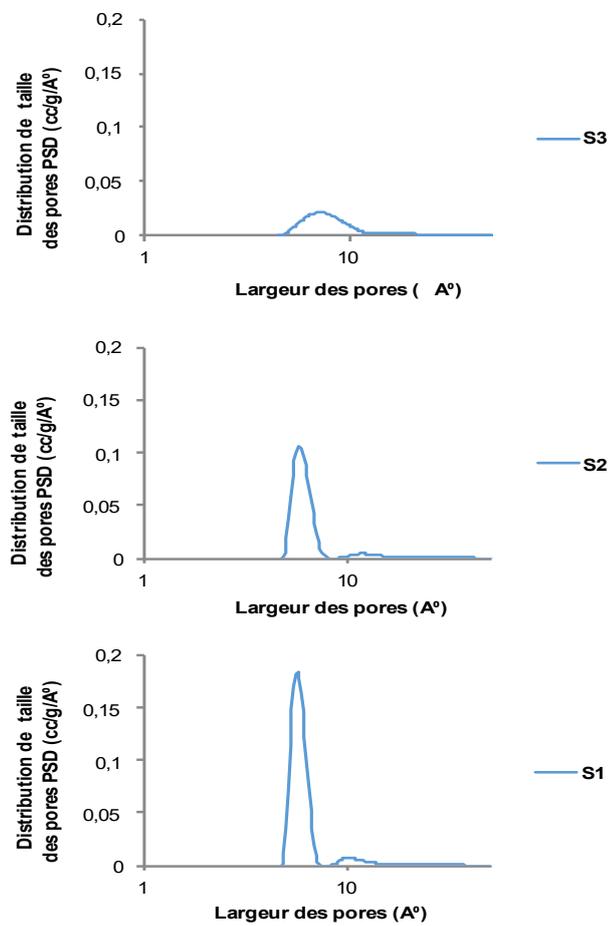


Figure 4. 14 : Différents comportements de la structure des pores du $C_{café-AC}$ à différentes positions du lit.

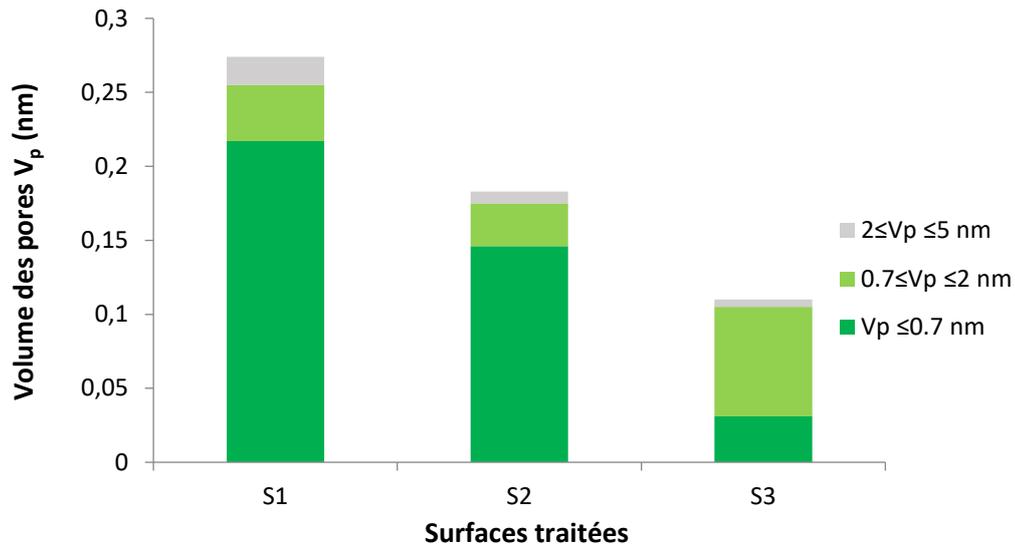


Figure 4. 15 : Impact des surfaces traitées sur le volume des pores du $C_{\text{café-AC}}$ à différentes positions du lit

7 Conclusions

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la possibilité d'activer des biochars de marc de café par activation physique sous CO_2 et d'optimiser les paramètres de ce processus. Pour cela, un plan d'expérience de type CDD a été réalisé, permettant ainsi d'étudier les effets de trois variables de préparation du $C_{\text{café-AC}}$: la température d'activation, le temps d'activation et le débit d'injection du CO_2 sur le burn-off, la surface spécifique et le volume de pores.

La conclusion principale concerne l'excellente capacité du biochar $C_{\text{café}}$ à être activé. L'optimal a été obtenu, burn-off de 39 % avec une S_{BET} de $950 \text{ m}^2/\text{g}$, avec une température d'activation de $825 \text{ }^\circ\text{C}$, le temps de 72 min et un débit de $96 \text{ ml}/\text{min}$ de CO_2 . A noter que la S_{BET} maximale de $1345 \text{ m}^2/\text{g}$ avec un burn-off de 66 % a été obtenu également à $825 \text{ }^\circ\text{C}$, faisant ainsi du $C_{\text{café-AC}}$ un catalyseur plus performant que le CAC de par sa surface spécifique.

L'exploitation du plan d'expérience a permis d'établir les relations entre les paramètres d'influence (température, temps et débit) et les résultats. Ainsi, un modèle linéaire a été proposé pour le burn-off et des modèles quadratiques pour la surface spécifique et les volumes des pores.

Enfin, une tentative in-situ du $C_{\text{café}}$ a été réalisée, mettant en avant la difficulté d'obtenir une activation homogène dans un réacteur de taille supérieure. Ces premiers essais mériteraient d'être complétés.

Conclusion générale et perspectives

Dans notre problématique, nous étudions la possibilité d'épurer, par un traitement ex-situ à hautes températures, les produits gazeux issus des procédés thermochimiques par l'emploi de biochar issus de résidus de biomasse. Les goudrons contenus dans les produits de pyrolyse ou de pyrogazéification sont un frein majeur pour le développement industriel de ces procédés de par l'encrassement qu'ils génèrent. De même, la conversion de ces molécules lourdes en composés plus légers contribue à l'augmentation du pouvoir énergétique des gaz pyrolytiques. Ce travail de recherche, réalisé dans le cadre d'une coopération algéro-française, a pour but de contribuer à résoudre ce verrou scientifique via l'élimination des goudrons dans une démarche économique et écologique avec l'emploi de résidus comme solution.

Le toluène a été choisi comme goudron modèle de par sa représentativité des goudrons contenus dans les procédés étudiés. Des biochars sont utilisés pour former un lit fixe média dans un réacteur ex-situ chauffé pour permettre la conversion des goudrons. Les biomasses retenues pour la production des biochars, le marc de café et les noyaux de dattes, font notamment suite à une précédente étude. De nombreuses études dans la littérature confirment l'intérêt de ce sujet d'actualité, porté par le souci de développement de procédés robustes et économiques. Cependant, peu de travaux s'intéressent à l'épuration des goudrons par des biochars issus de résidus de biomasse, tel le marc de café et les noyaux dattes.

Les biochars sont obtenus par pyrolyse à 700 °C, caractérisés et utilisés pour former un lit de 20 cm de haut dans un réacteur de traitement. Leurs performances sont étudiées expérimentalement pour un temps de séjour du goudron de 0,6 et 1,2 s dans le lit de média à température entre 500 et 800°C. Les résultats sont comparés à ceux obtenus avec des médias de billes d'acier inoxydable et de charbon actif commercial.

L'objectif est double : d'une part, positionner les performances des biochars développés par rapport à un support ne proposant que du craquage thermique et un autre plus performant car activé et d'autre part, tenter de dissocier les effets thermiques des effets catalytiques par comparaison avec les billes d'acier inoxydable.

Cette étude expérimentale a permis de mettre en évidence que les biochars obtenus avaient une activité catalytique leur conférant une conversion supérieure à celle des billes d'acier pour des températures supérieures à 700 °C. Le char de marc de café est le meilleur des deux candidats, mais les performances des biochars sont nettement inférieures à celle du

charbon actif commercial qui possède donc une surface spécifique importante et un effet catalytique du au Fe visible dès 500 °C. Le doublement du temps de séjour a un effet positif sur le taux de conversion pour les températures supérieures à 700 °C qui a minima est doublé voire tripler pour le $C_{\text{café}}$ à 700 °C.

