



**HAL**  
open science

# Intensification des transferts thermiques et massiques dans les procédés de production, de conversion et de gestion de l'énergie en valorisant les déchets en combustibles

Emna Berrich

► **To cite this version:**

Emna Berrich. Intensification des transferts thermiques et massiques dans les procédés de production, de conversion et de gestion de l'énergie en valorisant les déchets en combustibles. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Polytechnique Hauts-de-France, 2024. tel-04560330

**HAL Id: tel-04560330**

**<https://uphf.hal.science/tel-04560330v1>**

Submitted on 26 Apr 2024

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

**HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**  
**de**  
**L'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE**

Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'École Doctorale est accréditée :  
**Mécanique & Energétique**

**Présentée et soutenue par Emna BERRICH**

Maître de conférences à l'Université de Nantes, Faculté des Sciences et des Techniques  
Laboratoire GEPEA (UMR CNRS 6144) - Institut Mines-Télécom Atlantique, Nantes  
Docteur de l'Université de Nantes, Mention Génie des Procédés  
Chercheuse associée - LAMIH UMR CNRS 8201, UPHF/INSA, Valenciennes  
Master 2 Recherche en Génie des Procédés, GEPEA UMR CNRS 6144, Université de Nantes  
Mastère en Génie Chimique - Procédés à l'ENIG - Université de Gabès - Tunisie  
Ingénieure en Génie Chimique - Procédés (ENIG, Gabès, Tunisie, 2006)

**Le 15/04/2024, à Valenciennes**

**Unité de recherche :**

Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles et Humaines  
(LAMIH - UMR CNRS 8201)

**Intensification des transferts thermiques et massiques dans les procédés de production, de conversion et de gestion de l'énergie en valorisant les déchets en combustibles**

**JURY**

**Président du jury**

LEGRAND Jack, Professeur, GEPEA (UMR CNRS 6144), Université de Nantes

**Rapporteurs**

- LE PIERRES Nolwenn, Professeure, Directrice adjointe du LOCIE (UMR CNRS 5271), Univ. SMB, Chambéry
- SAKOUT Anas, Professeur, LaSIE (UMR CNRS 7356), La Rochelle
- QUEIROS-CONDE Diogo, Professeur, Laboratoire LEME (EA 4416), Université de Paris-Nanterre

**Examineurs**

- BATAILLE Françoise, Professeure, Directrice de PROMES (CNRS UPR 8521), Perpignan
- HARMAND Souad, Professeure, LAMIH (UMR CNRS 8201), UPHF, Valenciennes
- KEIRSBULCK Laurent, Professeur, LAMIH (UMR CNRS 8201), UPHF, Valenciennes
- DUBAR Mirentxu, Professeure, LAMIH (UMR CNRS 8201), UPHF, Valenciennes
- ALOUI Fethi, Professeur, LAMIH (UMR CNRS 8201), INSA Hauts-de-France, UPHF, Valenciennes
- ROMDHANE Mehrez, Professeur, ENIG, Université de Gabès, Tunisie

**Référent de recherche**

ALOUI Fethi, Professeur, LAMIH (UMR CNRS 8201), INSA Hauts-de-France, UPHF, Valenciennes



## *Dédicaces*

**Aux âmes de mes chers parents, ma chère mère Nejia et mon cher père Ibrahim**

Chers parents, votre amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Vous m'avez toujours soutenu et encouragé tout le long de mes années d'études. Je vous dédie le fruit de mes travaux en témoignage de mon amour, de ma profonde gratitude, de mon immense nostalgie et de mes chagrins éternels. Paix à vos âmes !

**À ma chère sœur Amani, mon cher frère Mohamed,  
mon cher frère Mahmoud et sa famille  
à mes chers neveux Ibrahim, Yasmine et Nadine**

Je vous remercie chère sœur et chers frères pour notre union, notre solidarité et pour notre belle ambiance familiale bien animée par les enfants. Je suis très fière de vous. Je vous souhaite de la santé, du bonheur et de la réussite dans vos vies personnelles et professionnelles. Je vous dédie ce travail en témoignage de ma profonde gratitude.

**À mon cher père spirituel Mokhtar et ma chère tante Mannoubeya**

Je vous remercie pour l'amour et la gentillesse avec lesquels vous me comblez depuis ma naissance. Je vous dédie mon travail d'HDR en témoignage de mon respect et de mes sentiments d'amour profond et de reconnaissance à vos égards, je vous aime !

**À mon cher mari Noureddine**

Cher mari Nouri, je te remercie du fond du cœur pour ton amour sincère, ta tendresse, ta grande attention, ta bienveillance et ton soutien inestimable et inconditionnel, pour notre union et notre complicité. Ta présence au quotidien à mes côtés et tes encouragements sont les piliers fondateurs de ma réussite et de mon bonheur. Tu es mon premier soutien, mon confident, ma force et mon âme protectrice. Je te promets une vie harmonieuse, sereine et épanouissante. Je te dédie le fruit de mes travaux, témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

**À mes beaux-parents, mon cher père Rachid et ma chère mère Fadhila**

Je vous remercie énormément d'avoir relativement comblé le manque que mes chers parents, paix à leurs âmes, ont profondément laissé, je vous aime !

Un grand merci à tous mes cousins, mes cousines, mes oncles, mes tantes et leurs familles et à mes chers amis *Rihab, Mohamed et leurs filles Cyrine et Nermine, Thérèse, Dominique, Inès, Radhia, Kamilia, Fouzia, Naama, Maimouna, Haïfa, Emna, Emna, Diana, Karmen... !*



## ***Remerciements***

Ce travail d'Habilitation à Diriger des Recherches (HDR) est le fruit d'une collaboration profonde entre le laboratoire GEPEA (UMR CNRS 6144), Institut Mines-Telecom (IMT) Atlantique, Nantes Université, Nantes et le laboratoire LAMIH (UMR CNRS 8201), Université Polytechnique Haut-de-France (UPHF) / INSA Hauts-de-France, Valenciennes. Je tiens donc tout d'abord à remercier Monsieur ***Fethi ALOUI***, chercheur au LAMIH (UMR CNRS 8201), et Professeur à l'INSA Hauts-de-France (UPHF), Valenciennes et mon **Directeur de Thèse de Doctorat** à Nantes Université (laboratoire GEPEA - UMR CNRS 6144) pour ses directives scientifiques pertinentes en tant que référent de recherche de ce travail d'HDR.

J'exprime ma profonde gratitude tout particulièrement envers Monsieur ***Jack LEGRAND***, Professeur émérite à Nantes Université, ancien Directeur du laboratoire GEPEA et mon **co-directeur de Thèse de Doctorat**, pour son aide et ses conseils scientifiques précieux.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur ***Mehrez ROMDHANE***, Professeur et vice-Président de l'Université de Gabès en Tunisie, pour la collaboration internationale solide établie, ainsi qu'à tous les partenaires des projets déjà élaborés.

Je remercie spécialement Monsieur ***Jeremy PRUVOST***, Professeur à Nantes Université et Directeur du laboratoire GEPEA (UMR CNRS 6144), Monsieur ***Yves ANDRES***, Professeur à l'IMT Atlantique et chef du Département Systèmes Energétiques et Environnement (DSEE) et à Monsieur ***Olivier RAVEL***, Chef du Département de Physique à l'UFR Sciences et Techniques à Nantes Université.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux rapporteurs de mon travail d'HDR, Madame ***Nolwen LE PIERRES***, Professeure à l'Université Savoie Mont Blanc et Directrice adjointe du LOCIE (UMR CNRS 5271) à Chambéry, Monsieur ***Anas SAKOUT***, Professeur à l'Université de La Rochelle et chercheur au LaSIE (UMR CNRS 7356) et Monsieur ***Diogo QUEIROS-CONDE***, Professeur à l'Université de Paris-Nanterre et chercheur au LEME (EA 4416) qui m'ont honorée par l'acceptation de rapporter mes travaux de recherche. Je remercie vivement les Professeurs : ***Jack LEGRAND***, ***Françoise BATAILLE*** (Directrice du laboratoire PROMES (CNRS UPR 8521) et Conseillère scientifique au HCERES 62<sup>ème</sup> sections), ***Souad HARMAND*** (1<sup>ère</sup> Vice-Présidente au CA de l'UPHF), ***Laurent KEIRSBULCK*** (Directeur du Département de Mécanique au LAMIH), ***Mirentxu DUBAR*** (Directrice adjointe de l'INSA Hauts-de-France) et ***Mehrez ROMDHANE***, d'avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et d'assister à ma soutenance d'HDR. Je les remercie tous pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et l'analyse de mon rapport d'HDR.

Mes remerciements s'étendent à tous mes chers enseignants et mes chers Professeurs dans les différentes écoles, Lycées et Universités, et plus spécifiquement à l'équipe technique et à tous les personnels du Département Systèmes Energétiques et Environnement (DSEE) à l'IMT Atlantique et du Département de Physique à Nantes Université. Leurs professionnalismes, leurs disponibilités et leurs assistances aux doctorants et aux stagiaires encadrés m'a permis d'assurer les co-encadrements des travaux de recherche dans les conditions les plus optimales.

C'était un grand plaisir d'assurer les co-encadrements des travaux de thèses des doctorants *Lamia GAIED, Hiba REJEB, Mansoura SALHI, Ilham SOLTANI, Hicham DAHMAN, Ahmed BOURAFI, Insaf MARZOUGUI* et *Zakarya SOLAANI*. Je souhaite donc les remercier pour les différents échanges scientifiques et humains.

Enfin, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de mes travaux de recherche dans les meilleures conditions professionnelles. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde considération.

---

## Tables des matières

---

<b>I- Curriculum Vitae</b> .....	1
<b>II- Partie 1 : Rappel sur mes activités de recherche entre 2007-2008 (M2R) et 2008-2011 (Thèse de doctorat)</b> .....	21
1. Introduction.....	21
2. Master 2 de recherche en Génie Chimique – Procédés 2007-2008: « Modélisation thermodynamique d'un cycle de réfrigération par absorption solaire : irréversibilités et performances ».....	22
3. Master 2 de recherche en Génie des Procédés 2007-2008: « Étude expérimentale des écoulements turbulents de liquides à travers des singularités ».....	28
4. Thèse de doctorat 2008/2009-2010/2011: « Analyse expérimentale des interactions écoulement-paroi par PIV et polarographie en utilisant des sondes multi-segmentées : application à un rhéomètre plan-plan et un système de Couette-Taylor ».....	39
5. Conclusion.....	55
6. Références bibliographiques.....	56
<b>III- Partie 2 : Problématique</b> .....	59
<b>IV- Partie 3 : Écoulements et Intensification des transferts thermiques et massiques</b> .....	67
Introduction générale.....	67
<b>Chapitre 1 : Axe « Écoulements et intensification des transferts de masse » : Étude expérimentale et numérique des écoulements : application aux écoulements type rotor-stator (système de Couette-Taylor) sans et avec un écoulement axial</b>	
1- Introduction.....	70
2- Description des installations et mise en équations.....	70
3- Techniques de mesures : Vélocimétrie par Images de Particules PIV et polarographie.....	71
3.1. Technique laser Vélocimétrie par Images de Particules PIV.....	71
3.2. La polarographie.....	71
3.3. Synchronisation PIV – polarographie.....	72
4- Étude numérique des écoulements de Couette-Taylor.....	72
5- Étude expérimentale des écoulements de Couette-Taylor pour une paroi lisse par PIV et polarographie.....	78
5.1. Étude qualitative de visualisation par Kalliroscope.....	78
5.2. Étude quantitative par PIV : profils de vitesse et vorticité.....	78
5.3. Étude quantitative des interactions vortex-paroi par la méthode électrochimique : Transferts de masse et gradient pariétal de vitesse.....	80
6- Étude des écoulements de Couette-Taylor pour une paroi rugueuse par PIV et polarographie.....	82
6.1. Étude qualitative de visualisation par Kalliroscope.....	82
6.2. Étude quantitative par PIV : profils de vitesse et vorticité.....	84
6.3. Étude quantitative des interactions vortex-paroi par la méthode électrochimique : Transferts de masse et gradient pariétal de vitesse.....	84
7- Conclusion.....	86
8- Références bibliographiques.....	86
<b>Chapitre 2 : Axe « Intensification des transferts » : applications aux procédés énergétiques de valorisation des résidus pour produire des biocarburants/biogaz/biochars/hydrochars</b>	
1- Introduction.....	89
2- Modélisation numérique de prédiction des comportements thermiques des résidus.....	89
3- Optimisations énergétiques des procédés énergétiques de valorisation des résidus (Biomasses et polymères).....	98
3.1. Exemples de valorisation des déchets de grignons d'olives sans et avec imprégnation avec de la margine, sans et avec additifs.....	98



3.2. Exemples de valorisation des déchets de coques d'amandes sans et avec de la margine.....	101
3.3. Exemples de valorisation des déchets de palmiers dattiers sans et avec additifs sans et avec additifs par pyrolyse et carbonisation hydrothermale.....	102
3.4. Exemples de valorisation des déchets de pneus usés sans et avec additifs par pyrolyse.....	104
3.5. Exemples de valorisation des déchets thermoplastiques : Polypropylène, Polyéthylène haute densité, Polyéthylène basse densité sans et avec additifs par pyrolyse.....	105
4- Analyses de caractérisation physico-chimiques des résidus de polymères et de biomasses.....	106
5- Analyse thermogravimétrique des résidus de polymères et de biomasses.....	110
6- Description des installations de production de carburants/biogaz/biochars.....	123
7- Etude de l'effet des paramètres opératoires sur les procédés de production des carburants.....	125
7.1. Étude de l'effet de la vitesse de chauffe sur les procédés de production des carburants / biogaz / chars.....	125
7.2. Étude de l'effet du débit d'azote sur les procédés de production des carburants/biogaz/chars.....	138
7.3. Étude de l'effet de la nature et de la quantité d'additifs sur les procédés de production des carburants/biogaz/chars.....	144
7.4. Étude de l'effet d'ajout des additifs sur la production des carburants/biogaz/chars à partir de la valorisation énergétique des résidus.....	145
7.5. Étude de l'effet de mélange de biomasses sur la production des carburants/biogaz/chars.....	160
7.6. Étude de l'effet de mélange de biomasses/déchets thermoplastiques sur la production des carburants/biogaz/chars par pyrolyse.....	163
8- Conclusions.....	168
9- Références bibliographiques.....	170

**Chapitre 3 : Étude des moteurs à combustion interne MCI fonctionnant avec des carburants « deuxième génération »**

1- Introduction.....	174
2- Étude de l'effet des biocarburants « deuxième génération » sur le rendement du moteur MCI.....	174
3- Étude de l'effet des biocarburants « deuxième génération » sur la consommation spécifique du MCI.....	179
4- Étude de l'effet des biocarburants « deuxième génération » sur les émissions des gaz d'échappement.....	181
5- Étude de l'effet des biocarburants « deuxième génération » sur les suies.....	191
6- Conclusions.....	194
7- Références bibliographiques.....	197

**Partie 4 : Projet de recherche.....199**

1- Introduction.....	199
2- Axe « <i>Écoulements et instabilités dynamiques</i> ».....	201
2.1. Introduction.....	201
2.2. À court terme : Mise en place d'une unité de micro-cogénération et étude expérimentale et numérique par CFD de son efficacité.....	201
2.3. À moyen terme : Modélisation et validation expérimentale de la combustion : compréhension, maîtrise et contrôle de la combustion et de la postcombustion.....	202
2.4. À long terme : Étude expérimentale et numérique des caractéristiques et développement de la combustion des moteurs à injection d'hydrogène : optimisation de l'injection du combustible pilote.....	203
3- Axe « <i>Intensification des transferts</i> ».....	203
3.1. À court terme : Une meilleure maîtrise des procédés de valorisation énergétique de mélange de déchets, à l'échelle du laboratoire, pour produire des carburants « deuxième génération ».....	204

3.2. À moyen terme :	205
3.2.1. Production et stockage de l'hydrogène : vecteur d'énergie, le combustible du futur.....	206
3.2.2. Étude de l'efficacité des procédés de séparation d'un mélange gazeux issus de la pyrolyse.....	206
3.3. À long terme :	206
3.3.1. Valorisation énergétique de mélange de déchets en système ouvert, à l'échelle industrielle, pour produire des carburants « deuxième génération » et « troisième génération ».....	207
3.3.2. Optimisation de la conception d'un procédé énergétique de production de biocarburant en exploitant l'énergie fatale des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne : Énergie (production/récupération).....	207

<b>V- Conclusion générale.....</b>	<b>209</b>
------------------------------------	------------

<b>VI- Annexes.....</b>	<b>213</b>
-------------------------	------------

- **Annexe 1** : Quelques extraits de ma production scientifique sur les écoulements dans des singularités et des systèmes type rotor-stator
- **Annexe 2** : Quelques extraits de ma production scientifique sur la modélisation thermodynamique des procédés énergétiques
- **Annexe 3** : Quelques extraits de ma production scientifique sur la valorisation énergétique des procédés de production de carburants/biogaz/chars

## II. Activités d'enseignement et de recherche exercées

### Activités d'enseignement exercées depuis 2008

#### Charge pédagogique :

Depuis 2012/2013 à 2022/2023 : Maître de Conférences MCF à l'Université de Nantes : **Total éq.TD : entre 200 et 250h par an**