Ce travail expérimental requiert des quantités de biochar non négligeable et est couteux en temps (répétas). De ce fait, une approche numérique a été proposée afin de compléter le plan d'expérience. Une investigation numérique par CFD 3D a été développée et doublement validée, par une comparaison avec une source bibliographique puis avec nos propres résultats expérimentaux. L'intégralité des paramètres expérimentaux utilisés lors des expériences a été modélisée et comparée aux résultats numériques. Des écarts de 6,5% maximum ont été observés, permettant de conclure sur une grande robustesse du modèle CFD et de la qualité des mesures. Dès lors, le plan d'expérience pour les biochars a été étendu via l'emploi du modèle CFD sur des temps de séjour et des températures différentes. Le modèle CFD a permis d'estimer les paramètres à mettre en œuvre pour obtenir un taux de conversion souhaité (50 ou 100 %) dans le but de prédimensionner des installations à visée industrielle. Ainsi, avec le biochar de marc de café, une température de 800 °C avec un temps de séjour de 1,5 s sont nécessaires pour une conversion quasi complète du toluène, alors que pour le char de noyau de datte, il faut 100°C supplémentaires. Enfin, la modélisation a permis de visualiser dans le lit la conversion du toluène et sa conversion en molécules d'intérêt (H_2 et CH_4). L'activation pourrait être utile pour améliorer les performances des biochars.

Ainsi, une étude préliminaire a été entreprise concernant les possibilités d'activation physique des biochars de marc de café ($C_{\text{café-AC}}$) par CO_2 . Un plan d'expérience complet a été conçu avec Expert Design par plan composite centré afin d'évaluer l'influence des paramètres (température, temps d'activation, débit d'agent activant) sur la surface spécifique, le taux de burn-off et du volume de pores. L'exploitation du plan d'expérience a montré une relation linéaire entre les paramètres d'activation et le burn-off alors qu'elle est quadratique pour la surface spécifique et de volume des pores. L'influence de la température sur la répartition des pores a été mise en évidence grâce aux traitements des isothermes d'adsorption avec le logiciel SAIEUS et des séries d'adsorption de référence. La distribution de la taille des pores s'élargit avec l'augmentation de la température, en effet, les pores se développent d'ultra à super-micropores. Le $C_{\text{café-AC}}$ produit par activation au CO_2 contient principalement de l'ultra et super microporosité avec une petite fraction de mésoporosité. Le $C_{\text{café-AC}}$ optimal est obtenu pour une température de 825 °C, un temps d'activation de 72 min et avec un débit de CO_2

de 96 ml/min. Il est produit avec un burn-off de 39 %, une surface spécifique de 950 m²/g (soit 17% de plus que le CAC étudié) et un volume total de pores de 0,415 cm³/g.

La surface spécifique maximale de la C_{café}-AC obtenue dans cette étude est de 1345 m²/g avec un burn-off de 66 % à 825 °C, (temps d'activation de 134 min, débit de CO₂ de 110 ml/min). Cette surface spécifique est remarquable, plus élevée que la moyenne des charbon actifs, et est supérieure à celle obtenue pour le marc de café dans la littérature avec une activation H₂O pour burn-off plus élevé. Enfin, l'analyse ANOVA montre une excellente concordance des résultats obtenus.

Les biochars étudiés se sont révélés être de bons catalyseurs pour le craquage du goudron, en particulier le biochar de marc de café. Si ce travail a apporté des éléments de réponse sur les capacités épuratoires de ces biochars et l'impact des paramètres du procédé, de nombreuses perspectives existent.

Trois axes peuvent se dégager. D'abord sur le biochar, il semble pertinent d'étudier le biochar activé obtenu et de comparer ses performances avec les résultats du biochar non activé. Ce type d'étude pourrait également inclure des conditions d'activation différentes afin de faire varier la distribution des pores. Un bilan énergétique et économique des activations pourrait être mené en considérant le gain potentiel en température du réacteur de traitement par l'emploi de char activé. Le but est alors d'évaluer la pertinence de l'activation d'un point de vue économique. L'épuisement des biochars et leur régénération est un sujet d'étude également pertinent qui a aussi un impact économique.

Ensuite, concernant le polluant, nos travaux se sont portés sur un goudron unique. L'emploi d'un mélange de composés et particulièrement des composés avec liaisons oxygénés serait intéressant pour étudier les compétitions entre les différentes molécules et valider les performances épuratoires en conditions plus réalistes. Ce type d'étude peut débuter par des mélanges de plus en plus complexes, injectés à un débit constant.

Enfin, l'échelle d'étude peut varier. Les activation et régénération pourraient être étudiées in-situ, donc dans le réacteur de traitement, afin de se rapprocher de conditions d'utilisation industrielle. Un raccordement avec un pyrolyseur serait sans doute une étape clé pour la validation des paramètres process et de la pertinence de la solution pour des mélanges instationnaire.

Références

- [1] Unies, Nations. "Protocole de Kyoto la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques." Kyoto, Japon (1998).
- [2] "Expertises, Changement climatique, Les COP, Conférence Paris Climat 2015 - COP21 – ADEME." <https://www.ademe.fr/expertises/changement-climatique/cop/conference-paris-climat-2015-cop21>.
- [3] R. Alkhatib, K. Loubar, S. Awad, E. Mounif, and M. Tazerout, "Effect of heating power on the scrap tires pyrolysis derived oil," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 116, pp. 10–17, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.JAAP.2015.10.014.
- [4] F. Guo, X. Jia, S. Liang, N. Zhou, P. Chen, and R. Ruan, "Development of biochar-based nanocatalysts for tar cracking/reforming during biomass pyrolysis and gasification," *Bioresour. Technol.*, vol. 298, p. 122263, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2019.122263.
- [5] C. E. Brewer, K. Schmidt-Rohr, J. A. Satrio, and R. C. Brown, "Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 28, no. 3, pp. 386–396, Oct. 2009, doi: 10.1002/EP.10378.
- [6] J. Pena, A. Villot, and C. Gerente, "Pyrolysis chars and physically activated carbons prepared from buckwheat husks for catalytic purification of syngas," *Biomass and Bioenergy*, vol. 132, p. 105435, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2019.105435.
- [7] A. Demirbas, "Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 71, no. 2, pp. 803–815, Jun. 2004, doi: 10.1016/J.JAAP.2003.10.008.
- [8] D. C. Elliott and T. R. Hart, "Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 2, pp. 631–637, Feb. 2008, doi: 10.1021/EF8007773.
- [9] W. M. Lewandowski, K. Januszewicz, and W. Kosakowski, "Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type—A review," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 140, pp. 25–53, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.JAAP.2019.03.018.
- [10] P. S. Rezaei, H. Shafaghat, and W. M. A. W. Daud, "Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis:

- A review,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 469, pp. 490–511, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.APCATA.2013.09.036.
- [11] T. Milne, F. Agblevor, M. Davis, S. Deutch, and D. Johnson, “A Review of the Chemical Composition of Fast-Pyrolysis Oils from Biomass,” *Dev. Thermochem. Biomass Convers.*, pp. 409–424, 1997, doi: 10.1007/978-94-009-1559-6_32.
- [12] J. Ren, J. P. Cao, X. Y. Zhao, F. L. Yang, and X. Y. Wei, “Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 116. Elsevier Ltd, p. 109426, Dec. 01, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109426.
- [13] S. Safarian, R. Unnþórsson, and C. Richter, “A review of biomass gasification modelling,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 110. Elsevier Ltd, pp. 378–391, Aug. 01, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.05.003.
- [14] J. Ren, J. P. Cao, X. Y. Zhao, F. L. Yang, and X. Y. Wei, “Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 116, p. 109426, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.RSER.2019.109426.
- [15] P. Lamarche, “Contribution à l’étude expérimental et a la modélisation de la gazéification etagée de la biomasse en lit fixe,” 2011.
- [16] A. Juneja, “Catalytic cracking of toluene using a biochar derived catalyst,” July 2010,
- [17] C. Dupont, “Vapogazéification de la biomasse: contribution à l’étude de la phénoménologie entre 800 et 1000 °C,” <http://www.theses.fr>, Jan. 2006, Accessed: Oct. 28, 2021. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2006LYO10219>.
- [18] T. A. Milne, R. J. Evans, and N. Abatzoglou, “Biomass Gasifier ‘Tars’: Their Nature, Formation, and Conversion.” Accessed: Jun. 09, 2020. [Online]. Available: <http://www.doe.gov/bridge/home.html>.
- [19] V. Mehta and A. Chavan, “Physico-chemical treatment of tar-containing wastewater generated from biomass gasification plants,” *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, vol. 57, pp. 161–168, 2009.
- [20] H. Boerrigter, S. V. B. van Paasen, P. C. a Bergman, J. W. Könemann, R. Emmen, and

- a Wijnands, “*Olga*” *Tar Removal Technology*, no. January. 2005.
- [21] A. Gopinath, S. Puhan, and G. Nagarajan, “Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition,” *Renew. Energy*, vol. 34, no. 7, pp. 1806–1811, Jul. 2009, doi: 10.1016/J.RENENE.2008.11.023.
- [22] P. Bergman, CA. Bodenstaff, H. Boerrigter, H., et al. “Contributions ECN Biomass to the 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection.,p.100, 2004.
- [23] H. Hermann, R. Reinhard, B. Klaus, R. B. Koch, and G. G. M. B. H. Kraftwerk, “Biomass CHP Plant Güssing-A Success Story.”
- [24] C. Yang *et al.*, “Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 370, pp. 1128–1153, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.03.232.
- [25] M. A. Sánchez-Monedero, M. Sánchez-García, J. A. Albuquerque, and M. L. Cayuela, “Biochar reduces volatile organic compounds generated during chicken manure composting,” *Bioresour. Technol.*, vol. 288, p. 121584, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2019.121584.
- [26] F. Gan *et al.*, “Hierarchical porous biochar from plant-based biomass through selectively removing lignin carbon from biochar for enhanced removal of toluene,” *Chemosphere*, vol. 279, p. 130514, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130514.
- [27] M. syue Li, S. C. Wu, and Y. hsin Shih, “Characterization of volatile organic compound adsorption on multiwall carbon nanotubes under different levels of relative humidity using linear solvation energy relationship,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 315, pp. 35–41, Sep. 2016, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2016.04.004.
- [28] Q. Guo *et al.*, “Controllable construction of N-enriched hierarchically porous carbon nanosheets with enhanced performance for CO₂ capture,” *Chem. Eng. J.*, vol. 371, pp. 414–423, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.04.062.
- [29] L. Zhu, D. Shen, and K. H. Luo, “A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 389, p. 122102, May 2020, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.122102.
- [30] Z. Jin *et al.*, “Air pre-oxidation induced high yield N-doped porous biochar for improving

- toluene adsorption,” *Chem. Eng. J.*, vol. 385, p. 123843, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.123843.
- [31] C. Ayrat, “Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif,” 2009.
- [32] “Matériaux carbonés multifonctionnels à porosité contrôlée à partir des ressources végétales tropicales : application au traitement de l’eau par photocatalyse - TEL - Thèses en ligne.” <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01620244>.
- [33] C. (Charles) Xu, S. Hamilton, and M. Ghosh, “Hydro-treatment of Athabasca vacuum tower bottoms in supercritical toluene with microporous activated carbons and metal-carbon composite,” *Fuel*, vol. 88, no. 11, pp. 2097–2105, Nov. 2009, doi: 10.1016/J.FUEL.2009.05.020.
- [34] Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2009). *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (1st ed.). Routledge <https://doi.org/10.4324/9781849770552> p. 45-64..
- [35] G. Ravenni, Z. Sárossy, J. Ahrenfeldt, and U. B. Henriksen, “Activity of chars and activated carbons for removal and decomposition of tar model compounds – A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, pp. 1044–1056, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2018.07.001.
- [36] “Biochar for Environmental Management: Science and Technology - Google Livres.” Downie, Adriana, Crosky, Alan, et Munroe, Paul. Routledge, 2012. p. 45-64..
- [37] L. Leng *et al.*, “An overview on engineering the surface area and porosity of biochar,” *Sci. Total Environ.*, vol. 763, p. 144204, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.144204.
- [38] B. Xu *et al.*, “Physicochemical properties of Hebi semi-coke from underground coal gasification and its adsorption for phenol,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 107, pp. 147–152, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.PSEP.2017.02.007.
- [39] M. L. Sekirifa, M. Hadj-Mahammed, S. Pallier, L. Baameur, D. Richard, and A. H. Al-Dujaili, “Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 99, pp. 155–160, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.JAAP.2012.10.007.

- [40] V. Loredana Elena, M. Neagu, and L. Vîjan, “Environmental Engineering and Management,” vol. 10, no. 2, pp. 181–186, 2011, Accessed: Apr. 30, 2022. [Online]. Available: <http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/>.
- [41] A. Dąbrowski, “Adsorption — from theory to practice,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.
- [42] J. Ren, Y. L. Liu, X. Y. Zhao, and J. P. Cao, “Biomass thermochemical conversion: A review on tar elimination from biomass catalytic gasification,” *J. Energy Inst.*, vol. 93, no. 3, pp. 1083–1098, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.JOEL.2019.10.003.
- [43] Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, G. Brem, “Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 22, pp. 6911–6919, Oct. 2004, doi: 10.1021/IE0498403.
- [44] P. Pérez, P. M. Aznar, M. A. Caballero. Hot gas cleaning and upgrading with a calcined dolomite located downstream a biomass fluidized bed gasifier operating with steam–oxygen mixtures. *Energy & fuels*, 1997, vol. 11, no 6, p. 1194-1203.. 1194–1197, 1997, doi: 10.1021/EF970046M.
- [45] P. N. Bhandari, A. Kumar, D. D. Bellmer, and R. L. Huhnke, “Synthesis and evaluation of biochar-derived catalysts for removal of toluene (model tar) from biomass-generated producer gas,” *Renew. Energy*, vol. 66, pp. 346–353, Jun. 2014, doi: 10.1016/J.RENENE.2013.12.017.
- [46] Erec Aubert, “Aperçu sur les réactions chimiques”. <https://slideplayer.fr/slide/468714>.
- [47] “Le catalyseur - Labster Theory.” https://theory.labster.com/catalyst_chem-fr/, Spet. 27, 2021.
- [48] H. A. Mhemed, “Valorisation énergétique et environnementale des déchets de pneus usagés : amélioration des produits liquides de pyrolyse par catalyse,” Accessed: Jan. 05, 2022. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03336153>.
- [49] J. Udomsirichakorn, P. Basu, P. Abdul Salam, and B. Acharya, “CaO-based chemical looping gasification of biomass for hydrogen-enriched gas production with in situ CO₂ capture and tar reduction,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 127, pp. 7–12, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.FUPROC.2014.06.007.
- [50] X. Zhang *et al.*, “Stoichiometric synthesis of Fe/CaxO catalysts from tailored layered

- double hydroxide precursors for syngas production and tar removal in biomass gasification,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 120, pp. 371–378, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.JAAP.2016.06.005.
- [51] T. Ahmed, S. Xiu, L. Wang, and A. Shahbazi, “Investigation of Ni/Fe/Mg zeolite-supported catalysts in steam reforming of tar using simulated-toluene as model compound,” *Fuel*, vol. 211, pp. 566–571, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.FUEL.2017.09.051.
- [52] T. Miyazawa, T. Kimura, J. Nishikawa, S. Kado, K. Kunimori, and K. Tomishige, “Catalytic performance of supported Ni catalysts in partial oxidation and steam reforming of tar derived from the pyrolysis of wood biomass,” *Catal. Today*, vol. 115, no. 1–4, pp. 254–262, Jun. 2006, doi: 10.1016/J.CATTOD.2006.02.055.
- [53] “Gazéification de la biomasse : élimination des goudrons par lavage, étude expérimentale et modélisation - TEL - Thèses en ligne.” <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127492/> (accessed Jul. 07, 2022).
- [54] L. Devi, K. J. Ptasiński, F. J. J. G. Janssen, S. V. B. Van Paasen, P. C. A. Bergman, and J. H. A. Kiel, “Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine,” *Renew. Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 565–587, Apr. 2005, doi: 10.1016/J.RENENE.2004.07.014.
- [55] L. Devi, K. J. Ptasiński, and F. J. J. G. Janssen, “A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 24, no. 2, pp. 125–140, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0961-9534(02)00102-2.
- [56] L. Li, K. Morishita, and T. Takarada, “Light fuel gas production from nascent coal volatiles using a natural limonite ore,” *Fuel*, vol. 86, no. 10–11, pp. 1570–1576, Jul. 2007, doi: 10.1016/J.FUEL.2006.10.024.
- [57] Y. Wang *et al.*, “Evolution of structure and activity of char-supported iron catalysts prepared for steam reforming of bio-oil,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 158, pp. 180–190, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.FUPROC.2017.01.002.
- [58] X. Y. Zhao *et al.*, “Catalytic Reforming of Volatiles from Biomass Pyrolysis for Hydrogen-Rich Gas Production over Limonite Ore,” *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 4, pp. 4054–4060, Apr. 2017, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B00005/SUPPL_FILE/EF7B00005_SI_001.PDF.

- [59] C. Courson, E. Makaga, C. Petit, and A. Kiennemann, "Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming," *Catal. Today*, vol. 63, no. 2–4, pp. 427–437, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00488-0.
- [60] S. Rapagnà, N. Jand, A. Kiennemann, and P. U. Foscolo, "Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles," *Biomass and Bioenergy*, vol. 19, no. 3, pp. 187–197, Sep. 2000, doi: 10.1016/S0961-9534(00)00031-3.
- [61] D. Gall, M. Pushp, A. Larsson, K. Davidsson, and J. B. C. Pettersson, "Online Measurements of Alkali Metals during Start-up and Operation of an Industrial-Scale Biomass Gasification Plant," *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 1, pp. 532–541, Jan. 2017, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B03135.
- [62] K. Mitsuoka, S. Hayashi, H. Amano, K. Kayahara, E. Sasaoaka, and M. A. Uddin, "Gasification of woody biomass char with CO₂: The catalytic effects of K and Ca species on char gasification reactivity," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 1, pp. 26–31, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.FUPROC.2010.08.015.
- [63] D. Lv, M. Xu, X. Liu, Z. Zhan, Z. Li, and H. Yao, "Effet de la cellulose, de la lignine, des espèces métalliques alcalines et alcalino-terreuses sur la pyrolyse et la gazéification de la biomasse," *Technol. Trait. du Carbur.*, 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.09.014.
- [64] J. Akhtar and N. Saidina Amin, "A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 7, pp. 5101–5109, Sep. 2012, doi: 10.1016/J.RSER.2012.05.033.
- [65] D. MITCHELL, M. LK, R. RJ, W. SL, and S. L. JR, "METHANE/METHANOL BY CATALYTIC GASIFICATION OF BIOMASS," *METHANE/METHANOL BY Catal. Gasif. BIOMASS*, 1980.
- [66] Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, G. Brem, "Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 22, pp. 6911–6919, Oct. 2004, doi: 10.1021/IE0498403..
- [67] Wuyin Wang, Nader Padban, Zhicheng Ye, and Arne Andersson, and I. Bjerle*, "Kinetics of Ammonia Decomposition in Hot Gas Cleaning," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 11, pp. 4175–4182, 1999, doi: 10.1021/IE990337D.