Responsabilités	Matière	CM	TD	TP
H. Ref. A3-Resp Struc Mis Pédago – 913	Resp. équipe pédag. ou gros équip. pédag.	0	16	0
LP EC: PERFORMANCE ENERGETIQUE GE depuis 2016/2017	Suivi alternants PEGC	0	21	0
	Projet tuteuré	0	5	0
Déclaration enseig. à distance (EAD)	Bilan EAD M2 S&T	0	3	0
<b>Master - UFR Sciences</b>	<b>Matière</b>	<b>CM</b>	<b>TD</b>	<b>TP</b>
M2 Physique Spé: ENR	Thermique-énergétique	9	6	0
	Energétique avancé	9	7	0
M2 MITI	Efficacité Energétique et Optimisation des systèmes énergétiques	0	17	0
M1 MECA	Dynamique des fluides	0	0	12
<b>Licence UFR Sciences</b>	<b>Matière</b>	<b>CM</b>	<b>TD</b>	<b>TP</b>
L3 Pro L3 PEGC: Performance Énergétique et Génie Climatique	Production d'énergie renouvelable	0	6	0
	Pilotage fluides, diagnostic et audit	0	16	0
	Régulation, GTB, exploitation	0	0	6
	Politiques publiques, simulations économiques	0	8	0
L1 MIPC Maths, Physique, Mécanique	Thermodynamique classique	0	40	0
L1 Biologie Géologie Chimie L1 BGC	Mathématiques et Physique appliquée	0	18	0
L2 Phys: Phys. Méca/ mineure Phys Méca	Thermodynamique 2 : Systèmes ouverts et changement de phase	0	12	0
L3 Physique parcours Mécanique	Mécanique des fluides	0	0	12
	Energétique	14	14	0
L3 Phys: Physique	Thermodynamique	0	0	36

- **2011/2012** : Attachée Temporaire à l'Enseignement et à la **Recherche A.T.E.R.** (à temps complet) à l'Université de Nantes (Mécanique des fluides, thermodynamique et Transfert thermique-énergétique) : **Total éq.TD : 192 h**
- **2010/2011** (Mécanique des fluides, thermodynamique et Transfert thermique-énergétique): **3<sup>ème</sup> année de Monitorat** à l'Université de Nantes, Allocataire de Recherche M.R. : **Total éq.TD : 64,83 h**
- **2009/2010** (Mécanique des fluides, thermodynamique et Transfert thermique-énergétique): **2<sup>ème</sup> année de Monitorat** à l'Université de Nantes, Allocataire de Recherche M.R. : **Total éq.TD : 58,08 h**
- **2008/2007** (Mécanique des fluides, thermodynamique et Transfert thermique-énergétique): **1<sup>ème</sup> année de Monitorat** à l'Université de Nantes, Allocataire de Recherche M.R. : **Total éq.TD : 49,33 h**

## Activités de recherche exercées

### 1. Encadrement doctoral et scientifique :

Nom du doctorant	Nombre	Type de financement	Date de soutenance	Partenaire	Nombre de publications associées
<b>Thèse nationale en co-encadrement</b>	1	Contrat Doctoral (Ministère) géré par l'Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF)	Soutenue le 09/07/2020 (7 mois de congés maladie de la doctorante)	Université Polytechnique Hauts-de-France, Valenciennes (LAMIH UMR CNRS 8201)	6 et 1 soumis
<b>Thèses binationales, en cotutelle</b>	3	Projet PHC Maghreb 2019 – 2022  Projet PHC Utique 2022-2024 l'Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF)-Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir, ENIM (Tunisie)	1 prévue le 19 décembre 2023  2 prévues en 2024 et en 2025	Université de Béni MELAL, (Maroc)  Université Polytechnique Hauts-de-France, Valenciennes (LAMIH UMR CNRS 8201) Et Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir, ENIM (Tunisie)	4 et 1 soumis
<b>Thèses binationales en co-encadrement</b>	4	3 bourses ministérielles d'alternances  et 1 projet PHC Maghreb 2019 – 2022	1 soutenue le 30/03/2021 (14 mois de congés maladie et maternité de la doctorante)  2 prévues le 20 décembre 2023  1 prévue le 11 mars 2024	École Nationale d'Ingénieurs de Gabes ENIG (Tunisie)  Université Bechar, (Algérie)	14 et 2 soumis

#### ✓ Encadrement de thèses de doctorat :

8 thèses en co-encadrements dont 2 soutenues en 2020 et 2021 (décalée suite au congé de maternité de la doctorante et au Covid19), 4 prévues en 2023 et 2 prévues en 2024.

Nom du doctorant	Taux encadrement	Type de financement	Date début thèse	Date de soutenance	Partenaire	Nombre de publications associées
GAIED Lamia	25%	Contrat Doctoral (Ministère) géré par l'Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF)	01/10/2016	Soutenue le 09/07/2020 (interruption 7 mois de congés maladie)	Prof. F. ALOUI (75%)	6 + 1 soumis
REJEB Hiba	40%	Bourse ministérielle d'alternance - École Nationale d'Ingénieurs de Gabes ENIG (Tunisie)	14/02/2016	Soutenue le 30/03/2021 (Covid19, 14 mois de maladie et de congés maternité)	Prof. M.H. CHAHBANI (60%)	6 + 1 soumis
SALHI Mansoura	45%	Bourse ministérielle d'alternance -	14/02/2019	Prévue le 20 mars 2023 (Covid19)	Prof. M. Romdhane (55%)	7

		École Nationale d'Ingénieurs de Gabes ENIG				
SOLTANI Ilham	45%	Bourse ministérielle d'alternance - École Nationale d'Ingénieurs de Gabes ENIG	14/02/2019	Prévüe le 20 mars 2023 (Covid19)	Prof. M. Romdhane (55%)	5
DAHMAN Hicham	60%	Bourse PHC Maghreb Université de Beni MELAL, Maroc	16/09/2020	Prévüe le 19 décembre 2023 (Covid19)	Prof. A. ABOULKAS (100%) Khaled LOUBAR (40%)	4 + 1 soumis
BOURAFIA Ahmed	60%	Bourse PHC Maghreb Université de Bechar, (Algérie)	16/09/2020	Prévüe le 11 mars 2023 (Covid19)	Prof. M. BELHECHIMI (100%) Khaled LOUBAR (40%)	2
SOLAANI Zakarya	40%	Projet PHC Utique géré par l'Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF)	01/06/2023	Prévüe en 2026	Ramla GEITH (60%) Houda HACHEM (40%) Prof. F. ALOUI (60%)	*
MARZOU-GUI Insaf	40%	Projet PHC Utique géré par l'Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF)	01/01/2023	Prévüe en 2025	Ramla GEITH (60%) Houda HACHEM (60%) Prof. F. ALOUI (60%)	*

**Thèse 1** : Lamia GAIED – Sujet : « Influence de la rugosité de surfaces de parois sur les instabilités hydrodynamiques d'un écoulement de Couette-Taylor et de Couette-Taylor-Poiseuille ».

Thèse de Doctorat à l'Université Polytechnique Hauts-de-France, Valenciennes (LAMIH). Début de la 1<sup>ère</sup> inscription le 1<sup>er</sup> Octobre 2016 et soutenance le 09 Juillet 2020 par Mme. Lamia GAIED (interruption de la thèse 7 mois suite à la maladie de la doctorante).

**Jury** : Maxence BIGERELLE (Président), Prof. Lounes TADRIST (Rapporteur), Prof. Patrick PERRE (Rapporteur), DR(CNRS). Lingai LUO (Examinatrice), Prof. Serguei MARTEMIANIOV (Examineur), Prof. Souad HARMAND (Examinatrice), Dr. Emna BERRICH (Co-encadrante), Prof. Fethi ALOUI (Directeur) et M. Daniel PIERRAT (Invité).

**Thèse 2** : Hiba REJEB – Sujet : « Valorisation énergétique des pneus usés en utilisant des catalyseurs spécifiques pour la production de gaz/carburant »

Thèse de Doctorat en co-encadrement IMT Atlantique campus de Nantes – Ecole Nationale d'ingénieurs de Gabes ENIG (Tunisie) : soutenance le 30 mars 2021 (interruption de la thèse 14 mois suite à la maladie, le congé maternité de la doctorante et le Covid19).

**Jury** : Prof. Mehrez ROMDHAN (Président), Prof. Bechir CHAOUACHI (Rapporteur), Prof. Hatem KSIBI (Rapporteur), Prof. Fethi ALOUI (Examineur), Dr. Emna BERRICH (Co-encadrante), Prof. Mohamed Hachemi CHAHBANI (Directeur).

**Thèse 3** : Mansoura SALHI – Sujet : « Contribution à la valorisation énergétique des grignons d'olives sans et avec margines, sans et avec catalyseurs », soutenance prévue le 20 décembre 2023.

**Thèse 4** : Ilham SOLTANI – Sujet : « Contribution à la valorisation énergétique des déchets de palmiers dattiers sans et avec catalyseurs », soutenance prévue le 20 décembre 2023.

**Thèse 5** : Hicham DAHMAN – Sujet : « Co-Valorisation de déchets oléicoles et plastiques : production de biocombustibles et carbones activés », soutenance prévue le 19 décembre 2023.

**Thèse 6** : Ahmed BOURAFI – Sujet : « Préparation et caractérisation des matériaux carbonés issus de noyaux des fruits par voie hydrothermale et application au traitement des eaux », soutenance prévue le 11 mars 2024.

**Thèse 7** : Insaf MARZOUGUI – Sujet : « Valorisation énergétique de la chaleur fatale issue des gaz d'échappement d'un MCI couplé à un moteur Stirling », soutenance prévue en janvier 2025.

**Thèse 8** : Zakarya SOLAANI – Sujet : « Étude d'un MCI alimenté partiellement avec de l'hydrogène vert via la valorisation de ses gaz d'échappement », soutenance prévue en décembre 2025.

✓ **Encadrement de stages de Master** : 7 stages de Master dont 5 dans le cadre de collaborations internationales.

- 2022 : Rana FARHAT - Sujet : « *Étude de la production d'hydrogène par les polymères* », 2022, élève ingénieur inscrite à *l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie INSAT* de Tunis en Tunisie, stage a été effectué du 01 mars 2022 au 31 août 2022, taux d'encadrement (90%).
- 2022 : Amel CHAABANE - Sujet : « *Valorisation énergétiques des déchets margine et pneu usé et étude de comportement mécanique de polyester* », 2022, élève ingénieur inscrite à *l'Ecole Nationale d'ingénieurs de Gafsa ENIGA* en Tunisie, stage a été effectué du 05 septembre 2022 au 04 novembre 2022 à Nantes université, site de l'IUT de Saint-Nazaire, taux d'encadrement (50%), co-encadré par Jamal FAJOUÏ (50%), MCF, HDR, bourse de Master 2 de *l'Université de GAFSA, Tunisie*.
- 2018 : Mansoura SALHI - Sujet : « *Valorisation énergétique des grignons d'olives imprégnés avec de la margine pour la production de gaz/carburant/chars* », élève-ingénieur inscrite à *l'ENIG*, stage effectué du 01 mars au 31 mai 2018, taux d'encadrement (70%), co-encadré par Prof. Mehrez Romdhane (30%), bourse de Master 2 de *l'Université de GABES Tunisie*.
- 2017 : Riadh BALTI - Sujet : « *Étude de la valorisation énergétique et agronomique de biomasses brutes et imprégnées par des margines* », élève ingénieur inscrit à *Ecole Supérieure des Ingénieurs de Medjez El Bab, Département Aménagement et Environnement*, en partenariat avec *le CERTE et Institution de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur Agricoles*, taux d'encadrement (70%), co-encadré par Salah Jellali (30%), stage effectué du 9 avril à 7 mai 2017 à IMT Atlantique, Bourse financée dans le cadre du projet PHC Utique, CERTE, Tunisie. (*Prix du ministre de l'agriculture en Tunisie*).
- 2015 : Asma DHAHAK - Sujet : « *Investigation expérimentale de la pyrolyse des déchets thermoplastique de type Polyéthylène et Polypropylène* », élève ingénieur inscrite à *l'ENIG*, stage effectué du 01 mars au 30 juin 2015, taux d'encadrement (80%), co-encadré par Prof. Abdel Aziz TOUATI (20%), bourse de Master 2 de *l'Université de GABES, Tunisie*.
- 2013 : Noellia CRESPO - Sujet : « *Valorisation énergétique des déchets thermoplastiques pour le fonctionnement d'un moteur DIESEL* », étudiante en M2 Energies Nouvelles et Renouvelables M2 ENR inscrite à *l'Université de Nantes*, stage effectué du 01 février au 31

juillet 2013, taux d'encadrement (80%), co-encadré par prof. Mohand TAZEROUT (20%), bourse de Master 2 de l'École des Mines de Nantes.

- 2013 : Mohamed TEYAH - Sujet : « *Optimisation de la conception d'un procédé énergétique de valorisation d'un déchet pour le fonctionnement d'un moteur DIESEL en utilisant ASPEN+* », étudiant en M2 Energies Nouvelles et Renouvelables M2 ENR inscrite à l'Université de Nantes, stage effectué du 01 février au 31 juillet 2013, taux d'encadrement (80%), co-encadré par prof. Mohand TAZEROUT (20%), bourse de Master 2 de l'École des Mines de Nantes.

## 2. Publications et production scientifique :

Type de publications	Publications RICL parues	Chapitres d'ouvrages (OS)	Publications lors de conférences (indexées avec ISBN et avec DOI)	Publications en conférences indexées avec acte et ISBN	Actes publiés de conférences avec comité de lecture	Total
Nombres de publications	21 + 6 soumises	8	18	7	17	71 publiées + 6 soumises

*Nombre de publications/Communication par an → Total : 77 dont 6 soumis en 2023*

Année															
2023	2022	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	09	08
7+ 6 soumises	9	2	5	7	4	5	3	8	2	3	7	3	2	2	2

### ✓ *Liste des publications RICL soumises, acceptées et parues*

#### ▪ *Liste des publications RICL soumises et en cours de soumission*

1. **Berrich E.**, Jellali S., Chouchene A., Jeguirim M. (2023). Olive mill wastes thermochemical conversion: By products characterization and potential applications, International Journal of Comptes Rendus de Chimie (en cours de soumission).
2. Dahman H., **Berrich E.**, Aboulkas A., Belhechimi M., Jeguirim M. (2023). «Production of bio-fuels from co-pyrolysis of olive residue and HDPE Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization». International Journal of Energy Institute (soumis).
3. Rejeb H., **E. Berrich**, M.S. Chahbani, Aloui F. (2023). Effect of eggshells on scrap tires pyrolysis derived oils and gases, International Journal of Energy management and conversion (en cours de soumission).
4. Bourafa A., **Berrich E.**, Belhechimi M., Aboulkas A., Jellali S., Jeguirim M. (2023), Fabrication and characterization of activated carbons prepared from hydrochar and biochar- A comparative study, International Journal of Applied Pyrolysis (soumis).
5. Gaied L., **Berrich E.**, Pierrat D., Aloui F. (2023). Numerical and experimental study of surface roughness effect on Hydrodynamic instabilities in Couette-Taylor Flow, Journal of Fluids Engineering (en cours de soumission).
6. Bouazizi A., **Berrich E.**, Bekri I., Srasra E., Aloui F. (2023). Caraceterization and application of char produced from municipal aseptic cartons wastes. International Journal of Global Warming (soumis).

• *Liste des publications RICL parues et publiées*

1. Soltani I., **Berrich E.**, M. Romdhane, Aloui F. (2023). Heating rate and ZSM-5 catalyst effects on date palm (*Phoenix dactylifera* L.) stones pyrolysis: Thermogravimetric analysis, production and characterization of syngases and bio-oils, *International Journal of the Energy Institute*, Volume 110, October 2023, 101295, <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101295>.
2. Salhi M., **Berrich E.**, Romdhane M., Aloui F. (2023). Experimental study of Nitrogen Flow rate effect on Olives pomaces wastes using Thermogravimetric analysis, *International Journal of Biomass and Bioenergy*. Volume 175, August 2023, 106815, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106815>
3. Bourafa A., **Berrich E.**, Belhechimi M., Aboulkas A., Jellali S., Jeguirim M. (2023). « Preparation and characterization of hydrochars and CO<sub>2</sub>-activated hydrochars from date and olive stones». *International Journal of Biomass Conversion and Biorefenery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04225-6>
4. Tabal A., Belyazid O., Dahman H., **Berrich E.**, Jeguirim M., El Achaby M., El Harfi K. and Aboulkas A. (2023), Intermediate pyrolysis of *Ficus nitida* wood in a fixed-bed reactor: effect of pyrolysis parameters on bio-oil and bio-char yields and properties, *Comptes rendus de Chimie*, <https://doi.org/10.5802/crchim.253>
5. **Berrich E.**, Salhi M., Romdhane M., Aloui F. (2022). Experimental study of Nitrogen Flow rate effect on Olives pomaces wastes using Thermogravimetric analysis, *International Journal of Global Warming*, June 3, 2022, 143-154 <https://doi.org/10.1504/IJGW.2022.123277>.
6. Rejeb H., **Berrich E.**, Chahbani M. H., Aloui F. (2020). Energetic valorisation of waste tyres by pyrolysis: catalyst effect on tyres derived oil and gases, *International Journal of Global Warming* 20 (3), 187-202. <https://doi.org/10.1504/IJGW.2020.106593>
7. Jeguirim M., Goddard M.L., Tamosiunas A., **Berrich E.**, Azzaz A. A., Praspaliauskas M., Jellali S. (2020). Olive mill wastewater: From a pollutant to green fuels, agricultural water source and bio-fertilizer. *Biofuel production. Renewable Energy*, Elsevier, 149, pp.716, 724, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.079>
8. Rejeb H., **Berrich E.**, Chahbani M. H. (2020). Energetic valorization of used tires by pyrolysis: effect of catalysts on biofuel. *MATEC Web of Conferences*, EDP sciences, 2020, 307, pp.01045. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202030701045>
9. **Berrich E.**, Fellah A., Ben Brahim A., Aloui F., Feidt M. (2016). Hierarchical Decomposition Thermodynamic Approach for the Study of Solar Absorption Refrigerator Performance, *Int. J. Entropy*, Vol.18, pp.82-92. <https://doi.org/10.3390/e18030082>
10. **Berrich E.**, Fellah A., Ben Brahim A., Aloui F., Feidt M., (2016). Thermodynamic Analysis of the Irreversibilities in Solar Absorption Refrigerators, *Int. J. Entropy*, Vol. 18, pp.107-117. <https://doi.org/10.3390/e18040107>
11. **Berrich E.**, Aloui F., Pierrat D., Gros L., Couzinet A., Legrand J. (2016). Turbulent Flows Structures Crossing Conical Diffusers: Angle Effect Analysis Using PIV Technique and POD for Post-Processing, *Journal of Applied Fluid Mechanics*, Vol. 9, Special Issue 1, pp. 155-164, 2016, Selected papers from the 7th International Exergy, Energy and Environment Symposium, IEEE7-2015, Available online at [www.jafmonline.net](http://www.jafmonline.net), ISSN 1735-3645, EISSN 1735-3645.
12. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J., (2015). PIV investigation of Couette-Taylor flows with axial flows, *ASME article*, ISBN: 978-0-7918-5721-2, Vol. 1, pp V001A14A002.
13. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J., (2015). Effect on Wall Shear Rates of Taylor Vortex Instabilities Induced by Progressive Variation of the Inner Cylinder, chapter of eBook (N° 65), Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London © Springer International Publishing, Switzerland ISBN 978-



3-319-16708-4 ISBN 978-3-319-16709-1 (eBook), DOI 10.1007/978-3-319-16709-1, Library of Congress Control Number: 2015943852, p 861, (2015).

14. **Berrich E.**, Alkhatib R., Crespo N., Tazerout M., (2014). Étude du comportement de dégradation de déchets thermoplastiques (Experimental study of thermoplastic wastes Thermo-degradation behavior), COFRET, avril, Paris, Journal of Termotecnica 2/2014, p-ISSN: 1222-4057; ISSN-L 1222-4057. Journal of Termotecnica 2/2014, p-ISSN: 1222-4057; ISSN-L 1222-4057.
15. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J., (2013). Experimental study of oscillatory Couette-Taylor flows behaviour, Journal of Fluids Engineering, Vol. pp V01BT15A005.
16. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J., (2013). Experimental validation and critical analysis of inverse method in mass transfer using electrochemical sensor, International Journal of Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 44, p. 253-263. ISSN: 0894-1777 DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2012.07.001 Elsevier Science.
17. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J., (2012). Analysis of Inverse Method Applied on Sandwich Probes, Journal of Fluids Engineering, Vol. 135, Issue 1, 011401- 011408. DOI:10.1115/1.4007888
18. **Berrich E.**, Fellah A., Ben Brahim A., Aloui F., Feidt M., (2012). On Solar absorption refrigerator's performances analysis, Ecological Engineering and Environment Protection, No 3, pp. 20-26. e-ISSN 2367-8429 online, ISSN 1311-8668 print
19. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J., (2011). Inverse method for the dynamical analysis of wall shear rates using three-segment probes in parallel plate rheometer, Chemical Engineering Science, Vol. 66, n° 17, p.173969-3978, ISSN: 0009-2509 doi:10.1016/j.ces.2011.05.026.
20. Aloui F., **Berrich E.**, Pierrat D., (2011). Experimental and numerical investigations of a turbulent flow behavior in isolated and nonisolated conical diffusers, Journal of Fluids Engineering, Vol. 133, n° 1, p. 011201-1 - 011201-10, ISSN: 0098-2202.
21. **Berrich E.**, Fellah A., Ben Brahim A., Feidt M., (2011). Conceptual and functional study of a solar absorption refrigeration cycle, International Journal of Exergy, Vol. 8, No. 3, p.265-280, ISSN: 17428300, 17428297.

#### ✓ *Chapitres d'ouvrages*

1. Salhi M., **Berrich E.**, Romdhane M., Aloui F. (2023)., Experimental Investigation of Performance and Exhaust Emissions of Pyrolytic Olive Pomaces biofuels blends without and with additives fuelled Internal Combustion Engine, HANDBOOK OF THERMAL MANAGEMENT SYSTEMS E-Mobility and Other Energy Applications, ELSEVIER.
2. Soltani I., **Berrich E.**, Romdhane M., Aloui F. (2023)., Thermal and catalytic pyrolysis of date palm stones: Production, characterization of pyrolytic oil and study of performance and emission characteristics in CI engine, HANDBOOK OF THERMAL MANAGEMENT SYSTEMS E-Mobility and Other Energy Applications, ELSEVIER.
3. Rejeb H., **Berrich E.**, Hachemi M.C., Aloui F. (2019). Kinetic Study Of Waste Tires Pyrolysis By Thermogravimetric Analysis Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Method, Recent advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions (2nd Edition), Springer International Publishing, pp.317-321, 2021, Environmental Science and Engineering, 978-3-030-51209-5. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-51210-1\\_52](https://doi.org/10.1007/978-3-030-51210-1_52)
4. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J. (2018). Radial Distribution of Mass Transfer and Wall Shear Instantaneous Rates in Couette-Taylor Flow, Exergy for A Better Environment and Improved Sustainability 1, Springer International Publishing, 583-599. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-62572-0\\_19](https://doi.org/10.1007/978-3-319-62572-0_19)
5. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J. (2018). Experimental Investigations on Oscillatory Couette-Taylor Flow Wall Shear Stress Behaviour Using Electrochemical Technique: High Modulation Effect,

Springer International Publishing AG, Exergy for A Better Environment and Improved Sustainability 1: Fundamentals, Vol. 1, Green Energy and Technology, Springer, 527-542, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-62572-0\\_19](https://doi.org/10.1007/978-3-319-62572-0_19)

6. **Berrich E.**, Dhahak A., Touati A., Aloui F. (2018). Experimental Investigation of Polypropylene Pyrolysis for Fuel Production, Exergy for A Better Environment and Improved Sustainability 2, Springer International Publishing, 461-470. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-62572-0\\_89](https://doi.org/10.1007/978-3-319-62572-0_89).
7. **E. Berrich**, M. Tazerout, (2018). Kinetic Study of Plastic Wastes with and Without Catalysts, Exergy for A Better Environment and Improved Sustainability 2, Springer International Publishing, 357-371. Print ISBN: 978-3-319-62574-4 Electronic ISBN: 978-3-319-62575-1, DOI : 10.1007/978-3-319-62575-1\_25
8. **E. Berrich**, F. Aloui, J. Legrand (2015). Effect on Wall Shear Rates of Taylor Vortex Instabilities Induced by Progressive Variation of the Inner Cylinder, Progress in Clean Energy: Analysis and Modeling, Ed. Springer, New York, Volume 1, pp.891-908. ISBN: 978-3-319-16708-4, DOI: 10.1007/978-3-319-16709-1

✓ *Actes publiés après les conférences ou congrès internationaux*

▪ *Conférences internationales avec DOI et ISBN (actes de publications indexées par ISI, Web Science), etc. :*

1. Gaied L., Lippert M., Keirsbulck L., Aloui F., **Berrich E.**, (2021)., Experimental Investigations on the Effect of a Wavy Surface on Hydrodynamic Instabilities in a Taylor-Couette System, Proc. ASME. FEDSM2021, Volume 2: Fluid Applications and Systems; Fluid Measurement and Instrumentation, V002T04A016, August 10–12, 2021. Paper No: FEDSM2021-65631 DOI: <https://doi.org/10.1115/FEDSM2021-65631>
2. Gaied L., Aloui F., Lippert M., **Berrich E.** (2020). Experimental Investigations of the Surface Groove Effect in Taylor-Couette-Poiseuille Flow, Proc. ASME. FEDSM2020, Volume 1: Fluid Applications and Systems; Fluid Measurement and Instrumentation, V001T02A009, ASME 2020 Fluids Engineering Division Summer Meeting, Virtual conference (Online). FEDSM2020, July 12-16, 2020, Orlando, Florida, USA. Paper No: FEDSM2020-20326, DOI: <https://doi.org/10.1115/FEDSM2020-20326>.
3. Gaied L., **Berrich E.**, Aloui F., Lippert M., Keirsbulck L., Bigerelle M. (2019). Influence of Surface Irregularities on Hydrodynamic Instabilities in Couette-Taylor Flow, ASME-JSME-KSME 2019 Joint Fluids Engineering Conference. AJKFLUIDS2019, July 28-August 1, 2019, San Francisco, CA, USA. Proc. ASME. AJKFluids2019, Volume 1: Fluid Mechanics, V001T01A081, July 28–August 1, 2019, Paper No: AJKFluids2019-4625, DOI: <https://doi.org/10.1115/AJKFluids2019-4625>.
4. Rejeb H., **Berrich E.**, Hachemi M.C., Aloui F. (2019). Kinetic Study Of Waste Tires Pyrolysis By Thermogravimetric Analysis Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Method, 12th International Exergy, Energy, and Environment Symposium (IEEEES-11), p. 264, 14 - 18, July 2019, Chennai, India, ISBN: 978-93-5382-239-2. DOI:10.1007/978-3-030-51210-1\_52.
5. **Berrich E.**, Dhahak A., Touati A., Aloui F. (2017). Fuel production from thermoplastic wastes pyrolysis. ASME Fluid Engineering Division Summer Meeting (FEDSM17), Jul 30 - Aug 3, 2017, Hilton Waikoloa Village, Waikoloa, Hawaii, USA. Proc. ASME. 58066; Volume 1C, Symposia: Gas-Liquid Two-Phase Flows; Gas and Liquid-Solid Two-Phase Flows; Numerical Methods for Multiphase Flow; Turbulent Flows: Issues and Perspectives; Flow Applications in Aerospace; Fluid Power; Bio-Inspired Fluid Mechanics; Flow Manipulation and Active Control; Fundamental Issues and Perspectives in Fluid Mechanics; Transport Phenomena in Energy Conversion From Clean and Sustainable Resources; Transport Phenomena in Materials Processing and Manufacturing Processes, V01CT14A003; 7 pages, July 30, 2017; FEDSM2017-69086; Doi: 10.1115/FEDSM2017-69086.

6. Monfarad M., Gaied L., **Berrich E.**, Shirani E., Bigerelle M., Aloui F. (2017). Experimental Study on the Effects of Surface Roughness on the Hydrodynamic instabilities' behaviors of Couette-Taylor flow. ASME Fluid Engineering Division, Summer Meeting (FEDSM17), Jul 30 - Aug 3, 2017, Hilton Waikoloa Village, Waikoloa, Hawaii, USA. Proc. ASME. 58059; Volume 1B, Symposia: Fluid Measurement and Instrumentation; Fluid Dynamics of Wind Energy; Renewable and Sustainable Energy Conversion; Energy and Process Engineering; Microfluidics and Nanofluidics; Development and Applications in Computational Fluid Dynamics; DNS/LES and Hybrid RANS/LES Methods, V01BT06A008; 7 pages, July 30, 2017; FEDSM2017-69252; Doi: 10.1115/FEDSM2017-69252.
7. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J. (2016). Experimental Investigations of Couette-Taylor-Poiseuille Flows Using the Electro-Diffusional Technique, SME 2016 Fluids Engineering Division Summer Meeting collocated with the ASME 2016 Heat Transfer Summer Conference and the ASME 2016 14th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels, Volume 1A, Paper No. FEDSM2016-7918, pp.V01AT13A013, 9 pages, Washington, DC, USA, July 10–14, 2016, ISBN: 978-0-7918-5028-2, doi:10.1115/FEDSM2016-7918.
8. **Berrich E.**, Tazerout M., (2015). Kinetic study of plastic wastes with and without catalysts, 7th International Exergy, Energy and Environment Symposium", 27-30 avril 2015 à Valenciennes (FRANCE). DOI:10.1007/978-3-319-62575-1\_25
9. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J., (2015). PIV investigation of Couette-Taylor flows with axial flows, ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2015, AJK2015-FED, July 26-31, 2015, Seoul, Korea. Paper No: AJKFluids2015-14086, DOI: <https://doi.org/10.1115/AJKFluids2015-14086>
10. **E. Berrich**, F. Aloui, J. Legrand (2014). Effect on wall shear rates of Taylor vortex instabilities induced by progressive variation of the inner cylinder, 13th International Conference on Clean Energy (ICCE-2014), June 8-12, 2014, Istanbul, Turkey, pp.2159-2169. ISBN: 978-605-64806-0-7. 10.1007/978-3-319-16709-1\_65
11. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J., (2013). Experimental study on oscillatory Couette - Taylor Flows behavior, ASME2013 Fluids Engineering Summer Meeting, 8th Symposium on Flow Manipulation and Active Control: Theory, Experiments and Implementation, (FEDSM2013-16308), July 7-11, 2013, Incline Village, NEVADA. Paper No: FEDSM2013-16308, V01BT15A005; 11 pages, <https://doi.org/10.1115/FEDSM2013-16308>
12. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J., (2012). Synchronization between PIV and Electrodiffusion techniques for the characterization of Wavy and Modulated Wavy Taylor Vortex flows with axial flows, Turbulence Heat and Mass Transfer International Conference THMT'12, September 24-28, 2012 (paper code E107), Palermo, Sicily, ITALY. DOI:10.1615/ICHMT.2012.ProcSevIntSympTurbHeatTransfPal.590
13. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J., (2012). On the stability of Taylor-Couette Flow with Axial Flow, ASME 2012 Fluids Engineering Division Summer Meeting -7th Symposium of Flow manipulation and active control, 8th to 12th July 2012 (FEDSM2012-72235), Puerto Rico, USA. Paper No: FEDSM2012-72235, pp. 899-908; 10 pages, <https://doi.org/10.1115/FEDSM2012-72235>
14. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J., (2010). Inverse method used for the determination of the wall shear stress in a sliding rheometer using sandwich probes, Proc. ASME. FEDSM2010, ASME 2010 3rd Joint US-European Fluids Engineering Summer Meeting: Volume 1, Symposia – Parts A, B, and C, 1677-1686, August 1–5, 2010 Paper No: FEDSM-ICNMM2010-30760, ISBN: 978-0-7918-4948-4, DOI: <https://doi.org/10.1115/FEDSM-ICNMM2010-30760>
15. Aloui F., **Berrich E.**, Pierrat D., (2009). Experimental and numerical investigations of turbulent flow behaviours in isolated and non isolated conical diffusers, ASME 2009 Fluids Engineering Division Summer Meeting, August 2–6, 2009, Vail, Colorado, USA, Volume 1: Symposia, Parts A, B and C,

▪ *Conférences internationales avec actes et ISBN :*

1. Rejeb H., **Berrich E.**, Chahbani M.H. (2019). Pyrolysis configurations effects on scrap waste tires pyrolysis products, 10th International Renewable Energy Congress (IREC), 1-6, 26-28 mars 2019, Sousse, Tunisie. ISBN. 978-1-7281-0141-5.
2. **Berrich E.**, Fellah A., Ben Brahim A., Aloui F., Feidt M. (2012). General Performance Characteristics of Irreversible Solar Absorption Refrigeration Cycle, 6ème édition du Colloque Francophone sur L'Énergie-Environnement - Économie et Thermodynamique (COFRET 2012), June 11-13, 2012, Sozopol, Bulgaria. pp.199-203, ISBN : 978-619-460-008-3.
3. **Berrich E.**, Fellah A., Ben Brahim A., Aloui F., Feidt M. (2012). On Solar Absorption Refrigerator's Performances, 6ème édition du Colloque Francophone sur L'Énergie-Environnement-Économie et Thermodynamique (COFRET 2012), June 11-13, 2012, Sozopol, Bulgaria. pp.21-26, ISBN : 978-619-460-008-3.
4. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J., Wein O., Tovcigrecko V., (2010). Study of wall shear stress in a parallel-plate rheometer using electrodiffusion probes. 2nd International Conference on Energy Conversion and Conservation (CICME'10), April 22-25, Hammamet, Tunisie. ISBN: 2-86939-229-X.

▪ *Actes de conférences, Congrès Internationaux, Colloques avec comités de lecture*

1. Dahman H, **Berrich E.**, El Harfi K., Aboulkas A., (2023), Production de biocombustible : Co-pyrolyse de la biomasse avec du plastique, 2023, 4ème Edition du Colloque Franco-Marocain sur les énergies renouvelables, du 24 au 26 mai 2023, Université Ibn Tofail kénitra, Maroc.
2. Soltani I., Romdhane M., **Berrich E.**, Fethi A., (2022), Experimental investigation of date palm wastes by pyrolysis: Date palm leaves and date palm leaf stems, The twenty first Tunisia Chemistry Conference TCC 2022, 18-21 December 2022, Rosa Beach Hotel, Skanès-Monastir, Tunisia.
3. Salhi, M., **Berrich E.**, Romdhane, M., Aloui, F. (2022), Performance and exhaust emissions of an internal combustion IC engine operated with olive pomace pyrolysis oil, The twenty first Tunisia Chemistry Conference TCC 2022, 18-21 December 2022, Rosa Beach Hotel, Skanès-Monastir, Tunisia
4. Bourafa A. Belhachemi M., **Berrich E.**, Kadou A. (2022), Production and characterisation of Activated hydrochar derived from datestones of the Sahara Algerian, Séminaire international de Biodiversité Végétale, Agriculture et Environnement en Régions Méditerranéennes et Arides, 11-13 décembre 2022, Batna, Algérie.
5. Dahman H, **Berrich E.**, El Harfi K., Aboulkas A., (2022), Co-valorisation de déchets oléicoles et plastiques : Production de la bio-huile. 2022, The Third Edition Of The International Congress Of Industry, Environment And Health, October 6-8, 2022 at Ispits Of Casablanca, Maroc.
6. Gaied L., Aloui F., Lippert M., **Berrich E.** (2022), Study of Couette- Taylor-Poiseuille flow with a wavy internal cylinder surface at low Taylor and axial Reynolds numbers, Proc. ASME. FEDSM2022, ASME 2022 Fluids Engineering Division Summer Meeting. FEDSM2022, August 1 – August 3, 2022, USA.
7. Dahman H, **Berrich E.**, El Harfi K., Aboulkas A., (2022), Valorisation des déchets solides par pyrolyse : Production des carburants. 2022, The 3<sup>rd</sup> International Congress of Process Engineering For Sustainable Development, 2022, 29th June Settat, Maroc.
8. Soltani I., **Berrich E.**, Romdhane M., Fethi A., (2022), Date Palm Leaves and Empty Fruit Bunches pyrolysis: bio-oils characterizations, 1st International Conference on Materials for the Environment,

Energy and Bioresource Applications. Advanced Materials for Energy and the Environment Laboratory, 21-23Jun 2022, University of Quebec at Trois-Rivières, Quebec, Canada.