- [68] E. G. Baker, M. D. Brown, and R. J. Robertus, "Catalytic gasification of bagasse for the production of methanol," Oct. 1985, doi: 10.2172/5124590.
- [69] F. Güleç, F. Sher, and A. Karaduman, "Catalytic performance of Cu- and Zr-modified beta zeolite catalysts in the methylation of 2-methylnaphthalene," *Pet. Sci.*, vol. 16, no. 1, pp. 161–172, Feb. 2019, doi: 10.1007/S12182-018-0278-2/TABLES/3.
- [70] J. Zhang, L. Wang, Y. Shao, Y. Wang, B. C. Gates, and F.-S. Xiao, "A Pd@Zeolite Catalyst for Nitroarene Hydrogenation with High Product Selectivity by Sterically Controlled Adsorption in the Zeolite Micropores," *Angew. Chemie*, vol. 129, no. 33, pp. 9879–9883, Aug. 2017, doi: 10.1002/ANGE.201703938.
- [71] B. Gu *et al.*, "Nitrogen migration mechanism and formation of aromatics during catalytic fast pyrolysis of sewage sludge over metal-loaded HZSM-5," *Fuel*, vol. 244, pp. 151–158, May 2019, doi: 10.1016/J.FUEL.2019.02.005.
- [72] S. N. Liu *et al.*, "Effect of zeolite structure on light aromatics formation during upgrading of cellulose fast pyrolysis vapor," *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 5, pp. 1567–1576, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.JOIEI.2018.07.017.
- [73] J. P. Zhao *et al.*, "Sulfation-acidified HZSM-5 catalyst for in-situ catalytic conversion of lignite pyrolysis volatiles to light aromatics," *Fuel*, vol. 255, p. 115784, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.FUEL.2019.115784.
- [74] P. R. Buchireddy, R. M. Bricka, J. Rodriguez, and W. Holmes, "Biomass Gasification: Catalytic Removal of Tars over Zeolites and Nickel Supported Zeolites," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2707–2715, Apr. 2010, doi: 10.1021/EF901529D.
- [75] N. B. Klinghoffer, M. J. Castaldi, and A. Nzihou, "Catalyst Properties and Catalytic Performance of Char from Biomass Gasification," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 40, pp. 13113–13122, Oct. 2012, doi: 10.1021/IE3014082.
- [76] Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, G. Brem, "Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 22, pp. 6911–6919, Oct. 2004, doi: 10.1021/IE0498403.
- [77] R. Azargohar and A. K. Dalai, "Biochar As a Precursor of Activated Carbon," *Twenty-Seventh Symp. Biotechnol. Fuels Chem.*, pp. 762–773, Nov. 2006, doi: 10.1007/978-1-59745-268-7_62.

- [78] R. Shan, J. Han, J. Gu, H. Yuan, B. Luo, and Y. Chen, “A review of recent developments in catalytic applications of biochar-based materials,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 162, p. 105036, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.RESCONREC.2020.105036.
- [79] Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, and G. Brem, “Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction,” *Fuel*, vol. 87, no. 10–11, pp. 2243–2252, Aug. 2008, doi: 10.1016/J.FUEL.2008.01.004.
- [80] B. Tian *et al.*, “Synthesis of biomimetic monolithic biochar-based catalysts for catalytic decomposition of biomass pyrolysis tar,” *Energy*, vol. 222, p. 120002, May 2021, doi: 10.1016/J.ENERGY.2021.120002.
- [81] J. Li, Z. Liu, Y. Tian, Y. Zhu, S. Qin, and Y. Qiao, “Catalytic conversion of gaseous tars using land, coastal and marine biomass-derived char catalysts in a bench-scale downstream combined fixed bed system,” *Bioresour. Technol.*, vol. 304, p. 122735, May 2020, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2020.122735.
- [82] Z. Min, P. Yimsiri, M. Asadullah, S. Zhang, and C. Z. Li, “Catalytic reforming of tar during gasification. Part II. Char as a catalyst or as a catalyst support for tar reforming,” *Fuel*, vol. 90, no. 7, pp. 2545–2552, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.FUEL.2011.03.027.
- [83] D. Buentello-Montoya, X. Zhang, J. Li, V. Ranade, S. Marques, and M. Geron, “Performance of biochar as a catalyst for tar steam reforming: Effect of the porous structure,” *Appl. Energy*, vol. 259, p. 114176, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.APENERGY.2019.114176.
- [84] R. Lopes, D. A.-R. de chimie de coordination, and undefined 2021, “Le biochar comme support de nanocatalyseurs et autres réactifs : avancées récentes et applications,” *Elsevier*, Accessed: May 02, 2022.: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854520304690>.
- [85] K. Sun, Q. Huang, M. Ali, Y. Chi, and J. Yan, “Producing Aromatic-Enriched Oil from Mixed Plastics Using Activated Biochar as Catalyst,” *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 4, pp. 5471–5479, Apr. 2018, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B03710/SUPPL_FILE/EF7B03710_SI_001.PDF.
- [86] Y. Kim, J. I. Ok, M. Vithanage, Y. K. Park, J. Lee, and E. E. Kwon, “Modification of biochar properties using CO₂,” *Chem. Eng. J.*, vol. 372, pp. 383–389, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.04.170.

- [87] S. Wang, H. Li, and M. Wu, “Advances in metal/ biochar catalysts for biomass hydro-upgrading: A review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 303, p. 126825, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.126825.
- [88] B. Fidalgo and J. Á. Menéndez, “Carbon Materials as Catalysts for Decomposition and CO₂ Reforming of Methane: A Review,” *Chinese J. Catal.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 207–216, Jan. 2011, doi: 10.1016/S1872-2067(10)60166-0.
- [89] J. Esteban, P. Yustos, and M. Ladero, “Catalytic Processes from Biomass-Derived Hexoses and Pentoses: A Recent Literature Overview,” *Catal. 2018, Vol. 8, Page 637*, vol. 8, no. 12, p. 637, Dec. 2018, doi: 10.3390/CATAL8120637.
- [90] D. Ludovic, “Ludovic DELIERE Adsorption et séparation des gaz rares sur des adsorbants dopés à l’argent,” 2015.
- [91] I. E. Toulouse, “Production de gaz de synthèse par interactions à haute température du gaz, des goudrons et du résidu carboné issus de la pyrolyse de biomasses.”
- [92] M. E. Suarez-Ojeda, F. Stüber, A. Fortuny, A. Fabregat, J. Carrera, and J. Font, “Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon as catalyst,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 58, no. 1–2, pp. 105–114, Jun. 2005, doi: 10.1016/J.APCATB.2004.11.017.
- [93] L. Kong, Y. Xiong, S. Tian, R. Luo, C. He, and H. Huang, “Preparation and characterization of a hierarchical porous char from sewage sludge with superior adsorption capacity for toluene by a new two-step pore-fabricating process,” *Bioresour. Technol.*, vol. 146, pp. 457–462, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2013.07.116.
- [94] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, and M. Barczak, “Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review,” *Chemosphere*, vol. 58, no. 8, pp. 1049–1070, Feb. 2005, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.09.067.
- [95] H. Mao *et al.*, “Microporous activated carbon from pinewood and wheat straw by microwave-assisted KOH treatment for the adsorption of toluene and acetone vapors,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 45, pp. 36051–36058, Apr. 2015, doi: 10.1039/C5RA01320H.
- [96] N. Zhang and Y. Shen, “One-step pyrolysis of lignin and polyvinyl chloride for synthesis of porous carbon and its application for toluene sorption,” *Bioresour. Technol.*, vol. 284, pp. 325–332, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2019.03.149.