9. Salhi M., **Berrich E.**, Romdhane M., Aloui F. (2022), Heating rates effects on Olives Pomaces pyrolysis gasess», First International Conference on Materials for the Environment, Energy and Bioresource Applications. Advanced Materials for Energy and the Environment Laboratory, 21-23Jun 2022, University of Quebec at Trois-Rivières, Quebec, Canada.
10. Bouazizi A., **Berrich E.**, Bekri I., Srasra E., Aloui F. (2020). Heating Rate Effect on Tetrapak Paper Pyrolysis: Thermogravimetric Analysis, 12th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-12), December 20 – 24, 2020, IEEES12- page 307. Education City, Doha, Qatar, (Online).
11. Salhi M., **Berrich E.**, Romdhane M., Fethi A., (2019), Valorisation énergétique des grignons d’olives. Sustainable Energy Process Development and Entrepreneurship, Tunisian Chemical Engineering Society, Djerba- Tunisia, 13-15 Décembre 2019.
12. Soltani I., **Berrich E.**, Romdhane M., Fethi A., (2019), “Valorisation énergétique des déchets de palmiers dattiers ». Sustainable Energy Process Development and Entrepreneurship, Tunisian Chemical Engineering Society, Djerba-Tunisia, 13-15 Décembre 2019.
13. **Berrich E.**, Salhi M., Romdhane M., Souissi-Najar S. (2019). Heating rates effects on Olives Pomaces pyrolysis gases, COFMER 2019: Colloque franco-maghrébin sur les énergies renouvelables, 16 au 18 avril 2019 à Marrakech, Maroc.
14. Rejeb H., **Berrich E.**, Chahbani M.H. (2017). Effect of heat rate and flow rate on thermo-gravimetric analysis of used tires wastes, International Congress on Energetic and Environmental Systems (IEES), 17-19 novembre 2017, Djerba, Tunisie.

✓ *Actes publiés après les conférences ou congrès nationaux*

▪ *Conférences nationales avec DOI et ISBN (actes de publications indexées par ISI, Web Science), etc. :*

1. **Berrich E.**, Aloui F., Pierrat D., Gros L., Couzinet A., Legrand J. (2015). Turbulent Flows Structures Crossing Conical Diffusers: Angle Effect Analysis Using PIV Technique and POD for Post-Processing, 7th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES'7-2015), April 27-30, 2015, Valenciennes, France, ISBN : 978-2-36424-030-8. DOI: 10.36884/jafm.9.SI1.25827
2. **Berrich E.**, Fellah A., Ben Brahim A., Aloui F., Feidt M. (2015). Hierarchical Decomposition Thermodynamic Approach for the Study of Solar Absorption Refrigerators Performances, 7th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES'7-2015), April 27-30, 2015, Valenciennes, France, ISBN : 978-2-36424-030-8. <https://doi.org/10.3390/e18030082>
3. **Berrich E.**, Fellah A., Ben Brahim A., Aloui F., Feidt M. (2015). Thermodynamic Analysis of the Irreversibilities in Solar Absorption Refrigerators, 7th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES'7-2015), April 27-30, 2015, Valenciennes, France, ISBN : 978-2-36424-030-8. DOI : 10.3390/e18040107

▪ *Conférences nationales avec actes et ISBN :*

1. **Berrich E.**, Aloui F., Legrand J. (2012). Synchronisation PIV-polarographie pour l’étude de l’interaction écoulement-paroi dans un écoulement de Couette-Taylor, 13ème Congrès Francophone de Techniques Laser (CFTL 2012), 18-21 Septembre 2012, Rouen, France. ISBN: 978-2-9537649-1-8, pp.159-166.

2. **Berrich E.**, Fellah A., Ben Brahim A., Feidt M., (2009). Étude conceptuelle et fonctionnelle d'un cycle de réfrigération par absorption solaire selon l'approche d'endo-réversibilité, Congrès de la Société Française de Thermique SFT, 26 – 29, May 2009, Golfe de Morbihan, Vannes, France. Efficacité Énergétique, Tome 2, ISBN: 905267-67-2.
3. **Berrich E.**, **Aloui F.**, Pierrat D., Pintrand G., Gros L., Hermon C., Legrand J., (2008). Investigations expérimentales par la technique de PIV en vue de valider des approches numériques modélisant un écoulement turbulent à travers des élargissements brusques et progressifs, Articles sélectionnés du 11<sup>ème</sup> Congrès Francophone sur les Techniques Laser (CFTL'08), 16-19 Septembre 2008, Poitiers, France. Édition AFVL, ENSMA, Actes pp.477-484, ISBN: 2-905267-62-3.

▪ *Actes de conférences, Congrès nationaux et Colloques avec comités de lecture*

1. Gaied L., **Berrich E.**, Bigerelle M., **Aloui F.** (2017). Experimental study of the wall surfaces' roughness influence on the hydrodynamics' instabilities in a Couette-Taylor flow. 23<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique Lille, 9 pages, 28 Août au 1er Septembre 2017, Lille, France.
2. **Berrich E.**, Balti R., Jellali S., Chouchene A., Ben Thayer B., Jeguirim M. (2017). Valorisation énergétique et agronomique de coques d'amandes brutes et imprégnées par des margines, journées biomasse, 7-8 novembre, 2017, Lille, France.
3. **Berrich E.**, **Aloui F.**, Pierrat D., Pintrand G., Gros L., Hermon C., Legrand J. (2008). Investigations expérimentales par la technique de PIV en vue de valider des approches numériques modélisant un écoulement turbulent à travers des élargissements brusques et progressifs, 11<sup>ème</sup> Congrès Francophone sur les Techniques Laser (CFTL'08), 16-19 Septembre 2008, Poitiers, France.

3. **Diffusion des travaux (rayonnement et vulgarisation) :**

- ✓ *Adhérente à la Société Française de Génie des Procédés SFGP en 2022 et 2023*
- ✓ *Membre de comités scientifiques dans des conférences internationales :*
- **11th International Renewable Energy Congress, IREC'12**, visioconférence, 26 au 30 octobre 2021 (Online) : <https://irec-conference.com/committees/>
- **11th International Renewable Energy Congress, IREC'11**, visioconférence, 29 au 31 octobre 2020 (Online).
- **11th International Exergy, Energy and Environment Symposium, IEEEES'11**, 14 au 18 juillet 2019, Chennai, INDE.: <https://www.srmist.edu.in/ieees-11/members>
- **10th International Renewable Energy Congress, IREC'10**, 2019, 26 au 28 mars 2019, Sousse, TUNISIE.
- **Colloque franco-maghrébin sur les énergies renouvelables COFMER**, 16-18 avril 2018, Marrakech, MAROC.
- **9th International Renewable Energy Congress, IREC'9**, 20 au 22 mars 2018, Sousse, TUNISIE : <https://irec-conference.com/committees/>
- Membre du comité d'organisation de la **7ème Conférence Internationale "7th International Exergy, Energy and Environment Symposium" EEES'15**, 27-30 avril 2015 à Valenciennes, France : <http://www.univ-valenciennes.fr/evenements/ieees7>

- Membre du comité scientifique de la **7ème édition du Colloque Francophone en Energie, Environnement, Economie et Thermodynamique, COFRET'14**, 23, 24 et 25 avril 2014 à Paris, France :[http://turbo-moteurs.cnam.fr/cofret2014/pdf/flyer\\_cofret14.pdf](http://turbo-moteurs.cnam.fr/cofret2014/pdf/flyer_cofret14.pdf)
- Membre du comité d'organisation de la 2ème Conférence Internationale sur la Conversion et la Maîtrise de l'Energie, **CICME'10**, Avril 2010 à Hammamet, TUNISIE.

✓ **Collaborations :**

➤ **3 collaborations nationales en recherche avec les universités suivantes :**

- **Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF) / INSA Hauts-de-France :** (Laboratoire LAMIH UMR CNRS 8201), Fethi ALOUI (mon Directeur de thèse à Nantes), Professeur à l'INSA Hauts-de-France, Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF) : Projet PHC UTIQUE 2022, contrat doctoral, une thèse en co-encadrement soutenue, deux thèses en cotutelle en cours, 50 publications et communications communes.
- **Université de Haute-Alsace, Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse IS2M :** Mejdj JEGUIRIM, projet PHC MAGHREB – 7 publications communes
- **IUT de Saint-Nazaire, Université de Nantes, Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse IS2M :** Jamal FAJOU, 1 stage de Master 2 – 1 publication commune

➤ **7 collaborations internationales en recherche avec les universités suivantes :**

- **Faculté pluridisciplinaire Béni Mellal (MAROC) :** projet PHC MAGHREB, 1 thèse en cotutelle
- **Université TAHRI Mohamed de Béchar (ALGERIE) :** projet PHC MAGHREB, 1 thèse en co-encadrement
- **Centre des Recherches et des Technologies des Eaux CERTE (TUNISIE) :** projet PHC MAGHREB et projet PHC UTIQUE – 1 Master 2 en co-encadrement – 3 publications communes
- **Institut National de Sciences Appliquées et de Technologie INSAT (TUNISIE) :** 1 Master 2 en co-encadrement
- **Université de Tunis El Mater (TUNISIE) :** Thèse en co-encadrement – 1 publication commune
- **Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabes ENIG, Université de Gabes (TUNISIE) :** 3 thèses en co-encadrement dont une soutenue et 2 Master 2 soutenues – 15 publications communes dont 13 publiés et 2 soumises dans des revues scientifiques internationales.
- **Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gafsa ENIGA (TUNISIE) :** un stage de Master 2
- **Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir ENIM (TUNISIE) :** projet PHC UTIQUE – 2 thèses en cotutelle

✓ **Projets scientifiques :**

➤ **Projet PHC Utique (2022/2024) :**

- **Titre :** Valorisation énergétique de la chaleur fatale issue des gaz d'échappement d'un MCI couplé à un moteur STIRLING (Retenu)

Code CMCU : 22G1102

Partenaires :

1. Fethi ALOUI (porteur du projet) : Labo. D'Automatique, de Méca. et d'Informatique Industrielle et Humaine (LAMIH UMR CNRS 8201) - Campus Mont Houy Université Polytechnique Hauts-de-France, CNRS UMR 8201 (SPI), INSA HDF.

2. Laboratoire d'Etude des Systèmes Thermiques et - Energétiques (LESTE), École Nationale d'Ingénieurs de Monastir, Université de Monastir, Tunisie
3. Laboratoire de Génie des Procédés, Environnement et Agroalimentaire (GEPEA UMR CNRS 6144), IMT Atlantique Département Systèmes Energétique et Environnement (DSEE), Université de Nantes
4. Centre de Recherches et des Technologies de l'Energie (CRTE), Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS)

➤ **Projet PHC Maghreb (2019/2022) :**

- *Titre : Matériaux Carbonés biosourcés pour des applications énergétiques, environnementales et agronomiques (Retenu)*

*Code : 43871WB*

*Partenaires :*

1. Mejd JEGUIRIM (porteur du projet) : Laboratoire IS2M, Institut des Sciences des Matériaux de Mulhouse,
2. Laboratoire de Génie des Procédés, Environnement et Agroalimentaire (GEPEA), IMT Atlantique Département Systèmes Energétique et Environnement (DSEE), Université de Nantes
3. Laboratoire des Procédés Chimiques et Matériaux Appliqués, Université Béni MELAL (Maroc)
4. Laboratoire de Chimie et Science de l'environnement, Université de Bechar (Algérie),
5. Centre de Recherche des Eaux Usées et Environnement CERTE (Tunisie).

➤ **Projet PHC Utique (2018) :**

- *Titre : Valorisation énergétique des déchets urbains formés par du carton et du polyéthylène "TETRAPAK" par pyrolyse en utilisant de l'argile modifiée comme catalyseur (Non retenu)*

*Partenaires :*

1. Laboratoire de Génie des Procédés, Environnement et Agroalimentaire (GEPEA), IMT Atlantique Département Systèmes Energétique et Environnement (DSEE), Université de Nantes
2. Laboratoire des matériaux composites et minéraux argileux (LCM2), Centre National de Recherche en Sciences des Matériaux, Technopole de Borj Cedria, Tunisie

➤ **Projet ANR jeune chercheur (2015) :**

- *Titre : Valorisation énergétique des déchets thermoplastiques par la production d'un biocarburant*

*Acronyme : EVW\_FUEL (Non retenu, pré-proposition acceptée)*

*Partenaires :*

1. Emna BERRICH (porteuse du projet) : Laboratoire de Génie des Procédés, Environnement et Agroalimentaire (GEPEA), École des Mines de Nantes, Département Systèmes Energétique et Environnement (DSEE), Université de Nantes
2. Bioenergy and Energy Planning Research Group (BPE), École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), SUISSE



➤ **Projet ANR (2008/2012) :**

- *Titre : Cisaillement pariétal et tourbillons en écoulement Taylor-Couette (CPARTOUT) dans le cadre de ma thèse de doctorat.*

*Code : ANR-08-BLAN-0184-02 CPARTOUT*

Partenaires :

1. Vaclav SOBOLIK (porteur du projet) : Laboratoire LMTAI, Université de La Rochelle
2. Laboratoire de Génie des Procédés, Environnement et Agroalimentaire (GEPEA), École des Mines de Nantes, Département Systèmes Energétique et Environnement (DSEE), Université de Nantes
3. Laboratoire M2P2, CNRS, M2P2, Université Aix-Marseille 3

➤ **Projet industriel (2007/2008)**

- *Titre : Sécurité des Qualités des Aliments AQS » (2007) « Étude expérimentale des écoulements turbulents de liquides à travers des singularités »*

*Code : AQS2007*

Partenaires :

1. Laboratoire de Génie des Procédés, Environnement et Agroalimentaire (GEPEA), École des Mines de Nantes, Département Systèmes Energétique et Environnement (DSEE), Université de Nantes
2. **Partenaire : Société CETIM (Centre Technique des Industries Mécaniques de Nantes) Pole Techniques des Fluides et des Écoulements (TFE) – France.**

✓ ***Internationalisation des laboratoires – chercheurs invités***

1. **E. BERRICH**, MCF invitée à l'université de Bechar, Algérie, Membre accueillant : professeur M. BELHACHEMI, 8 jours, 17/11/2022-24/11/2022. Échanges sur les résultats du **projet PHC Maghreb** et échanges avec les collègues universitaires et les agents administratifs sur l'établissement d'une convention d'échanges interuniversitaire dans le cadre de réunions de présentation de laboratoires et d'universités.

2. **E. BERRICH**, MCF invitée à l'université de Beni MELLAL, Maroc, chercheuse invitée, Membre accueillant : professeur A. ABOULKAS, 8 jours, 10/12/2022-17/12/2022. Echanges sur les résultats du **projet PHC Maghreb** pour un nouvel article et sur l'établissement d'une convention d'échange interuniversitaire et réalisation de nouvelles expériences.

3. **E. BERRICH**, MCF invitée à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir ENIM, Tunisie, chercheuse invitée, Membre accueillant : maître assistant HDR

R. GAIETH, 8 jours, 19/12/2022-02/01/2023. Échanges avec les membres du projet **PHC Utique** sur les verrous scientifiques et sur les premiers résultats et plusieurs réunions avec le doctorant en cotutelle SOLAANI Zakarya sur les simulations numériques sous ASPEN.

4. M. BELHACHEMI, directrice du laboratoire de Chimie et Science de l'environnement (LCSE) à l'université de Bechar, Algérie, professeure invitée, Membre accueillant : **Emna Berrich**, 8 jours, 31/12/2022-07/01/2023. Échanges dans le cadre du **projet PHC Maghreb** et établissement d'une convention d'échange interuniversitaire.

5. S. Jelali, vice-directeur du laboratoire Eaux Usées et Environnement du Centre de Recherche et Technologies des Eaux (CERTE) de Borj Cédria, Tunisie, chercheur invité, , Membre accueillant : **Emna Berrich**, 19 jours, 28/03-15/04/2019. Échanges et rédaction commune du **projet PHC Maghreb** dont le financement a été accordé de 2019 à 2022.

6. Accueil de Salah Jelali, vice-directeur du laboratoire Eaux Usées et Environnement du **Centre de Recherche et Technologies des Eaux de Borj Cédria (CERTE)**, (TUNISIE), Financement : **Projet "Internationalisation des laboratoires 2018 de l'Université de Nantes"**, intitulé : « Visite de la plateforme PREVER et mise en place d'un projet de collaboration, Membre accueillant : **Emna Berrich**, 8 jours, du 25/11/2018 au 02/12/2018 suite au co-encadrement d'un sujet de stage de Master 2 financé dans le cadre d'un projet PHC UTIQUE.

7. Accueil de Ajmia Chouchene, **Université de Carthage, Institut des Sciences et Technologies de l'Environnement ISTE de Borj Cedria**, (TUNISIE), Financement : CAMPUS France, PHC UTIQUE, n°16G1119 (période 2016-2018), intitulé « Gestion durable des margines couplée à la production de biofuels et la récupération de l'eau », Membre accueillant : **Emna Berrich**, 7 jours du 05/12/2016 au 11/12/2016 suite au co-encadrement d'un sujet de stage de Master 2 financé dans le cadre d'un projet PHC UTIQUE.

8. Accueil du prof. Ammar Ben Brahim, **École Nationale d'Ingénieurs de Gabes**, (TUNISIE), financement du séjour : l'ENIG, Membre accueillant : **Emna Berrich**, 7 jours du 05/12/2012 au 11/12/2012 pour lancer une collaboration avec l'ENIG ayant abouti à co-encadrer de 2 masters 2 et de 3 thèses de doctorat.

*Expertise d'articles pour plusieurs revues scientifiques* : International Journal of Global Warming, Int. J. of Energy Conversion and Management, University Journal of Research, Fuel, Int. J. of Analytical and Applied Pyrolysis, Elsevier Researcher Academy, Biomass and Bioenergy, Comptes Rendus de Chimie, Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, etc.

#### **4. Responsabilités scientifiques :**

➤ Autres activités et responsabilités :

- Coresponsable d'une formation universitaire professionnelle à l'université de Nantes :

De 01/09/2017 à ce jour : Coresponsable de la licence professionnelle PEGC « Métiers du BTP : performance énergétique et environnementale des bâtiments », parcours « Performance Énergétique Génie Climatique (PEGC) »

- Présidente de jury :

✓ *Membre du comité de sélection des Maîtres de Conférences MCF à l'UPEC - Université Paris-Est Créteil (ex-Université Paris 12) - l'IUT de Sénart (Département GIM « Génie Industriel et Maintenance »), avril - mai 2013.*

✓ **Présidente de jury de délibération** de la L3 PEGC en 2017, 2019, 2021 et 2023.

✓ **Présidente de conseils de perfectionnement** de la L3 PEGC en 2018, 2020 et 2022.

- ✓ **Présidente de commissions de sélection des dossiers de candidature** de la L3 PEGC en 2017, 2019 et 2021.
- ✓ **Présidente de jury de bac**, au lycée Nicolas APPERT à Nantes, session 2013 et 2019.
- Membre de jury :
  - ✓ **Membre de jury du CSI de la thèse de doctorat en cotutelle** de Hicham DAHMAN en 2022 (IMT Atlantique – Université de Béni MELLAL, Maroc) réalisée dans le cadre du PHC MAGHREB.
  - ✓ **Membre de jury de soutenance de la thèse de doctorat** de Madame Lamia GAIED en 2020 (Université de Valenciennes)
  - ✓ **Membre de jury de soutenance de la thèse de doctorat** de Madame Hiba REJEB en 2021 (École d'Ingénieurs de Gabes, Tunisie)
  - ✓ **Membre de jury de soutenances** de plus de 50 soutenances de Master 2 ENR entre 2011 et 2016 et plus de 100 soutenances de stages de M1 Mécanique, L3 Mécanique et L3 physique depuis 2011 et de soutenances de fin d'activités dans le cadre de contrats de professionnalisation L3 PEGC en alternance depuis 2016.
  - ✓ **Membre de jury de la commission de la VA**, Licence professionnelle VAE de la L3 PEGC en 2017 et 2020.
  - ✓ **Membre de jury de la commission de la VA**, Licence professionnelle Bois ameublement, parcours Construction Bois, session juillet 2019
  - ✓ **Membre de jury des projets tuteurés des alternants** de la L3 PEGC depuis 2016.
  - ✓ **Membre du jury aux "soutenances de stages industriels des FISE A1"**, première année ingénieur, à l'IMT Atlantique, site École des Mines de Nantes en 2020 et en 2022.
- Participation aux journées et aux carrefours d'orientation :
  - ✓ Participation annuelle aux **journées portes ouvertes** de Nantes Université,
  - ✓ Participation annuelle à l'organisation des **forums des métiers** de Nantes Université
  - ✓ Participation annuelle à la journée de MECA au département de physique, UFR Sciences et Techniques de Nantes Université
  - ✓ Participation au Carrefour de l'Orientaion Cholet 17 au 19 janvier 2019
- **Tutrice universitaire - suivis des alternants** de la L3 PEGC accueillis dans des entreprises d'accueil telles que Engie Axima, Engie Construction, Bouygues, Orange, Daikin, France Air, ... et plusieurs bureaux d'études.
- **Participation aux commandes et aux montages de projets matériels de TP/stages** : en 2018, 2019, 2020 et 2023 pour la mise en place d'une **nouvelle installation de valorisation de déchets pour produire des carburants dans le cadre de travaux pratiques (TP) et de stages**, d'un analyseur de gaz et d'un drone équipé d'une caméra infrarouge.
- **Participation à la gestion des commandes de logiciels** et des mises à jour des logiciels

(enseignés en L3 PEGC tels que REVIT, Confié Pléiades, PHPP SketchUp, Perrenoud, etc.).

- **Responsable de plusieurs modules en M2 et en Licences 3 depuis 2012** : tels que le module « Energétique avancée » en Master 2 Energies nouvelles et Renouvelables **M2 ENR**, module de « Thermo-énergétique » en **L3 Méca.**, et des modules « Construction : gros œuvre et second œuvre », « Régulation, GTB, exploitation », « Production d'énergie renouvelable », « Pilotage fluides, diagnostic et audit » en **L3 PEGC** depuis 2017, Co-responsable des salles de TP de la **L3 Physique et la L3 Physique-Chimie** depuis 2021, etc.
- **Membre de commissions de sélection des dossiers de candidature** de M2 ENR durant 2011, 2012 et 2023.

**Partie 1 :**

**Rappel sur mes activités de recherche entre :**  
**2007-2008 (M2R)**  
**et**  
**2008-2011 (Thèse de Doctorat)**



## **I- Partie 1 : Rappel sur mes activités de recherche entre 2007-2008 (M2R) et 2008-2011 (Thèse de doctorat)**

1. Introduction
2. Master 2 de recherche en Génie Chimique – Procédés 2007-2008: « Modélisation thermodynamique d'un cycle de réfrigération par absorption solaire : irréversibilités et performances ».
3. Master 2 de recherche en Génie des Procédés 2007-2008: « Étude expérimentale des écoulements turbulents de liquides à travers des singularités ».
4. Thèse de doctorat 2008/2009-2010/2011: « Analyse expérimentale des interactions écoulement-paroi par PIV et polarographie en utilisant des sondes multi-segmentées : application à un rhéomètre plan-plan et un système de Couette-Taylor ».
5. Conclusion
6. Références bibliographiques

### **1. Introduction**

Depuis mon arrivée au laboratoire de Thermodynamique Appliquée, au département Génie Chimique – Procédés à l'École Nationale d'ingénieurs de Gabes ENIG de l'Université de Gabes (Tunisie) en A.U. 2006-2007, j'ai intégré l'équipe d'optimisation des systèmes thermiques et énergétiques en me concentrant tout particulièrement sur l'étude analytique et numérique des machines thermiques. Suite à l'obtention de mon diplôme de Génie Chimique – Procédés en parallèle avec la validation de ma première année de Mastère 2 en GCP à L'ENIG, j'ai fait un Master 2 Recherche d'Ingénierie Chimique et Agro-alimentaire, spécialité Génie des Procédés (ICA – GP), à l'université de Nantes en 2007-2008. Ce master 2 ICA – GP a été fait en parallèle avec la deuxième année du Mastère 2 GCP. J'étais la majeure de ma promotion (Moyenne : 14,98/20). Le sujet de Master 2 Recherche ICA – GP est intitulé : « Étude expérimentale des écoulements turbulents de liquides à travers des singularités » sous la direction du prof. Fethi ALOUI. J'ai réalisé ce travail dans le cadre du projet « *Sécurité des Qualités des Aliments AQS 2002 : Conception Hygiénique des équipements agroalimentaires nettoyés en place* », sous un contrat de recherche avec le Centre Technique des Industries Mécaniques de Nantes **CETIM** de Nantes N° 1.8.2272. J'ai contribué à l'étude des interactions entre géométrie et structure de l'écoulement dans des assemblages de singularités, dont l'objectif est d'assurer une bonne nettoyabilité des circuits hydrauliques dans les équipements agroalimentaires. Après mon projet de Mastère 2 Recherche GCP en parallèle avec mon Master 2 ICA-GP qui m'ont permis de contribuer aux études des écoulements dans différentes canalisations en utilisant la technique laser PIV, et des irréversibilités et des performances des machines thermiques en exploitant une des énergies nouvelles et renouvelables (énergie solaire) par modélisation numérique, je me suis intéressée davantage à cette problématique de mécanique des fluides et intensification des transferts. J'étais entièrement convaincue de l'importance des interactions écoulement-parois dans les installations énergétiques et/ou industrielles. Je me suis intéressée dans ce travail de thèse à l'analyse expérimentale des interactions écoulement – paroi dans des systèmes types Rotor-stator en exploitant la PIV et la méthode polarographique de détermination du transfert de masse. Ma thèse de doctorat a fait partie du Projet ANR-08-BLAN-0184-02 (2008/2012) : « *Cisaillement pariétal et tourbillons en écoulement Taylor-Couette (CPARTOUT)* ». Ce projet a fait intervenir des partenaires universitaires : le Laboratoire de **G**énie des **P**rocédés **E**t **A**gro-alimentaire **GEPEA UMR CNRS 6144** à Nantes université, le Laboratoire de **M**aitrise des **T**echnologies **A**gro-industrielles **LMTAI** à l'université de la Rochelle et le Laboratoire **M2P2 UMR CNRS 6181** à Marseille. Ma thèse de doctorat était sous la direction du prof. Fethi ALOUI et du prof. Jack LEGRAND.

## **2. Master 2 Recherche (sur 2 ans) en Génie Chimique - Procédés à l'École Nationale d'Ingénieurs de Gabès (2006-2008): « Modélisation thermodynamique d'un cycle de réfrigération par absorption solaire : Irréversibilités et performances ».**

Plusieurs travaux de mastères et de thèses et de HDR portant sur l'étude fondamentale et numérique des machines thermiques ont été élaborés. L'analyse fonctionnelle et conceptuelle des machines frigorifiques à absorption solaire portant sur le coût, fiabilité, performance, durabilité, est une finalité des études des procédés. Elle nécessite une connaissance de plus en plus précise des comportements des différents compartiments constituant une telle machine. Toutefois, il est difficile de prévoir le comportement réel d'un cycle; ce qui nécessite le recours à des approches de plus en plus sophistiquées. Compte tenu de leur importance dans la déduction du comportement réel des machines, les irréversibilités nécessitent davantage d'études approfondies. Étant donné que les irréversibilités gouvernent la génération de l'entropie et donc déterminent la performance d'une machine thermique, la détermination de la génération d'entropie a constitué le moyen d'analyse adoptée par plusieurs chercheurs. La connaissance précise du transfert d'entropie, que ce soit pour mieux comprendre le comportement du cycle thermodynamique de la machine thermique ou pour assurer la maîtrise et le contrôle des opérations de conception et de performance, est donc d'un intérêt capital.

Les travaux théoriques et expérimentaux concernant les irréversibilités dans les machines thermiques type machine frigorifiques à absorption solaire restent toujours d'actualité, et les modèles même les mieux élaborés restent encore incapables dans certains cas de restituer la réalité expérimentale dans leurs prédictions. Plusieurs approches, basées sur des études numériques et expérimentales, ont été proposées pour aborder les problèmes de comportement réel de telles machines (Chen et al. 1995, Wijesandera 1997, Feidt et al. 2007, Fellah 2008).

Le Mastère 2 de Recherche en Tunisie est habilité sur 2 ans après le diplôme d'ingénieur ou en parallèle avec la dernière année d'école pour l'obtention du diplôme d'ingénieur et une autre année supplémentaire. J'ai fait mon Mastère 2 Recherche en parallèle avec la dernière année d'école et une autre année supplémentaire en parallèle avec mon Master 2 Recherche en Génie des Procédés en France. Le sujet de mon travail de Master 2 de Recherche est intitulé « Modélisation thermodynamique d'un cycle de réfrigération par absorption solaire : Irréversibilités et performances ». Pendant mon Mastère 2 de Recherche, j'ai étudié numériquement les machines thermiques. Les machines frigorifiques à absorption solaire sont toujours d'actualité vue les exigences environnementales et réglementaires concernant les ressources d'énergie. Ainsi, j'ai été amenée à analyser les différentes approches d'études des irréversibilités d'un cycle de réfrigération par absorption solaire, en étudiant analytiquement et numériquement son comportement en tenant compte les irréversibilités internes et externes. J'ai donc réalisé une modélisation thermodynamique d'un cycle de réfrigération par absorption solaire portant sur les irréversibilités et les performances. Le comportement et la performance d'un tel cycle en adoptant un modèle généralisé pour la définition des irréversibilités a fait objet d'investigation. J'ai procédé à la mise en place de trois modèles thermodynamiques de prédiction des performances et des irréversibilités des machines frigorifiques à absorption solaire, permettant l'optimisation des paramètres conceptuels et fonctionnels, en premier temps selon le modèle endoéversible (Berrich et al., 2012 ; Berrich et al., 2016.a; Berrich et al., 2016.b), et en second temps selon le modèle exoréversible (Berrich et al., 2012) et en dernier temps selon le modèle irréversible en se basant sur une décomposition hiérarchisée et par sous structuration et en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Le travail est élaboré selon deux approches, une tient compte des irréversibilités externes (modèle endoréversible) et la seconde inclus à la fois les irréversibilités internes et externes (modèle irréversible), ce qui donne une bonne reproduction des performances et permet par la suite l'étude du comportement d'un tel cycle.



L'optimisation est basée sur une modélisation par décomposition hiérarchisée (Fellah 2008), sur les principes d'irréversibilités des systèmes de transformation d'énergie (Chen et al. 1995, Wijesandera 1997) et sur la méthode des multiplicateurs de Lagrange pour l'optimisation (Feidt et al. 2007, Fellah 2008). J'ai appliquée cette méthodologie à l'étude conceptuelle et fonctionnelle d'un cycle de réfrigération par absorption solaire (figure 1.0.1) composé d'un concentrateur solaire (source chaude), d'un convertisseur solaire thermique (moteur thermique 1), d'une source intermédiaire, d'une source froide et de quatre éléments principaux: un générateur, un absorbeur, un condenseur et un évaporateur. L'ensemble générateur absorbeur constitue un moteur thermique  $MT_2$  et l'ensemble condenseur évaporateur forme le récepteur thermique RT. Le paramétrage de l'installation comporte les flux et les puissances ainsi que les températures qui règnent dans les différents compartiments de la machine.

L'étude des performances optimales d'un réfrigérateur selon la configuration de la figure 1.0.1 est impossible. Le modèle est composé de trois cycles. La décomposition du modèle s'impose en vue de pouvoir étudier son comportement. La figure 1.0.2 représente la décomposition possible selon une subdivision en quatre niveaux de l'installation. Selon l'apparition des inconnues fonctionnelles et conceptuelles dans le modèle mathématique, l'optimisation portera sur un Niveau (N) ou sur un Sous Niveau (SN).

En premier temps, j'ai élaboré une modélisation et une optimisation des paramètres conceptuels et fonctionnels selon le modèle intermédiaire entre le modèle idéal de Carnot et le modèle réel irréversible (le modèle endoréversible). Cette étape a permis la modélisation et l'optimisation des différentes grandeurs selon le modèle irréversible. En ce qui concerne la modélisation selon le modèle endoréversible, j'ai pu démontrer l'hypothèse dite "Hypothèse d'endoréversibilité" et tirer des relations servant à l'optimisation des paramètres fonctionnels et conceptuels des cycles frigorifiques à absorption. Tandis que pour le modèle irréversible, la modélisation a permis de tirer une relation reliant les rapports déjà cités et leurs températures correspondantes.

Une des caractéristiques des modèles mathématiques établis est de faire intervenir des surfaces d'échange et donc de permettre une étude de dimensionnement de l'installation basée sur l'optimisation. Ceci permet l'étude de l'effet des irréversibilités sur les performances d'un réfrigérateur solaire par absorption. En effet, je me suis intéressée à l'étude de l'effet des pertes dues aux irréversibilités sur les rendements des moteurs thermiques,  $R_{RT}$  et  $R_{MT_2}$ , les rapports des surfaces d'échanges couplées aux coefficients de d'échange par celui du convertisseur solaire thermique et celui de l'interface intermédiaire, l'entropie créée, la puissance de réfrigération, les surfaces d'échange et le COP.

Les études des systèmes trithermes sont toujours d'actualité. Ces systèmes n'ont pas recours au travail mécanique. On peut donc espérer des sources d'irréversibilités moins influentes d'où un meilleur rendement thermodynamique. En d'autre terme, la différence entre rendement réel et rendement idéal sera moins importante que celle des machines dithermes. Les COP de telles machines à absorption liquide commercialisées restent, suivant le procédé utilisé, sont de l'ordre de 0,3 à 0,7.