- [97] G. Ravenni, O. H. Elhami, J. Ahrenfeldt, U. B. Henriksen, and 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, pp. 139–151, May 2019, doi: 10.1016/J.APENERGY.2019.03.032.
- [98] F. Rodríguez-Reinoso, “The role of carbon materials in heterogeneous catalysis,” *Carbon N. Y.*, vol. 36, no. 3, pp. 159–175, Jan. 1998, doi: 10.1016/S0008-6223(97)00173-5.
- [99] C. C. Tran, D. Akmach, and S. Kaliaguine, “Hydrodeoxygenation of vegetable oils over biochar supported bimetallic carbides for producing renewable diesel under mild conditions,” *Green Chem.*, vol. 22, no. 19, pp. 6424–6436, Oct. 2020, doi: 10.1039/D0GC00680G.
- [100] H. Li *et al.*, “Biochar supported Ni/Fe bimetallic nanoparticles to remove 1,1,1-trichloroethane under various reaction conditions,” *Chemosphere*, vol. 169, pp. 534–541, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.11.117.
- [101] R. Pereira Lopes and D. Astruc, “Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 426, p. 213585, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.CCR.2020.213585.
- [102] R. Wallace, S. Suresh, E. H. Fini, and T. J. Bandosz, “Efficient Air Desulfurization Catalysts Derived from Pig Manure Liquefaction Char,” *C 2017, Vol. 3, Page 37*, vol. 3, no. 4, p. 37, Nov. 2017, doi: 10.3390/C3040037.
- [103] B. Meroufel-Zenasni, “Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes,” 2018, Accessed: Oct. 29, 2021. [Online]. Available: <http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>.
- [104] “REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - PDF Free Download.” <http://docplayer.fr/58463164-Republique-algerienne-democratique-et-populaire-ministere-de-l-enseignement-superieur-et-de-la-recherche-scientifique.html> (accessed Oct. 29, 2021).
- [105] R. A. 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* 2016, Vol. 9, Page 374, vol. 9, no. 5, p. 374, May 2016, doi: 10.3390/EN9050374.
- [106] J. Feroso and O. Mašek, “Thermochemical decomposition of coffee ground residues by TG-MS: A kinetic study,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 130, pp. 358–367, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.JAAP.2017.12.007.
- [107] S. Mani, J. R. Kastner, and A. Juneja, “Catalytic decomposition of toluene using a biomass derived catalyst,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 114, pp. 118–125, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.FUPROC.2013.03.015.
- [108] A. Korus, A. Samson, and A. Szlęk, “Catalytic conversion of toluene over a biochar bed under an inert atmosphere – The comparison of chars from different types of wood and the role of selected metals,” *Fuel*, vol. 279, p. 118468, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.FUEL.2020.118468.
- [109] J. Park, Y. Lee, and C. Ryu, “Reduction of primary tar vapor from biomass by hot char particles in fixed bed gasification,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 90, pp. 114–121, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2016.04.001.
- [110] F. Nestler, L. Burhenne, M. J. Amtenbrink, and T. Aicher, “Catalytic decomposition of biomass tars: The impact of wood char surface characteristics on the catalytic performance for naphthalene removal,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 145, pp. 31–41, May 2016, doi: 10.1016/J.FUPROC.2016.01.020.
- [111] S. Hosokai, K. Kumabe, M. Ohshita, K. Norinaga, C. Z. Li, and J. ichiro Hayashi, “Mechanism of decomposition of aromatics over charcoal and necessary condition for maintaining its activity,” *Fuel*, vol. 87, no. 13–14, pp. 2914–2922, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.FUEL.2008.04.019.
- [112] H. Egsgaard, J. Ahrenfeldt, P. Ambus, K. Schaumburg, and U. B. Henriksen, “Gas cleaning with hot char beds studied by stable isotopes,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 107, pp. 174–182, May 2014, doi: 10.1016/J.JAAP.2014.02.019.
- [113] X. Nitsch, J.-M. Commandré, J. Valette, G. Volle, and E. Martin, “Conversion of Phenol-Based Tars over Biomass Char under H₂ and H₂O Atmospheres,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 11, pp. 6936–6940, Nov. 2014, doi: 10.1021/EF500980G.
- [114] D. Feng *et al.*, “Effects of K and Ca on reforming of model tar compounds with pyrolysis

- biochars under H₂O or CO₂,” *Chem. Eng. J.*, vol. 306, pp. 422–432, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.CEJ.2016.07.065.
- [115] A. Korus, A. Samson, A. Szlęk, A. Katelbach-Woźniak, and S. Sładek, “Pyrolytic toluene conversion to benzene and coke over activated carbon in a fixed-bed reactor,” *Fuel*, vol. 207, pp. 283–292, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.FUEL.2017.06.088.
- [116] F. Gan *et al.*, “Hierarchical porous biochar from plant-based biomass through selectively removing lignin carbon from biochar for enhanced removal of toluene,” *Chemosphere*, vol. 279, p. 130514, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130514.
- [117] X. Liu, X. Yang, C. Liu, P. Chen, X. Yue, and S. Zhang, “Low-temperature catalytic steam reforming of toluene over activated carbon supported nickel catalysts,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 65, pp. 233–241, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.JTICE.2016.05.006.
- [118] D. Fuentes-Cano, A. Gómez-Barea, S. Nilsson, and 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, pp. 1223–1233, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.03.130.
- [119] M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, “Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations,” *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 8, pp. 1758–1767, Jul. 2005, doi: 10.1016/J.CARBON.2005.02.023.
- [120] “Study of aromatics conversion rules in hydrotreated lco catalytic cracking,” *Pet. Process. PETROCHEMICALS*, vol. 52, no. 8, p. 42, Aug. 2021: <http://www.sylzyhg.com/EN/>.
- [121] S. Wang, R. Shan, J. Gu, J. Zhang, H. Yuan, and Y. Chen, “Pyrolysis waste char supported metallic catalyst for syngas production during catalytic reforming of benzene,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 38, pp. 19835–19845, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.03.115.
- [122] M. C. Manique, L. V. Lacerda, A. K. Alves, and C. P. Bergmann, “Biodiesel production using coal fly ash-derived sodalite as a heterogeneous catalyst,” *Fuel*, vol. 190, pp. 268–273, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.FUEL.2016.11.016.
- [123] T. Furusawa, K. Saito, Y. Kori, Y. Miura, M. Sato, and N. Suzuki, “Steam reforming of

- naphthalene/benzene with various types of Pt- and Ni-based catalysts for hydrogen production,” *Fuel*, vol. 103, pp. 111–121, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.FUEL.2011.09.026.
- [124] X. B. Wang *et al.*, “Effect of boron doping on the performance of Ni/Biochar catalysts for steam reforming of toluene as a tar model compound,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 155, p. 105033, May 2021, doi: 10.1016/J.JAAP.2021.105033.
- [125] X. Zou *et al.*, “Green synthesis of Ni supported hematite catalysts for syngas production from catalytic cracking of toluene as a model compound of biomass tar,” *Fuel*, vol. 217, pp. 343–351, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.FUEL.2017.12.063.
- [126] K. Zhang, M. Jiang, Q. Cheng, G. Song, and G. Fan, “Study on catalytic cracking of toluene as the model compound of tar by different catalysts,” *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 39, no. 1, p. 13295, Jan. 2020, doi: 10.1002/EP.13295.
- [127] A. Kostyniuk, M. Grilc, and B. Likozar, “Catalytic Cracking of Biomass-Derived Hydrocarbon Tars or Model Compounds To Form Biobased Benzene, Toluene, and Xylene Isomer Mixtures,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 19, pp. 7690–7705, May 2019, doi: 10.1021/ACS.IECR.9B01219.
- [128] S. Wang, J. Gu, R. Shan, H. Yuan, and C. Yong, “Catalytic toluene steam reforming using Ni supported catalyst from pyrolytic peat,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 224, p. 107032, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.FUPROC.2021.107032.
- [129] L. Li *et al.*, “Toluene microwave cracking and reforming over bio-char with in-situ activation and ex-situ impregnation of metal,” *Renew. Energy*, vol. 149, pp. 1205–1213, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.RENENE.2019.10.115.
- [130] Y. H. Chen, M. Schmid, T. Kertthong, and G. Scheffknecht, “Reforming of toluene as a tar model compound over straw char containing fly ash,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 141, p. 105657, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2020.105657.
- [131] Jianglong Pu, Hui Wang, Masayuki Suzuki, and E. W. Qian, “Ru–Ni bimetallic catalysts for steam reforming of xylene: effects of active metals and calcination temperature of the support,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 33, pp. 20570–20579, Jun. 2021, doi: 10.1039/D1RA02864B.
- [132] A. Kostyniuk, D. Bajec, and B. Likozar, “Catalytic hydrocracking reactions of tetralin as aromatic biomass tar model compound to benzene/toluene/xylenes (BTX) over

- zeolites under ambient pressure conditions,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 96, pp. 130–143, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.JIEC.2021.01.010.
- [133] A. Kostyniuk, M. Grilc, and B. Likozar, “Catalytic Cracking of Biomass-Derived Hydrocarbon Tars or Model Compounds To Form Biobased Benzene, Toluene, and Xylene Isomer Mixtures,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 19, pp. 7690–7705, May 2019, doi: 10.1021/ACS.IECR.9B01219.
- [134] G. Liu, Y. Zhao, and J. Guo, “High Selectively Catalytic Conversion of Lignin-Based Phenols into para-/m-Xylene over Pt/HZSM-5,” *Catal. 2016, Vol. 6, Page 19*, vol. 6, no. 2, p. 19, Jan. 2016, doi: 10.3390/CATAL6020019.
- [135] C. L. Williams *et al.*, “Cycloaddition of Biomass-Derived Furans for Catalytic Production of Renewable p-Xylene,” *ACS Catal.*, vol. 2, no. 6, pp. 935–939, Jun. 2012, doi: 10.1021/CS300011A.
- [136] Z. Lin, V. Nikolakis, and M. Ierapetritou, “Alternative Approaches for p-Xylene Production from Starch: Techno-Economic Analysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 26, pp. 10688–10699, Jul. 2014, doi: 10.1021/IE402469J.
- [137] D. Li, M. Tamura, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, “Metal catalysts for steam reforming of tar derived from the gasification of lignocellulosic biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 178, pp. 53–64, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2014.10.010.
- [138] G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao, and A. Abudula, “Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 450–461, May 2016, doi: 10.1016/J.RSER.2015.12.316.
- [139] Y. Shen and K. Yoshikawa, “Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 21, pp. 371–392, May 2013, doi: 10.1016/J.RSER.2012.12.062.
- [140] R. Coll, J. Salvadó, X. Farriol, and D. Montané, “Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 74, no. 1, pp. 19–31, Nov. 2001, doi: 10.1016/S0378-3820(01)00214-4.
- [141] M. Tizzaoui, K. Loubar, M. Tazerout, J. F. Largeau, J.-F. Largeau, and A. Liazid, “gazeification de la biomasse : purification du gas de synthese par traitement catalytique

- des goudrons sur un lit de charbon,” Accessed: Jul. 11, 2022. [Online]. Available: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01926998>.
- [142] 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,: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01503244>.
- [143] R. P. Zou and A. B. Yu, “The packing of spheres in a cylindrical container: the thickness effect,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 50, no. 9, pp. 1504–1507, May 1995, doi: 10.1016/0009-2509(94)00483-8.
- [144] C. Figueiredo *et al.*, “Influence of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of biochar from sewage sludge,” <https://doi.org/10.1080/03650340.2017.1407870>, vol. 64, no. 6, pp. 881–889, May 2017, doi: 10.1080/03650340.2017.1407870.
- [145] P. Knutsson, V. Cantatore, M. Seemann, P. L. Tam, and I. Panas, “Role of potassium in the enhancement of the catalytic activity of calcium oxide towards tar reduction,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 229, pp. 88–95, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.APCATB.2018.02.002.
- [146] D. Dias *et al.*, “Properties of chars from the gasification and pyrolysis of rice waste streams towards their valorisation as adsorbent materials,” *Waste Manag.*, vol. 65, pp. 186–194, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.WASMAN.2017.04.011.
- [147] M. Ahmad *et al.*, “Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water,” *Bioresour. Technol.*, vol. 118, pp. 536–544, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2012.05.042.
- [148] S. X. Zhao, N. Ta, and X. D. Wang, “Effect of Temperature on the Structural and Physicochemical Properties of Biochar with Apple Tree Branches as Feedstock Material,” *Energies 2017, Vol. 10, Page 1293*, vol. 10, no. 9, p. 1293, Aug. 2017, doi: 10.3390/EN10091293.
- [149] M. I. Al-Wabel, A. Al-Omran, A. H. El-Naggar, M. Nadeem, and A. R. A. Usman, “Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes,” *Bioresour. Technol.*, vol. 131, pp. 374–379, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2012.12.165.

- [150] A. V. Neimark and P. I. Ravikovitch, “Capillary condensation in MMS and pore structure characterization,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 44–45, pp. 697–707, Apr. 2001, doi: 10.1016/S1387-1811(01)00251-7.
- [151] L. Qi, X. Tang, Z. Wang, and 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, no. 2, pp. 371–377, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.IJMST.2017.01.005.
- [152] T. Horikawa, D. D. Do, and D. Nicholson, “Capillary condensation of adsorbates in porous materials,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 169, no. 1, pp. 40–58, Nov. 2011, doi: 10.1016/J.CIS.2011.08.003.
- [153] R. W. Coughlin and F. S. Ezra, “Role of Surface Acidity in the Adsorption of Organic Pollutants on the Surface of Carbon,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. 291–297, Apr. 1968, doi: 10.1021/ES60016A002/ASSET/ES60016A002.FP.PNG_V03.
- [154] Q. Huang, P. Lu, B. Hu, Y. Chi, and J. Yan, “Cracking of Model Tar Species from the Gasification of Municipal Solid Waste Using Commercial and Waste-Derived Catalysts,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 7, pp. 5740–5748, Jul. 2016, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.6B00711.
- [155] X. Song *et al.*, “Removal of catalyst particles from fluid catalytic cracking slurry oil by the simultaneous addition of a flocculants and a weighting agent,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 132, pp. 686–696, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.CHERD.2018.02.016.
- [156] E. Cordioli, F. Patuzzi, and M. Baratieri, “Thermal and Catalytic Cracking of Toluene Using Char from Commercial Gasification Systems,” *Energies 2019, Vol. 12, Page 3764*, vol. 12, no. 19, p. 3764, Oct. 2019, doi: 10.3390/EN12193764.
- [157] A. Y. León, A. Guzman, D. Laverde, R. V. Chaudhari, B. Subramaniam, and J. J. Bravo-Suárez, “Thermal Cracking and Catalytic Hydrocracking of a Colombian Vacuum Residue and Its Maltenes and Asphaltenes Fractions in Toluene,” *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 4, pp. 3868–3877, Apr. 2017, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B00078/ASSET/IMAGES/MEDIUM/EF-2017-00078P_0011.GIF.
- [158] Q. Huang, P. Lu, B. Hu, Y. Chi, and J. Yan, “Cracking of Model Tar Species from the Gasification of Municipal Solid Waste Using Commercial and Waste-Derived

- Catalysts,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 7, pp. 5740–5748, Jul. 2016, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.6B00711.
- [159] Bartholomew, Calvin H., and Robert J. Farrauto. “Fundamentals of industrial catalytic processes”.
- [160] N. B. Klinghoffer, M. J. Castaldi, and A. Nzihou, “Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification,” *Fuel*, vol. 157, pp. 37–47, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.FUEL.2015.04.036.
- [161] P. Lu, Q. Huang, Y. Chi, and J. Yan, “Preparation of high catalytic activity biochar from biomass waste for tar conversion,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 127, pp. 47–56, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.JAAP.2017.09.003.
- [162] S. Wang *et al.*, “Reactivity and deactivation mechanisms of toluene reforming over waste peat char-supported Fe/Ni/Ca catalyst,” *Fuel*, vol. 271, p. 117517, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.FUEL.2020.117517.
- [163] X. Y. Ren *et al.*, “Catalytic Conversion of Coal and Biomass Volatiles: A Review,” *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 9, pp. 10307–10363, Sep. 2020, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C01432/ASSET/IMAGES/MEDIUM/EF0C01432_0035.GIF.
- [164] E. David and J. Kopač, “Efficient removal of tar from gas fraction resulting from thermochemical conversion of biomass using coal fly ash–based catalysts,” *Renew. Energy*, vol. 171, pp. 1290–1302, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.RENENE.2021.02.110.
- [165] Y. Yang, J. Li, and H. He, “Research and proposal on selective catalytic reduction reactor optimization for industrial boiler,” <https://doi.org/10.1080/10962247.2017.1370399>, vol. 68, no. 7, pp. 737–754, Jul. 2018, doi: 10.1080/10962247.2017.1370399.
- [166] A. Juneja, S. Mani, and J. Kastner, “Catalytic Cracking of Tar using BioChar as a Catalyst,” *Am. Soc. Agric. Biol. Eng. Annu. Int. Meet. 2010, ASABE 2010*, vol. 7, pp. 1–, 2010, doi: 10.13031/2013.30003.
- [167] O. A. Akbari, D. Toghraie, and A. Karimipour, “Numerical simulation of heat transfer and turbulent flow of water nanofluids copper oxide in rectangular microchannel with semi-attached rib:,” <http://dx.doi.org/10.1177/1687814016641016>, vol. 8, no. 4, pp. 1–25, Apr. 2016, doi: 10.1177/1687814016641016.