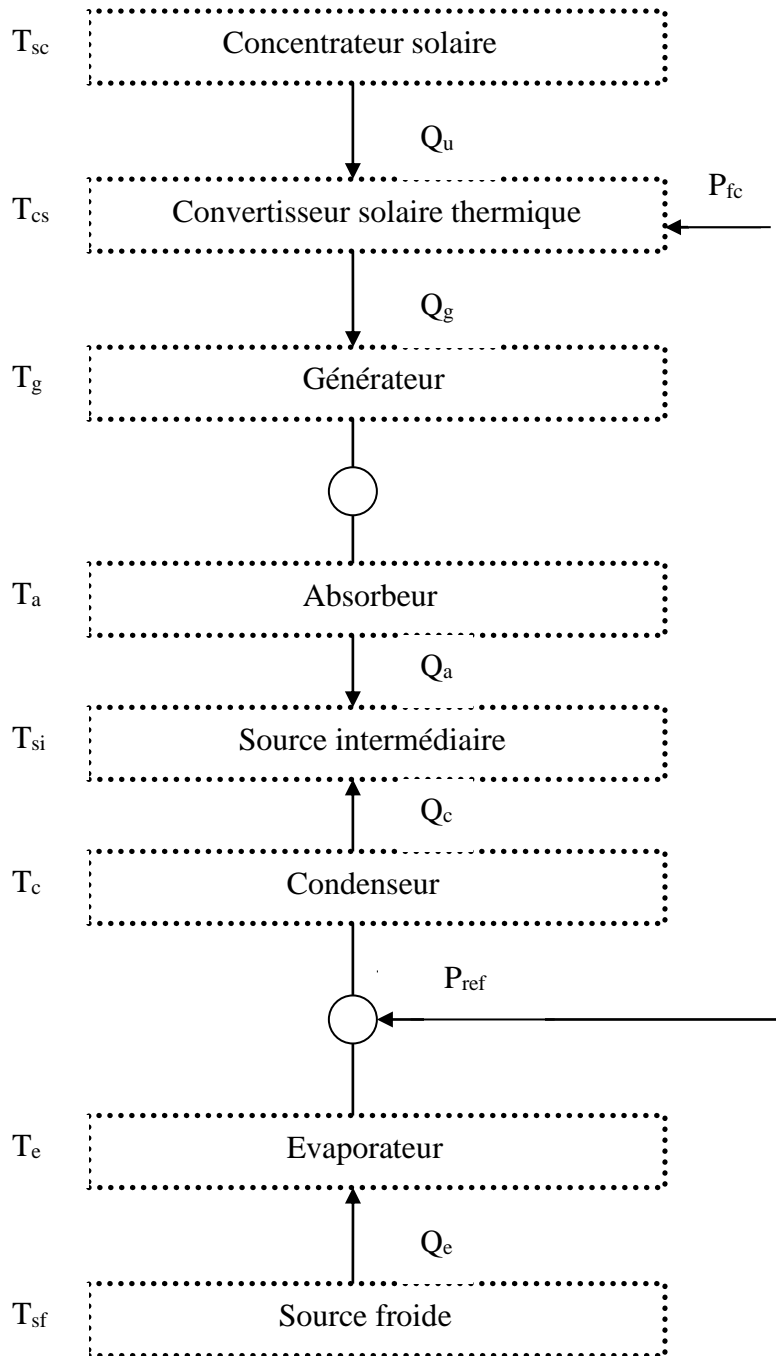


Figure 1.0.1. Modèle équivalent d'un réfrigérateur à absorption

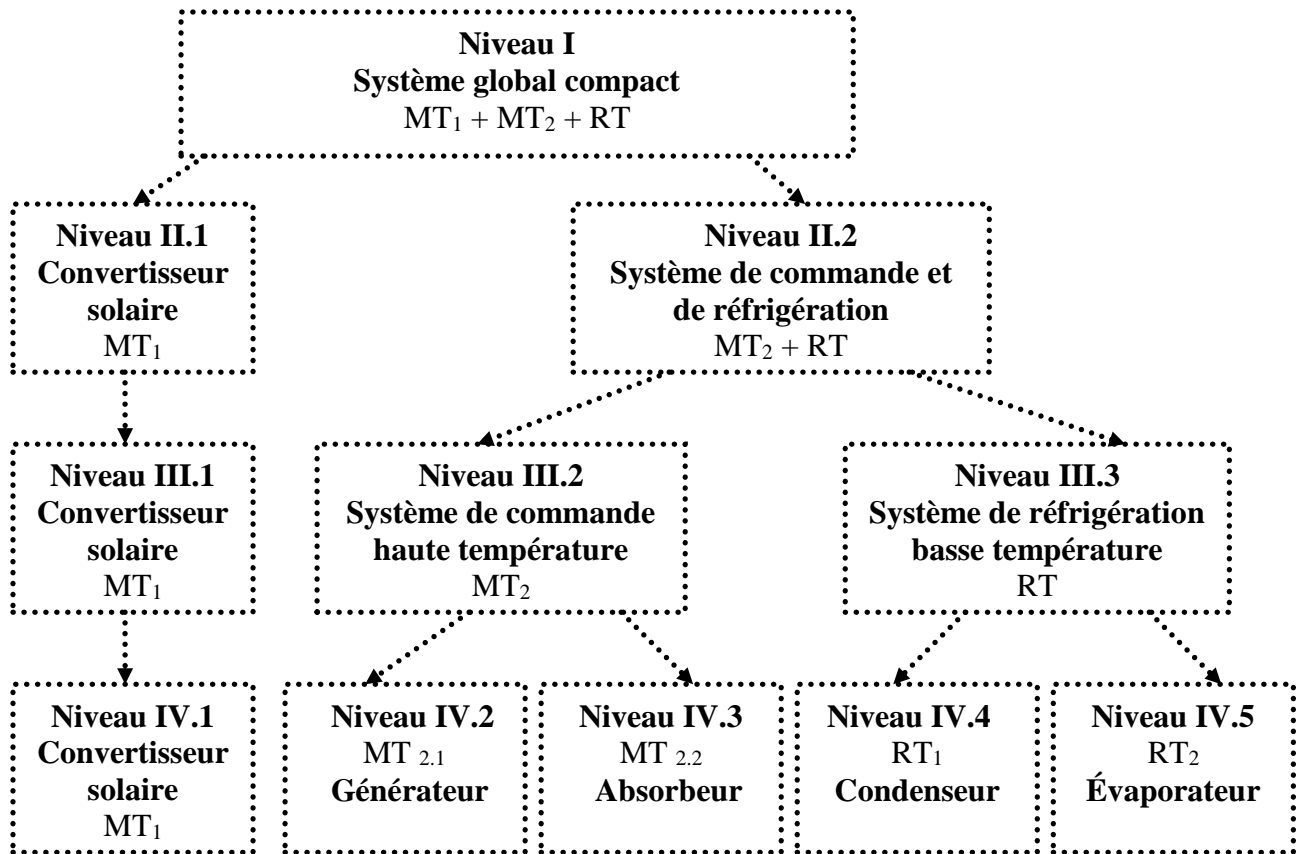


Figure 1.0.2. Décomposition hiérarchisée de l'installation de réfrigération par absorption solaire

Pour bien examiner et interpréter les résultats obtenus, j'ai mené une étude de l'effet des différents paramètres sur les performances en tenant compte des irréversibilités. Cette étude a permis de comparer la fiabilité des différentes approches proposées pour l'étude des irréversibilités, de concevoir une installation et de prévoir son comportement ainsi que ses performances. Dans un premier temps et vu que l'irréversibilité est un paramètre majeur qui gouverne la génération de l'entropie, et donc détermine la performance du cycle, j'ai étudié la génération d'entropie. Quelques résultats de la simulation sont présentés ci-après.

La figure 1.0.3 représente la variation d'entropie en fonction du rapport  $A_i/Q_e$  pour différentes valeurs de la température  $T_{sc}$  allant de  $80^\circ\text{C}$  à  $120^\circ\text{C}$  (zone pratique de travail). J'ai cherché un compromis entre le critère technico-économique  $A/Q_e$  (la surface totale d'échange  $A$  divisée par la charge  $Q_e$ ), et l'entropie : avoir des pertes minimales, dues aux irréversibilités du système, avec de faibles dimensions de l'installation, ce qui permet d'obtenir un COP maximal (Berrich et al., 2016.b). Cette courbe permet de déduire, à une charge et une température de travail  $T_{sc}$  fixées, la surface totale  $A$  ainsi que l'entropie du système. Citons à titre d'exemple, pour construire une machine frigorifique à absorption solaire vérifiant une surface totale d'échange de 28,5% de la charge de refroidissement  $Q_e$ , en se limitant au maximum à des irréversibilités équivalentes à une entropie de 0,265 kW/K, il faut travailler à une température  $T_{sc}$  au minimum de  $105^\circ\text{C}$ .

J'ai déterminé la zone de fonctionnement convenable. Elle correspond à la zone caractérisée par une faible production d'entropie et une performance optimale de la machine thermique (Berrich et al., 2016.b).

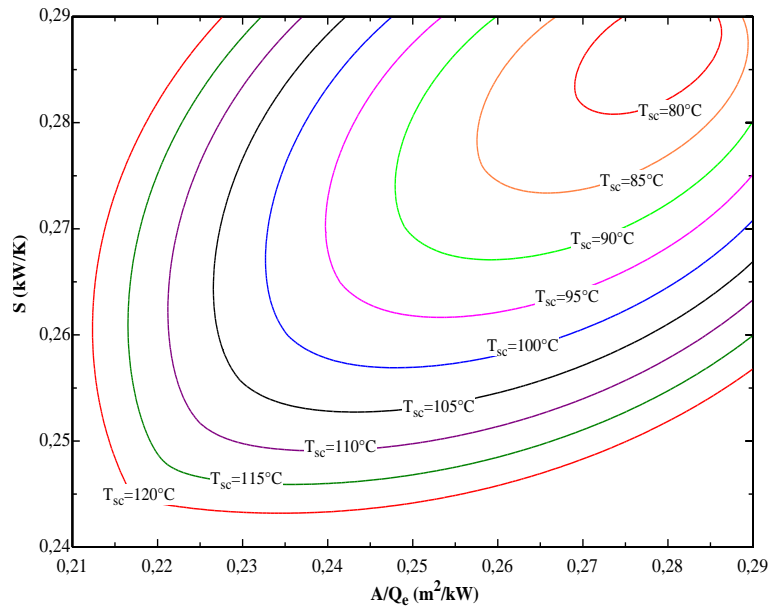


Figure 1.0.3. Effet du rapport technico-économique  $A/Q_e$  sur l'entropie pour différentes valeurs de la température  $T_{sc}$

Un bon constructeur cherche toujours une finalité économique, ce qui est impérativement en relation avec une surface minimale de sa machine en construction. Dans ce même ordre d'idée, j'ai mené une étude qui a permis de déduire que :

- (i) pour une réduction de la surface totale d'échange d'environ 4,5%, et en gardant la même température de travail  $T_{sc}$  de 105°C, les irréversibilités diminuent de 1%,
- (ii) pour garantir des irréversibilités plus faibles du système (une réduction d'entropie de 2,5%), ce qui s'accompagne d'une réduction de la surface d'environ 5%, une élévation de température  $T_{sc}$  de 35°C est recommandée.

J'ai déterminé numériquement la variation d'entropie en fonction du rapport  $A_i/Q_e$  pour différentes valeurs de la température  $T_{sc}$  allant de 80°C à 120°C (figure 1.0.4). Cette courbe permet de déduire, à une température de travail  $T_{sc}$  fixée, la surface totale  $A$  ainsi que l'entropie du système. J'ai remarqué qu'à des grandes valeurs de  $T_{sc}$ , l'entropie devient plus faible avec des surfaces acceptables. Citons à titre d'exemple, pour construire une machine frigorifique à absorption solaire vérifiant une surface totale d'échange de 4,4 m<sup>2</sup>, on obtient une diminution d'entropie de 4% pour une élévation de température  $T_{sc}$  d'environ 20°C.

J'ai également étudié l'effet de la température de la source chaude  $T_{sc}$  sur le COP pour différentes valeurs d'entropie (figure 1.0.5). J'ai constaté que dans cet intervalle de température, les variations du coefficient de performance, COP, ont un aspect réel (0,28 à 0,5), la zone pratique du travail. J'ai remarqué qu'une augmentation de la température de la source chaude implique une augmentation nette du COP, en dépit de la valeur d'entropie fixée, pouvant atteindre dans cette gamme de température un COP égale à 0.5 ce qui permet de conclure que le cycle de performance est très sensible à la température des sources externes. L'utilité de ces courbes est qu'elles permettent de tirer directement le COP pour des températures de source chaude fixées quelques soit l'entropie. En effet, pour une température  $T_{sc}$  de 115°C, une diminution d'entropie de 3% entraîne une élévation des performances du système d'environ 10%.

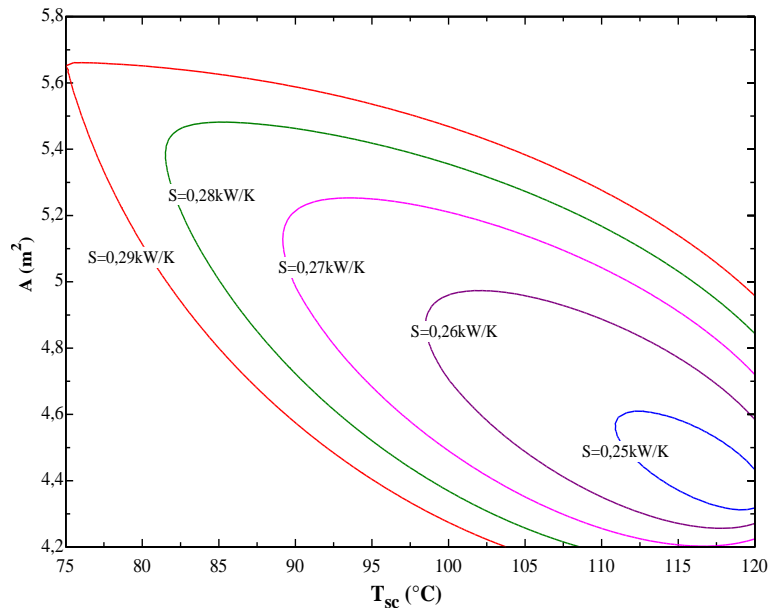


Figure 1.0.4. Effet de la variation d'entropie sur la surface d'échange totale pour une température  $T_{sc}$  allant de  $75^{\circ}\text{C}$  à  $120^{\circ}\text{C}$

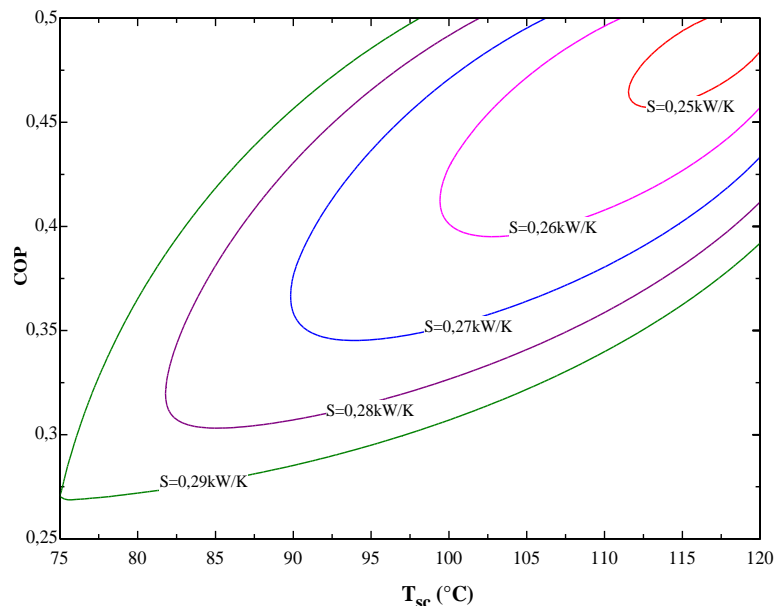


Figure 1.0.5. Effet de la température  $T_{sc}$  sur le coefficient de performance pour différentes valeurs d'entropie ( $T_{si}=28^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sc}=120^{\circ}\text{C}$ )

Pour conclure, les résultats numériques m'ont permis essentiellement de constater que :

- (iii) En ce qui concerne la modélisation selon le modèle endoréversible, j'ai pu démontrer en premier temps l'hypothèse dite "Hypothèse d'endoréversibilité" c'est-à-dire que l'analyse a permis de montrer que les températures du fluide frigorigène au condenseur et à l'absorbeur sont les mêmes. L'analyse des différentes grandeurs telles que le coefficient de performance COP, l'entropie et les surfaces d'échange en fonction des différents paramètres a permis de déduire l'effet des irréversibilités externes sur un tel système. En effet, les COPs et les surfaces d'échange trouvés sont très sensibles aux variations d'entropie (Berrich et al., 2016.a-b).
- (iv) Concernant les modèles endréversible (Berrich et al., 2011), exoréversible (Berrich et al., 2012) et irréversible, la modélisation a permis de tirer des relations mathématiques entre les conductances aux interfaces à celle du convertisseur solaire thermique et à

- celle de l'interface intermédiaire, ceci a permis l'étude de la distribution des surfaces d'échange.
- (v) Un critère fonctionnel et conceptuel pouvant être déduit de cette modélisation. Il s'agit d'une caractéristique technico-économique des analyses des réfrigérateurs et des pompes à chaleur (Berrich et al., 2016.b).
  - (vi) J'ai aussi déterminé l'effet des variations des températures des sources externes sur les performances du cycle. Les COP trouvés, dans les gammes des températures de travail choisies, ont un aspect réel. Ils sont de l'ordre de 5% à 63%.
  - (vii) En réalisant une étude comparative entre les modèles, les différents résultats montrent que le coefficient de performance relatif au modèle endoréversible est supérieur à celui du modèle irréversible. Cette différence entre les deux rendements est due aux irréversibilités négligées dans le modèle idéalisé.

### **3. Master 2 Recherche d'Ingénierie Chimique et Agro-alimentaire, spécialité Génie des Procédés ICA-GP (2007-2008): « Étude expérimentale des écoulements turbulents de liquides à travers des singularités »**

Vu la forte dépendance entre géométries et structures d'écoulement, les objectifs de ce travail de Master 2 était :i) la caractérisation de l'écoulement dans différentes singularités (divergent progressif, élargissement brusque) en absence et en présence d'une perturbation amont type coude, au sein d'une ligne hydraulique, ii) l'analyse de leurs effets sur la forme de l'écoulement et sur la répartition des forces de cisaillement pariétal afin de décrocher des bactéries adhérant d'une façon homogène à la surface des équipements de circuits agroalimentaires. J'ai alors analysé les cas de divergents progressifs (diffuseurs coniques) et d'un élargissement brusque en absence et en présence d'un coude afin de valider plusieurs modèles de turbulence (Codes commerciaux ou codes spécifiques) utilisés par le Centre Technique des Industries Mécaniques (*CETIM*) à Nantes. Ces modèles servent à prédire l'écoulement lors du nettoyage des circuits hydrauliques dans les industries agroalimentaires afin de maintenir la sécurité hygiénique au cours des cycles successifs de nettoyage. Ce travail s'inscrit alors dans le cadre de la continuité de l'étude *AQS2002 «Conception Hygiénique des équipements agroalimentaires nettoyés en place»*. Dans un premier temps, ces singularités ont été isolées une à une, puis en second lieu elles ont servi à étudier l'effet d'un coude situé en amont.