- [168] A. G. Dixon and M. Nijemeisland, "CFD as a Design Tool for Fixed-Bed Reactors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 23, pp. 5246–5254, 2001, doi: 10.1021/IE001035A.
- [169] T. Eppinger and G. D. Wehinger, "A Generalized Contact Modification for Fixed-Bed Reactor CFD Simulations," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 93, no. 1–2, pp. 143–153, Jan. 2021, doi: 10.1002/CITE.202000182.
- [170] A. G. Dixon and B. Partopour, "Computational Fluid Dynamics for Fixed Bed Reactor Design," <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-092319-075328>, vol. 11, no. 1, pp. 109–130, Jun. 2020, doi: 10.1146/ANNUREV-CHEMBIOENG-092319-075328.
- [171] G. D. Wehinger and S. Fleischlen, "Computational Fluid Dynamics Modeling of Radiation in a Steam Methane Reforming Fixed-Bed Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 31, pp. 14410–14423, Aug. 2019, doi: 10.1021/ACS.IECR.9B01265/SUPPL_FILE/IE9B01265_SI_001.PDF.
- [172] K. Gopal Manoharan and V. V. Buwa, "Structure-Resolved CFD Simulations of Different Catalytic Structures in a Packed Bed," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 49, pp. 22363–22375, Dec. 2019, doi: 10.1021/ACS.IECR.9B03537/SUPPL_FILE/IE9B03537_SI_001.PDF.
- [173] G. D. Wehinger, C. Fütterer, and M. Kraume, "Contact modifications for CFD simulations of fixed-bed reactors: Cylindrical particles," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 1, pp. 87–99, Jan. 2017, doi: 10.1021/ACS.IECR.6B03596/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IE-2016-03596W_0017.GIF.
- [174] O. A. Akbari, D. Toghraie, A. Karimipour, A. Marzban, and G. R. Ahmadi, "The effect of velocity and dimension of solid nanoparticles on heat transfer in non-Newtonian nanofluid," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 86, pp. 68–75, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.PHYSE.2016.10.013.
- [175] S. A. Sajadifar, A. Karimipour, and D. Toghraie, "Fluid flow and heat transfer of non-Newtonian nanofluid in a microtube considering slip velocity and temperature jump boundary conditions," *Eur. J. Mech. - B/Fluids*, vol. 61, pp. 25–32, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.EUROMECHFLU.2016.09.014.
- [176] H. Watarai, R. Fan, J. Y. Liu, and J. Djauhari, "Falling velocity magnetometry of ferromagnetic microparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 462, pp. 22–28, Sep. 2018,

doi: 10.1016/J.JMMM.2018.04.045.

- [177] A. Moraveji and D. Toghraie, “Computational fluid dynamics simulation of heat transfer and fluid flow characteristics in a vortex tube by considering the various parameters,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 113, pp. 432–443, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2017.05.095.
- [178] O. Rezaei, O. A. Akbari, A. Marzban, D. Toghraie, F. Pourfattah, and R. Mashayekhi, “The numerical investigation of heat transfer and pressure drop of turbulent flow in a triangular microchannel,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 93, pp. 179–189, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.PHYSE.2017.06.013.
- [179] S. Wang, L. Li, Y. Xia, A. Fan, and H. Yao, “Effect of a catalytic segment on flame stability in a micro combustor with controlled wall temperature profile,” *Energy*, vol. 165, pp. 522–531, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.ENERGY.2018.09.120.
- [180] X. Gao, Y. P. Zhu, and Z. H. Luo, “CFD modeling of gas flow in porous medium and catalytic coupling reaction from carbon monoxide to diethyl oxalate in fixed-bed reactors,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 23, pp. 6028–6038, Dec. 2011, doi: 10.1016/J.CES.2011.08.031.
- [181] F. O. Centeno-González *et al.*, “CFD modeling of combustion of sugarcane bagasse in an industrial boiler,” *Fuel*, vol. 193, pp. 31–38, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.FUEL.2016.11.105.
- [182] H. Masoumi, H. Abroshan “ Étude numérique de l’effet des angles du brûleur sur le phénomène de combustion dans une chaudière de centrale électrique sélectionnée.” <https://www.sid.ir/paper/138649/en>
- [183] G. D. Wehinger, F. Klippel, and M. Kraume, “Modeling pore processes for particle-resolved CFD simulations of catalytic fixed-bed reactors,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 101, pp. 11–22, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.COMPCHEMENG.2017.02.029.
- [184] D. Pashchenko, “Flow dynamic in a packed bed filled with Ni-Al₂O₃ porous catalyst: Experimental and numerical approach,” *AIChE J.*, vol. 65, no. 5, p. e16558, May 2019, doi: 10.1002/AIC.16558.
- [185] S. Wahid, D. R. Cahela, and B. J. Tatarchuk, “Experimental, Theoretical, and Computational Comparison of Pressure Drops Occurring in Pleated Catalyst Structure,”

- Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 40, pp. 14472–14482, Oct. 2013, doi: 10.1021/IE4016864.
- [186] A. G. Dixon and M. Nijemeisland, “CFD as a Design Tool for Fixed-Bed Reactors,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 23, pp. 5246–5254, 2001, doi: 10.1021/IE001035A.
- [187] H. Bai, J. Theuerkauf, P. A. Gillis, and P. M. Witt, “A Coupled DEM and CFD Simulation of Flow Field and Pressure Drop in Fixed Bed Reactor with Randomly Packed Catalyst Particles,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 8, pp. 4060–4074, Apr. 2009, doi: 10.1021/IE801548H.
- [188] M. Klöcker, E. Y. Kenig, R. Piechota, S. Burghoff, and Y. Egorov, “CFD-based Study on Hydrodynamics and Mass Transfer in Fixed Catalyst Beds,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 28, no. 1, pp. 31–36, Jan. 2005, doi: 10.1002/CEAT.200407048.
- [189] D. Pashchenko, “Comparative analysis of hydrogen/air combustion CFD-modeling for 3D and 2D computational domain of micro-cylindrical combustor,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 49, pp. 29545–29556, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.10.070.
- [190] D. Pashchenko, “Effect of the geometric dimensionality of computational domain on the results of CFD-modeling of steam methane reforming,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 18, pp. 8662–8673, May 2018, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.03.183.
- [191] A. I. Altantzis, N. C. Kallistridis, G. Stavropoulos, and A. Zabaniotou, “Apparent Pyrolysis Kinetics and Index-Based Assessment of Pretreated Peach Seeds,” *Process. 2021, Vol. 9, Page 905*, vol. 9, no. 6, p. 905, May 2021, doi: 10.3390/PR9060905.
- [192] N. Atashi, M. H. Peyrovi, and N. Parsafard, “Preparation, characterization and catalytic performance of Pt supported on porous carbonaceous materials in the oxidation of toluene as a volatile organic compound:,” <https://doi.org/10.1177/1468678319887931>, vol. 45, pp. 1–12, Nov. 2019, doi: 10.1177/1468678319887931.
- [193] M. A. Oehlschlaeger, D. F. Davidson, and R. K. Hanson, “Thermal decomposition of toluene: Overall rate and branching ratio,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, no. 1, pp. 211–219, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.PROCI.2006.07.002.
- [194] “Base de données de la cinétique chimique du NIST.” <https://kinetics.nist.gov/kinetics/> (accessed Sep. 19, 2022).

- [195] “POROSITÉ (Coefficients de résistances visqueuses et inertielles, modèle de loi de puissance et effet de la prothèse sur le sang) - MR CFD.” <https://www.mr-cfd.com/porosity-viscous-and-inertial-resistances-coefficients-power-law-model-and-prosthesis-effect-on-blood>.
- [196] S.Mani, JR.Kastner, A.Juneja , ” Catalytic decomposition of toluene using a biomass derived catalyst”.2013, *Fuel Process Technol* 114:118–125. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2013.03.015>.
- [197] A. Juneja, S. Mani, and J. Kastner, “Catalytic cracking of tar using biochar as a catalyst,” *Am. Soc. Agric. Biol. Eng. Annu. Int. Meet. 2010, ASABE 2010*, vol. 7, pp. 5666–5678, 2010, doi: 10.13031/2013.30003.
- [198] M. L. Boroson, J. B. Howard, J. P. Longwell, and W. A. Peters, “Heterogeneous Cracking of Wood Pyrolysis Tars over Fresh Wood Char Surfaces,” *Energy and Fuels*, vol. 3, no. 6, pp. 735–740, 1989, doi:10.1021/EF00018A014/ASSET/EF00018A014.FP.PNG_V03.
- [199] J. R. Kastner, S. Mani, and A. Juneja, “Catalytic decomposition of tar using iron supported biochar,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 130, no. C, pp. 31–37, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.FUPROC.2014.09.038.
- [200] G. Yu, D. Chen, U. Arena, Z. Huang, and X. Dai, “Reforming sewage sludge pyrolysis volatile with Fe-embedded char: Minimization of liquid product yield,” *Waste Manag.*, vol. 73, pp. 464–475, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.WASMAN.2017.08.004.
- [201] U. Birk *et al.*, “The Design, Construction and Operation of a 75 kW Two-Stage Gasifier,” *ECOS*, vol. 2, pp. 1081–1088, 2003.
- [202] Y. Chen, Y. H. Luo, W. G. Wu, and Y. Su, “Experimental Investigation on Tar Formation and Destruction in a Lab-Scale Two-Stage Reactor,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 9, pp. 4659–4667, Nov. 2009, doi: 10.1021/EF900623N.
- [203] L. C. Buelens, V. V. Galvita, H. Poelman, C. Detavernier, and G. B. Marin, “Super-dry reforming of methane intensifies CO₂ utilization via le Chatelier’s principle,” *Science (80-.)*, vol. 354, no. 6311, pp. 449–452, Oct. 2016, doi: 10.1126/SCIENCE.AAH7161/SUPPL_FILE/BUELENS-SM.PDF.
- [204] P. Dasmeh, D. J. Searles, D. Ajloo, D. J. Evans, and S. R. Williams, “On violations of