Pour les élargissements brusque et progressif, j'ai étudié les effets du changement de rapport de diamètres (aval/amont) et la direction de l'écoulement afin de mettre en évidence leurs influences sur la répartition des forces de cisaillement et les champs de vitesses. J'ai étudié expérimentalement ces champs, grâce à la technique laser de Vélocimétrie par Images de Particules (PIV). Ainsi, j'ai exploité l'effet de chaque géométrie sur la structure de l'écoulement pour : i) expliquer l'effet de l'association de plusieurs accidents hydrauliques sur la répartition des forces de frottement pariétal, ii) confirmer l'apparition des bifurcations et par suite, iii) valider l'utilisation d'un code de simulation numérique CFD (solveur hydrodynamique utilisant les modèles de turbulence).

Etant donné le fait que la nettoyabilité d'une installation industrielle dépend de son niveau de contamination initial, la première phase de mon travail était de réaliser des essais dans des conditions proches de la réalité sur un circuit hydraulique en présence de différentes singularités, pour mettre en évidence la structure hydrodynamique de l'écoulement les traversant. J'ai alors commencé par des mesures des pressions statiques le long des génératrices des canalisations

hydrauliques grâce à des capteurs de pression différentielle, puis j'ai réalisé des séries de mesures des champs de vitesse en utilisant la technique de PIV.

### 3.1. Dispositif expérimental

Pour l'étude de l'écoulement traversant des singularités : divergent progressif, élargissement brusque et l'écoulement en aval d'un coude, un dispositif expérimental a été mis à ma disposition au CETIM de Nantes (Photos des figures 1.0.6 et 1.0.7).

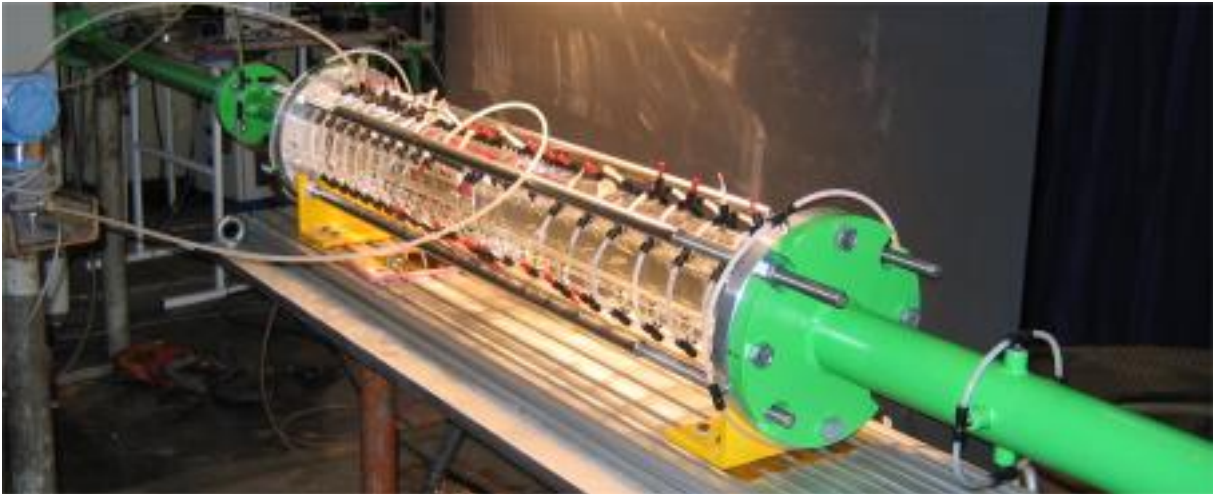


Figure 1.0.6. Photos du dispositif expérimental situé au CETIM à Nantes



Figure 1.0.7. a) Photos de la veine d'essais, b) zoom sur la singularité (divergent progressif)

La veine d'essais est formée principalement de tronçons transparents juxtaposés (en plexiglas). Elle est équipée également de prises de pression statiques sur 4 génératrices de long de la conduite (4 prises à  $45^\circ$  l'une de l'autre sur chaque section). Cette veine, disposée horizontalement, est de section circulaire à son intérieur et carrée à son extérieur. J'ai effectué des mesures à la fois sur la pression statique et sur la vitesse afin d'étudier les structures tourbillonnaires générées, et par suite confirmer l'apparition réelle des bifurcations. Ce dispositif a été conçu de façon à caractériser convenablement l'écoulement traversant des singularités interchangeables dans la veine: divergent progressif et élargissement brusque isolés (dans un premier temps). Dans une seconde étape, j'ai étudié l'effet d'un coude situé en amont des singularités précédemment citées.

Table. 1.0.1. Positions des zones de mesures lors de l'utilisation de la technique PIV

Singularité étudiée	Situation du coude à l'amont de la singularité étudiée	Zone de mesures 1 : Amont	Zone de mesures 2 : Singularité	Zone de mesures 3 : Aval
<b>Cône 16°</b> ( $Re_1, Re_2, Re_3$ )	Sans (plus de 100D)	à 1,5D	Singularité	aval à 1,5D
	50D	à 1,5D	Singularité	aval à 1,5D
	20D	à 1,5D	Singularité	aval à 1,5D
	10D	à 1,5D	Singularité	aval à 1,5D
<b>Cône 30°</b> ( $Re_1, Re_2, Re_3$ )	Sans (plus de 100D)	à 1,5D	Singularité	aval à 1,5D
	10D	- à 1.5D de la singularité - directement en amont	Singularité	- Aval à 1.5D - Directement en aval
<b>Élargissement Brusque</b> ( $Re_1, Re_2, Re_3$ )	Sans (plus de 100D)	directement en amont	Directement en aval de l'élargissement	----
	10D	directement en amont	Directement en aval de l'élargissement	----

Les caractéristiques du diffuseur conique (divergent progressif) que j'ai utilisé lors de cette étude sont : angle d'ouverture  $2\theta=16^\circ$  et longueur adimensionnelle  $n \approx 3,9$ . Ces caractéristiques de ce diffuseur permettent de se situer dans la zone de transition du diagramme de Kline (1959) (point A, zone b). J'ai ainsi mené une analyse expérimentale, par mesure des champs de vitesses, afin de vérifier le décrochement ou pas de la couche limite au niveau de la paroi de ce diffuseur. Le diffuseur a été situé entre deux longueurs droites, afin de limiter l'effet des accidents hydrauliques, situés en amont et en aval, sur l'établissement de l'écoulement. La partie conique a été située entre deux longueurs droites, la petite section a un diamètre intérieur de  $2,30 \cdot 10^{-2} m$ , et la grande section est de diamètre  $3,55 \cdot 10^{-2} m$ . Un paramètre  $H$  (de valeur  $1,25 \cdot 10^{-2} m$ ) a été défini. Celui-ci représente la différence entre le grand et le petit diamètre du divergent. Les caractéristiques géométriques de la deuxième singularité étudiée « Élargissement brusque » sont : diamètres respectifs des grande et petite sections sont de  $3,55 \cdot 10^{-2} m$  et de  $2,30 \cdot 10^{-2} m$ , avec un paramètre  $H = 1,25 \cdot 10^{-2} m$ . Dans l'installation, le coude a un rayon de courbure  $R_c = 3,1 \cdot 10^{-2} m$ . Le nombre de Dean dans les conditions d'écoulement choisies était supérieur ou égal à 21000. Cette valeur élevée donne une idée sur l'importance de la perturbation de l'écoulement causée par ce coude.

### 3.4. Vélocimétrie Laser par Images de Particules (PIV)

La principale technique de mesure que j'ai utilisée lors des expérimentations est la Vélocimétrie Laser par Images de Particules (PIV). Son principe général consiste à enregistrer des images de particules (traceurs) à des instants successifs. La comparaison de deux images successives permet de remonter localement au déplacement de chaque particule fluide et ainsi d'accéder au champ des vitesses à un instant donné. J'ai mis en place le système de PIV au CETIM. Il était essentiellement composé d'une caméra CCD (Canon Mega-Plus) de résolution  $1600 \times 1186$



pixels, d'un Laser de type *Nd-YAG 15mJ* (New Wave Solo) et d'un processeur de fabrication DANTEC. J'ai piloté l'ensemble grâce au logiciel «*FlowManager*» développé également par DANTEC. Pour l'acquisition des champs de vitesse dans le plan  $(x,y)$ , j'ai utilisé un miroir faisant une inclinaison de  $45^\circ$  avec le plan horizontal permettant de réfléchir la nappe laser formant ainsi un plan vertical à  $z=constante$  (Figure 6.a). Pour l'acquisition des champs de vitesse dans le plan  $(x,z)$ , j'ai positionné la nappe laser horizontalement à  $y=constante$ , l'image verticale de la caméra visant le plan  $(x,y)$  peut être réfléchi sur un plan horizontal  $(x,z)$  grâce au miroir qui fait  $45^\circ$  avec l'horizontale (Figure 8. b). L'ensemencement du milieu a été effectué à l'aide de particules sphériques de Polyamides (de diamètre  $50\mu m$  environ).

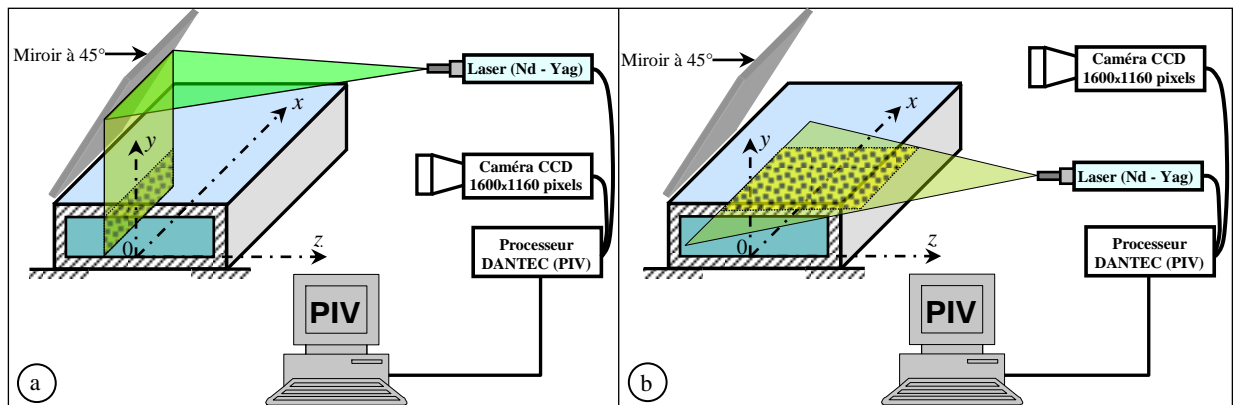


Figure 1.0.8. Dispositif de mesures par PIV : a) Mesures dans le plan  $(x, y)$  ; b) Mesures dans le plan  $(x, z)$

### 3.5. Résultats et discussion

L'objectif de l'ensemble des essais était de constituer une base de données expérimentales. Cette dernière a permis d'une part de définir le niveau de représentativité acceptable du modèle de turbulence nécessaire pour reproduire une dynamique correcte de l'écoulement, et d'autre part les critères retenus pour qualifier l'aptitude de nettoyage d'une portion de circuit. J'ai relié les résultats concernant les contaminations initiale et résiduelle avant et après nettoyage aux caractéristiques hydrodynamiques du circuit. J'ai également relié les degrés de contamination et de nettoyabilité aux phénomènes de turbulence pariétale, et en particulier à la taille des structures tourbillonnaires.

Mon travail de Master 2 ICA - GP a donc constitué une base de données expérimentale assez riche sur ces différents types de singularités dans des conditions proches de la réalité, afin de mettre en exergue la structure hydrodynamique et la réorganisation de l'écoulement les traversant. En effet, j'ai mesuré plusieurs grandeurs : i) la pression statique grâce à trois capteurs de pression différentielle raccordés à 75 prises de pression disposées sur quatre génératrices le long de la maquette en plexiglas transparent, ii) ainsi que les champs de vitesse en utilisant la technique de PIV, suivie de la technique d'extraction des structures tourbillonnaires (critère  $\Gamma_2$  et POD). Les différents éléments formant la maquette ont été conçus de façon à être démontables et interchangeables. La veine d'essais ainsi mise en place, a rendu le montage et le démontage de ces éléments accessible et économique pour l'étude de deux configurations de diffuseurs coniques et d'un élargissement brusque.

Les objectifs de départ étaient de prévoir de manière satisfaisante la chute de pression singulière occasionnée par la présence de telles singularités. Dans un premier temps, j'ai alors réalisé des mesures de la distribution de la pression, via les capteurs commandés par le logiciel AGILENT, qui étaient exploitées au CETIM de Nantes. Ces dernières m'ont permis de prédire les

zones d'éventuelles apparitions de bifurcations (ou structures tourbillonnaires), et m'ont aidé à la prise de décision sur le choix des zones de mesures les plus pertinentes par PIV. Dans un deuxième temps, j'ai donc réalisé des séries de mesures par PIV. La comparaison de ces mesures obtenues avec les calculs théoriques d'Idelc'Ick (1969) et les résultats de simulation numériques à partir de divers modèles de turbulence (CETIM, 2008), a conduit à des résultats très satisfaisants. J'ai réalisé une étude de caractérisation de l'écoulement dans des conduites droites cylindriques et à travers plusieurs diffuseurs coniques à différents angles d'ouverture et différentes configurations (singularités sans coude perturbateur et singularités précédés d'un coude perturbateur à  $10D$ ,  $20D$  et  $50D$ ), couramment utilisées en industrie laitière, grâce à des mesures de champs de vitesse par PIV, afin de valider des modèles de turbulence testés au CETIM de Nantes (2008). Ces modèles servent à prédire l'hydrodynamique de l'écoulement lors du nettoyage des circuits hydrauliques dans les industries agroalimentaires afin de maintenir la sécurité hygiénique au cours des cycles successifs de nettoyage.

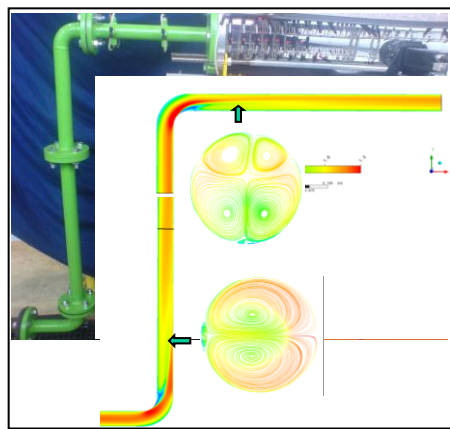


Figure 1.0.9. Photo de l'installation et représentation des vortex de Dean selon les calculs réalisés au CETIM de Nantes

Une étude hydraulique sur une conduite cylindrique droite située à l'entrée de la singularité m'a permis de qualifier et de valider le circuit ainsi que la principale technique de mesure utilisée, la PIV. En particulier, j'ai bien vérifié que mes résultats expérimentaux sont bien en accord avec la loi de Traînée modifiée (Guo, 2003), la loi de Puissance (1/7) et avec les résultats expérimentaux de Laufer (1954). Cette étude m'a permis de visualiser et de quantifier l'effet de chaque géométrie sur la structure et la nature de l'écoulement. Ces observations ont permis de caractériser ces effets sur l'efficacité du nettoyage et ont servi pour valider les codes commerciaux de CFD et éventuellement des modèles de turbulence et des solveurs hydrodynamiques spécifiques.

Pour une étude de l'écoulement turbulent traversant des singularités en vue de valider les différents modèles de turbulence testés par le CETIM, il était nécessaire de connaître au préalable les différentes grandeurs importantes régissant la turbulence ainsi que les modèles de turbulence. J'ai alors énuméré les différents modèles de turbulence existants, servant à l'étude des singularités, et j'ai défini aussi les grandeurs caractéristiques de turbulence ; à savoir les RMS, les tensions de Reynolds, les coefficients de dissymétrie et d'aplatissement, la vorticit    $\omega$ , la contrainte de cisaillement  $\tau$ , les crit  res  $Q$  et  $\Gamma_2$ , etc.

La vorticit    $\vec{\Omega}$  ( $= \omega \vec{u}_z$ ) est un vecteur utilis   pour mesurer le taux de rotation d'un   coulement. Sa direction, sp  cifiant les axes de rotation de l'  coulement, s'  crit sous la forme :

$$\vec{\Omega} = \frac{1}{2} \nabla \wedge \vec{V} \quad (1.18)$$

avec  $\vec{V}$  est le vecteur de vitesse et  $\nabla$  est l'op  rateur rotationnel.

Strawn et al. (1999) ont d  fini le centre de tourbillon comme   tant un maximum local du module de

la vorticité  $\omega$ . En 2D, le vecteur vorticité s'écrit :

$$\vec{\Omega} = \left( \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right) \vec{u}_z \quad (1.19)$$

où  $\vec{u}_z$  est le vecteur directionnel normale au plan (x,y).

La vorticité  $\omega$  s'écrit :

$$\omega(x, y) = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \quad (1.20)$$

Le centre de tourbillon est identifié comme étant un extremum local de la fonction vorticité  $\omega$ .

Le critère  $Q$  a été proposé par Hunt et al. (1988). La carte spatiale de  $Q$  est la superposition de deux termes, un terme de rotation défini par :

$$Q_\Omega = \frac{1}{2} \Omega^2 \quad (1.21)$$

et un terme de cisaillement dont l'expression est :

$$Q_s = -\frac{1}{2} S^2 \quad (1.22)$$

Les tourbillons apparaissent dans la région où l'écoulement est dominé par le tenseur rotation ( $Q_\Omega > Q_s$ ). Les structures tourbillonnaires sont identifiées par les iso-valeurs de  $Q$  positives, alors que leurs centres sont identifiés par les valeurs maximales de ce critère.