- Le Chatelier's principle for a temperature change in small systems observed for short times," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 21, p. 214503, Dec. 2009, doi: 10.1063/1.3261849.
- [205] E. Nationale, S. Des, I. Chimiques, L. Des, S. Du, and G. Chimique, "1' Institut National Polytechnique de Lorraine Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux," Missouri State University, 2006.
- [206] "CHARBON ACTIF DE BOIS THERMO-COMPRESSE ET AUTRES PRECURSEURS LIGNOCELLULOSIQUES | Khézami | BioRessources." https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_02_2_193_209_Khezami_OC_ActivatedCarbon_Thermocompressed.
- [207] W. J. Liu, H. Jiang, and H. Q. Yu, "Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 22, pp. 12251–12285, Nov. 2015, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.5B00195/ASSET/IMAGES/ACS.CHEMREV.5B00195.SOCIAL.JPEG_V03.
- [208] C. Liu, H. Wang, A. M. Karim, J. Sun, and Y. Wang, "Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7594–7623, Oct. 2014, doi: 10.1039/C3CS60414D.
- [209] S. Uçar, M. Erdem, T. Tay, and S. Karagöz, "Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 21, pp. 8890–8896, Aug. 2009, doi: 10.1016/J.APSUSC.2009.06.080.
- [210] L. Sun *et al.*, "From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 21, pp. 6462–6470, May 2013, doi: 10.1039/C3TA10897J.
- [211] K. Sun, Q. Huang, Y. Chi, and J. Yan, "Effect of ZnCl₂-activated biochar on catalytic pyrolysis of mixed waste plastics for producing aromatic-enriched oil," *Waste Manag.*, vol. 81, pp. 128–137, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.WASMAN.2018.09.054.
- [212] X. Cao, S. Sun, and R. Sun, "Application of biochar-based catalysts in biomass upgrading: a review," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 77, pp. 48793–48805, Oct. 2017, doi: 10.1039/C7RA09307A.

- [213] Z. Wan *et al.*, “A sustainable biochar catalyst synergized with copper heteroatoms and CO₂ for singlet oxygenation and electron transfer routes,” *Green Chem.*, vol. 21, no. 17, pp. 4800–4814, Aug. 2019, doi: 10.1039/C9GC01843C.
- [214] X. fei Tan *et al.*, “Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage,” *Bioresour. Technol.*, vol. 227, pp. 359–372, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2016.12.083.
- [215] M. J. Kim, S. W. Choi, H. Kim, S. Mun, and K. B. Lee, “Simple synthesis of spent coffee ground-based microporous carbons using K₂CO₃ as an activation agent and their application to CO₂ capture,” *Chem. Eng. J.*, vol. 397, p. 125404, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.CEJ.2020.125404.
- [216] A. Adan-Mas, L. Alcaraz, P. Arévalo-Cid, F. A. López-Gómez, and F. Montemor, “Coffee-derived activated carbon from second biowaste for supercapacitor applications,” *Waste Manag.*, vol. 120, pp. 280–289, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.WASMAN.2020.11.043.
- [217] P. S. Murthy and M. Madhava Naidu, “Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 66, pp. 45–58, Sep. 2012, doi: 10.1016/J.RESCONREC.2012.06.005.
- [218] J. Zhou, A. Luo, and Y. Zhao, “Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam,” <https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1460282>, vol. 68, no. 12, pp. 1269–1277, Dec. 2018, doi: 10.1080/10962247.2018.1460282.
- [219] K. Kikuchi, R. Yamashita, S. Sakuragawa, T. Saeki, K. Oikawa, and T. Kume, “Pore structure and chemical composition of activated carbon derived from composted spent coffee grounds,” *TANSO*, vol. 2017, no. 278, pp. 118–122, Jun. 2017, doi: 10.7209/TANSO.2017.118.
- [220] N. L. Panwar and A. Pawar, “Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: a review,” *Biomass Convers. Biorefinery 2020 123*, vol. 12, no. 3, pp. 925–947, Jul. 2020, doi: 10.1007/S13399-020-00870-3.
- [221] M. G. Plaza, A. S. González, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, “Valorisation of spent coffee grounds as CO₂ adsorbents for postcombustion capture applications,” *Appl.*

- Energy*, vol. 99, pp. 272–279, Nov. 2012, doi: 10.1016/J.APENERGY.2012.05.028.
- [222] R. Azargohar and A. K. Dalai, “Production of activated carbon from Luscar char: Experimental and modeling studies,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 85, no. 3, pp. 219–225, Nov. 2005, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2005.06.018.
- [223] Douglas C. Montgomery, “Design and Analysis of Experiments”, 2017.
- [224] I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, and B. H. Hameed, “Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology,” *Chem. Eng. J.*, vol. 137, no. 3, pp. 462–470, Apr. 2008, doi: 10.1016/J.CEJ.2007.04.031.
- [225] Y. Sudaryanto, S. B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso, and S. Ismadji, “High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation,” *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 5, pp. 734–739, Mar. 2006, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2005.04.029.
- [226] G. G. Stavropoulos and A. A. Zabaniotou, “Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 79–85, Jul. 2005, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2005.03.009.
- [227] N. F. Zainudin, K. T. Lee, A. H. Kamaruddin, S. Bhatia, and A. R. Mohamed, “Study of adsorbent prepared from oil palm ash (OPA) for flue gas desulfurization,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 45, no. 1, pp. 50–60, Sep. 2005, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2005.02.008.
- [228] M. Almáši *et al.*, “In vivo study of light-driven naproxen release from gated mesoporous silica drug delivery system,” *Sci. Reports 2021 111*, vol. 11, no. 1, pp. 1–12, Oct. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-99678-y.

Titre : Valorisation énergétique de la biomasse par gazéification : Conversion du goudron par des biochars issus de résidu de biomasse en lit fixe

Mots clés : Conversion des goudrons, Biochars, Lit fixe, CFD, Activation physique

Résumé : Les procédés thermochimiques sont considérés comme des moyens prometteurs pour la valorisation des déchets, toutefois les produits générés contiennent des goudrons, freins à leurs développements. L'objectif de ce travail est de purifier les gaz issus de la gazéification, en convertissant ces goudrons en molécules plus légères afin d'éviter l'encrassement des équipements. Le but de ce travail est d'étudier le traitement (par adsorption et craquage) à hautes températures des goudrons issus des procédés thermochimiques en utilisant des chars économiques produits à partir de déchets de biomasse. Pour cela, la conversion thermo-catalytique d'un goudron modèle (toluène), représentatif des goudrons générés par les procédés thermochimiques, est étudiée dans un lit fixe de substrats, à des températures variant entre 500 et 800 °C et avec deux temps de séjour (0,6 et 1,2 s).

Les substrats sont constitués de deux biochars produits à partir de marc de café et de noyaux de datte et comparés à deux autres médias (billes d'acier inoxydable et charbon actif commercial). Une approche numérique par CFD a été développée afin d'appréhender les phénomènes de conversion internes au lit de média et d'identifier les configurations permettant d'obtenir une conversion complète du toluène. La modélisation permet également de tester des configurations non évaluées expérimentalement. Enfin, une tentative d'activation physique a été réalisée avec le biochar de marc de café via un plan d'expérience dans le but d'optimiser les paramètres d'activation et d'identifier l'interdépendance des paramètres du procédé d'activation.

Title: Energy valorization of biomass by gasification: Conversion of tar by biochars from biomass residue in a fixed bed

Keywords: Tars conversion, Biochars, Fixed bed, CFD, Physical activation

Abstract: Thermochemical processes are considered to be promising means for the valorization of waste, however the products generated contain tars, which hinder their development. The objective of this work is to purify the gases produced by gasification, by converting these tars into lighter molecules in order to avoid fouling of the equipment. The aim of this work is to study the treatment (by adsorption and cracking) at high temperatures of tars from thermochemical processes using economical tanks produced from biomass waste. To this end, the thermo-catalytic conversion of a model tar (toluene), representative of the tars generated by thermochemical processes, is studied in a fixed bed of substrates, at temperatures varying between 500 and 800 °C and with two residence times (0,6 and 1,2 s).

The substrates are made up of two biochars produced from coffee grounds and date pits and compared to two other media (stainless steel beads and commercial activated carbon). A numerical CFD approach was developed to understand the internal conversion phenomena of the media bed and to identify the configurations that would achieve complete toluene conversion. The modelling also allows to test configurations not experimentally evaluated. Finally, an attempt at physical activation was made with coffee grounds biochar via a design of experiment in order to optimize the activation parameters and to identify the interdependence of the activation process parameters.