Le critère  $Q$  peut être écrit ainsi :

$$Q = \frac{1}{2} (\Omega_{ij} \Omega_{ij} - S_{ij} S_{ij}) \quad (1.23)$$

avec :

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2} (u_{ij} - u_{ji}) \quad (1.24)$$

et

$$S_{ij} = \frac{1}{2} (u_{ij} + u_{ji}) \quad (1.25)$$

Ce qui donne, dans le cas incompressible :

$$Q = -\frac{1}{2} u_{ij} u_{ij}$$

Or d'après l'équation de Poisson, on a :

$$\nabla^2 p = -\rho u_{ij} u_{ji}$$

Ce qui permet d'écrire que :

$$\nabla^2 p = 2\rho Q$$

On déduit alors qu'une pression maximale aux limites est obtenue pour  $Q > 0$  ; ce qui implique la présence de structure tourbillonnaire à l'intérieur des régions ayant un minimum local de pression.

En deux dimensions (2D), le critère  $Q$  s'écrit sous la forme :

$$Q = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 - \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 - \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 \right] \quad (1.26)$$

J'ai effectué le calcul du critère  $\Gamma_2$  sur chaque champ, et j'avais reconstruit des séquences vidéo sur ce critère. L'objectif de ce critère est d'extraire convenablement les structures tourbillonnaires en se basant sur leurs rotations dans l'écoulement, car la vorticité  $\omega$  ne permet pas de distinguer entre cisaillement et rotation. La fonction  $\Gamma_2$  est définie par :

$$\Gamma_2(P) = \frac{1}{S} \int_{M \in S} \frac{(\overline{PM} \wedge (\overline{U_M} - \vec{u})) \cdot \vec{Z}}{\|\overline{PM}\| \cdot \|\overline{U_M} - \vec{u}\|} dS \quad (1.27)$$

où :

$$\vec{u} = \frac{1}{S} \int_S U dS, \text{ est la vitesse locale de convection.}$$

J'ai déterminée ces dernières, en exploitant les mesures expérimentales obtenues par Vélocimétrie à Images de Particules (PIV), via des algorithmes de calcul élaborés sous Matlab® au GEPEA par le professeur Fethi Aloui et que j'ai exploité pour déterminer ces différentes grandeurs. Les résultats du critère  $\Gamma_2$  pour chaque champ instantané traité ont été compilés les uns à la suite des autres dans un fichier ASCII. Cette reconstruction de la séquence vidéo est infiniment lente à cause du nombre de boucles nécessaires dans les algorithmes du traitement (plus de 4 à 5h par séquence vidéo de 385 images sur un processeur *Centrino-Duo* à 2GHz).

### 3.5.1. Élargissement progressif d'angle 16°

J'ai mis en évidence l'effet de la taille des particules d'ensemencement sur la qualité des mesures dans un élargissement progressif d'angle 16° (figure 1.0.10). En effet, à titre d'exemple, pour  $Re = 37000$ , les différentes observations sur les lignes iso-valeurs de la composante axiale de vitesse (figure 1.0.10.a) et des lignes iso-valeurs du tenseur de Reynolds (figure 1.0.10.b) montrent que les petites particules sont mieux capables de suivre l'écoulement dans les zones en proche paroi. Cela peut être expliqué, car usuellement, on ne retient que les effets de traînée (sensibles aux effets de paroi) pour caractériser le comportement hydrodynamique des particules, et en négligeant la force d'Archimède, les effets de pression, de la masse ajoutée (important si l'écoulement n'est pas uniforme), le terme de Basset et de Lift (effets significatifs dans les zones fort cisaillements) (Berrich et al., 2016). J'ai donc remarqué qu'en se plaçant dans ce cas idéal, les petites particules ne se dissocient pas de la phase porteuse.

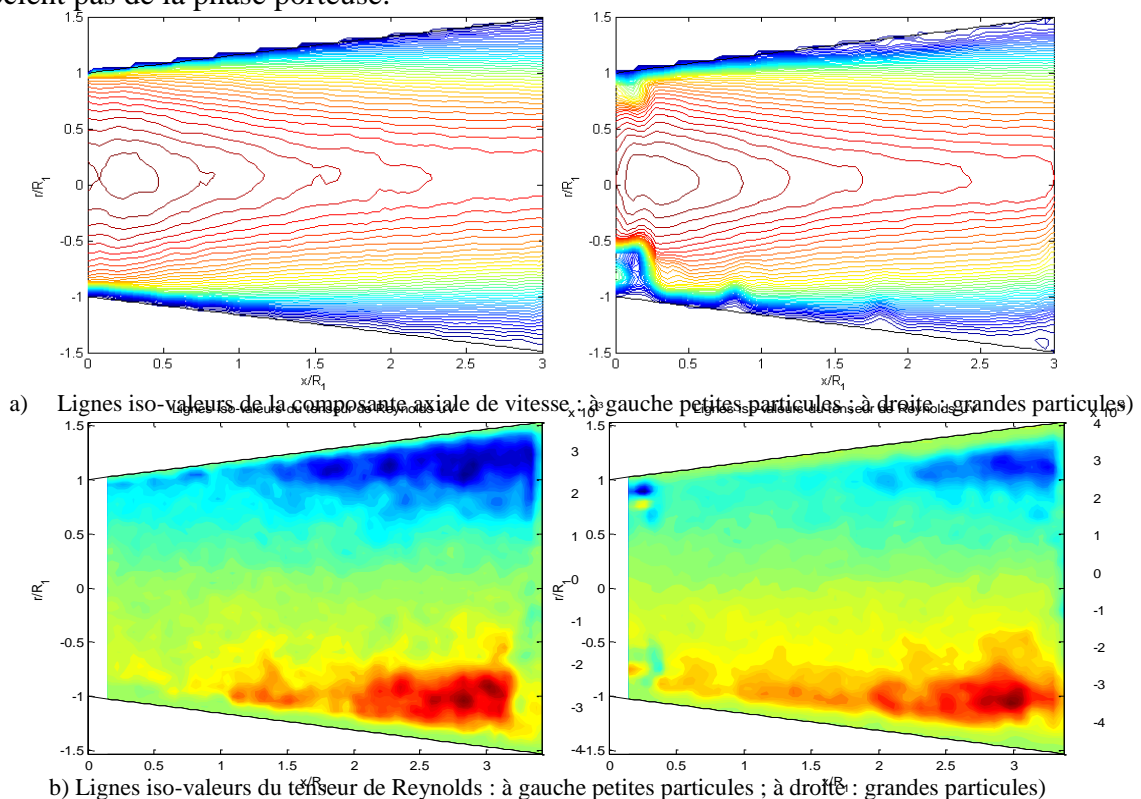
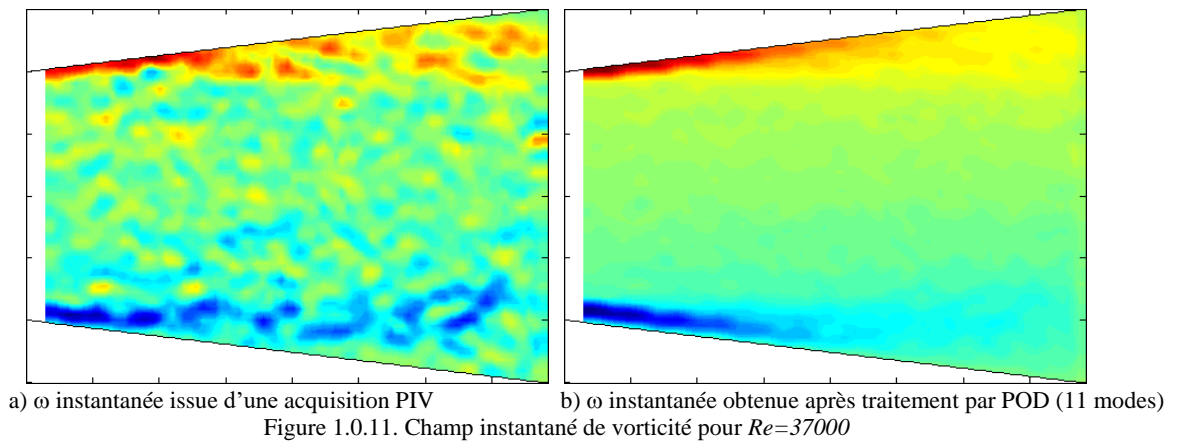


Figure 1.0.10. Comportement hydrodynamique des particules dans le diffuseur selon les résultats obtenus par PIV pour  $Re = 37000$

La figure 1.0.11.a représente le champ instantané de la vorticité  $\omega$  obtenu après les traitements des données de PIV pour  $Re=37000$ . La visualisation de l'écoulement dans cet élargissement progressif à faible angle d'ouverture ( $16^\circ$ ) a révélé une légère perturbation de la dynamique globale avec un détachement, aussi bien en haut qu'en bas, à partir d'une longueur d'environ  $\frac{1}{4}$  de la longueur totale du cône ; soit un  $x \approx 18mm$ . Ce décollement se développe un peu tôt en bas qu'en haut du cône. Cela est dû à la dissymétrie déjà détectée conformément aux déductions d'Idelc'ick (1969). Les structures tourbillonnaires ainsi observées ne sont pas suivies par la formation d'une zone de recirculation stable et bien développée (Berrich et al., 2016).



L'utilisation de la vorticité  $\omega$  comme critère de détection des structures tourbillonnaires n'est pas adapté en présence du cisaillement important en paroi. Dans ce cas, le recours au critère  $Q$  ou  $\Gamma_2$  est généralement préférable, car ces derniers ne sont pas sensibles au cisaillement (Berrich et al., 2016).. La figure 1.0.12 représente un exemple de champ instantané pour le critère  $\Gamma_2$  obtenu après le post-traitement des données de PIV sur une surface de 7 couches et pour  $Re=37000$ . Le résultat obtenu met en évidence la présence de fort niveau de turbulence du sillage et le décollement au niveau de la couche limite près des parois avec une existence concrète de structures tourbillonnaires, certes désordonnées, et qui ne sont pas forcément répétitives (absence de zones de recirculation) (Berrich et al., 2016).

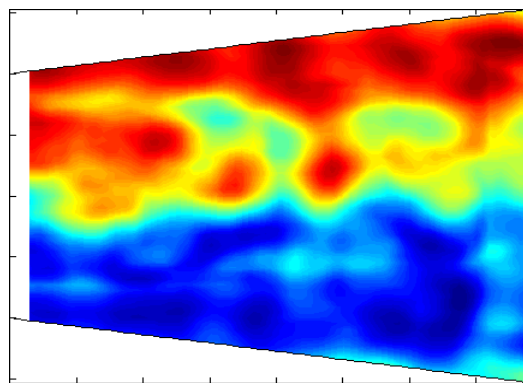


Figure 1.0.12. Champ instantané du critère  $\Gamma_2$  obtenu après le post-traitement des données de PIV sur une surface de 7 couches pour  $Re=37000$

### 3.5.2. Élargissement progressif d'angle $30^\circ$

Dans un élargissement progressif d'angle  $30^\circ$ , le profil de vitesse (figure 1.0.13) illustre une allure particulière distinguée par la présence des vitesses négatives, aussi bien en haut qu'en bas dans la zone en proche paroi. Ceci prouve l'existence de zones de recirculation (asymétriques) au voisinage des parois dans ce type de diffuseur et pour les conditions d'écoulement testées. L'asymétrie du profil, observée par rapport à l'axe du diffuseur, prouve que la dynamique de

l'écoulement, après l'expansion progressive, n'est pas la même dans les parties haute et basse de la singularité.

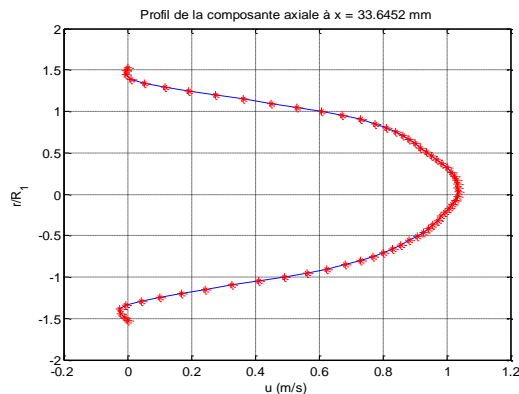
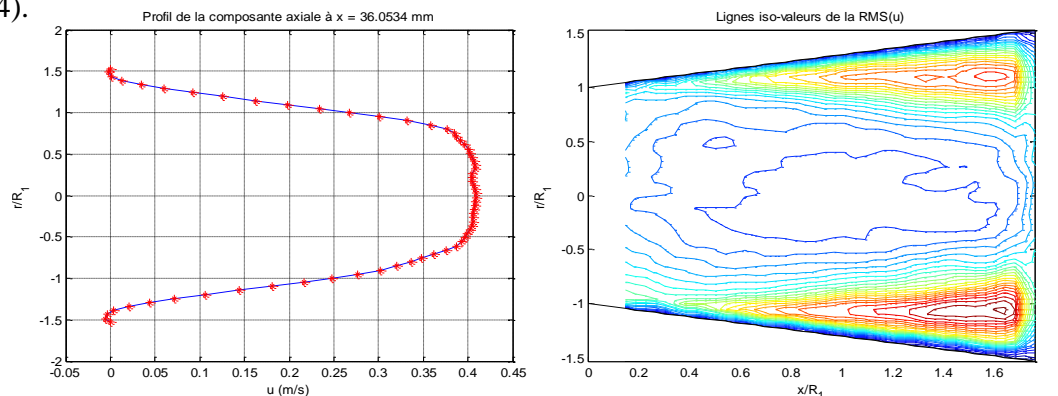


Figure 1.0.13. Profil de la composante axiale de vitesse à  $x=1.1D$  pour  $Re=37000$

En se basant sur les résultats de PIV obtenus dans les zones en amont et en aval de la singularité, j'ai constaté que la turbulence de l'écoulement dans cette dernière est plus importante que pour le cas une conduite droite. Par analogie avec les études menées dans des conduites dans lesquelles on a une turbulence homogène et isotrope, et où les coefficients de dissymétrie et d'aplatissement sont respectivement égaux à environ  $-0,4$  et  $3$ , j'ai remarqué qu'en présence de la singularité, ces coefficients deviennent nettement plus importants (en valeurs absolues). Ceci permet de montrer que cette dernière est le lieu d'une augmentation de l'agitation lors du décollement de couche la couche limite.

L'insertion d'un coude situé à  $10D$  en amont de l'élargissement progressif d'angle  $30^\circ$ , révèle un effet significatif de la déformation de l'écoulement et sur l'évolution du champ de vitesse (figure 1.0.14).



a) Profil de la composante axiale de vitesse  $u$  à  $x=1D$

b) Lignes iso-valeurs de la RMS de  $u$

Figure 1.0.14. Profil de la vitesse axiale  $u$  et lignes iso-valeurs de la RMS de  $u$

Selon la figure 1.0.14a, j'ai constaté qu'il y a une répartition asymétrique des vitesses dans une section donnée du diffuseur, et en particulier près de la paroi. En effet, le profil de vitesse présente la forme caractéristique d'un écoulement turbulent pleinement développé, avec un aplatissement dans la partie centrale de la conduite. Les valeurs négatives de la composante axiale de vitesse en haut et en bas du diffuseur conique reflètent la présence de zones de recirculation, légèrement dissymétriques (Berrich et al., 2016).

### 3.5.3. Validation expérimentale de modèles de turbulence

Parmi les modèles testés (SST, SST-LRC, SST-EARSM, et RSM-BSL), le modèle SST est le seul à prédire une bifurcation dans le cas de l'élargissement progressif d'angle  $2\alpha=16^\circ$  alimentée par un flux établi. Cette bifurcation n'a pas été observée expérimentalement. Une variante de ce modèle a été alors testée. Elle a permis de retrouver une solution cohérente. Nous avons constaté aussi, en réalisant une étude comparative, que les autres modèles sont en accord avec nos résultats

expérimentaux dans le cas d'une singularité isolée, ou précédée d'un coude perturbateur à  $50D$ . Toutefois, il existe un décalage entre les résultats obtenus par PIV et les résultats numériques dans les cas de singularités précédées par un coude perturbateur assez proche, se situant à  $10D$  et à  $20D$ .

L'étude expérimentale de l'élargissement progressif ( $2\alpha=16^\circ$ ) a révélé l'inexistence de zones de recirculation quelque soit la nature de l'écoulement turbulent à l'amont de cette singularité. Ainsi, suite à ce constat expérimental, les résultats numériques du modèle de turbulence SST ont été alors mis en doute, sachant que celui-ci est le seul de son genre à être capable de prévoir une bifurcation dans ce cas précis de singularité (CETIM, 2005).

La figure 1.0.15 représente une comparaison des résultats numériques obtenus par le CETIM (2008) aux résultats expérimentaux que j'ai réalisés par PIV pour le cas du diffuseur conique d'angle  $2\alpha=16^\circ$ , sans perturbation en amont et pour un nombre de Reynolds de 37000. Ce nombre de Reynolds correspond au débit minimal utilisé lors de l'opération du nettoyage dans l'industrie agroalimentaire. Les modèles testés étaient : le SST LRC, le SST EARSM et le RSM BSL. Pour le diffuseur conique cité précédemment, un exemple de résultat est illustré par la figure 1.0.15. Les profils de la composante axiale de vitesse ainsi obtenus numériquement et expérimentalement en trois positions (à  $0,6D$  et  $1,3D$  et à  $1,45D$  du début de la singularité), montrent que les modèles de turbulence ainsi testés sont en accord avec les résultats expérimentaux.

La figure 1.0.16 montre l'effet d'un coude placé respectivement à  $50D$ , à  $20D$  puis à  $10D$  en amont du diffuseur conique à  $16^\circ$ , et pour un nombre de Reynolds de 37000. Ces évolutions mettent en évidence une confrontation entre les résultats numériques et expérimentaux. L'écart constaté entre les profils expérimentaux et ceux obtenus numériquement selon les différents modèles testés, révèle une forte influence du coude perturbateur situé à  $20D$  et celui placé à  $10D$  en amont de la singularité étudiée, et l'incapacité des différents modèles à simuler convenablement un tel type d'écoulement. Ce constat est révélateur de la nécessité de disposer d'une large base de données expérimentale, afin de mieux prendre en compte tous les phénomènes physiques lors de l'étude et améliorer ensuite l'efficacité de ces modèles.

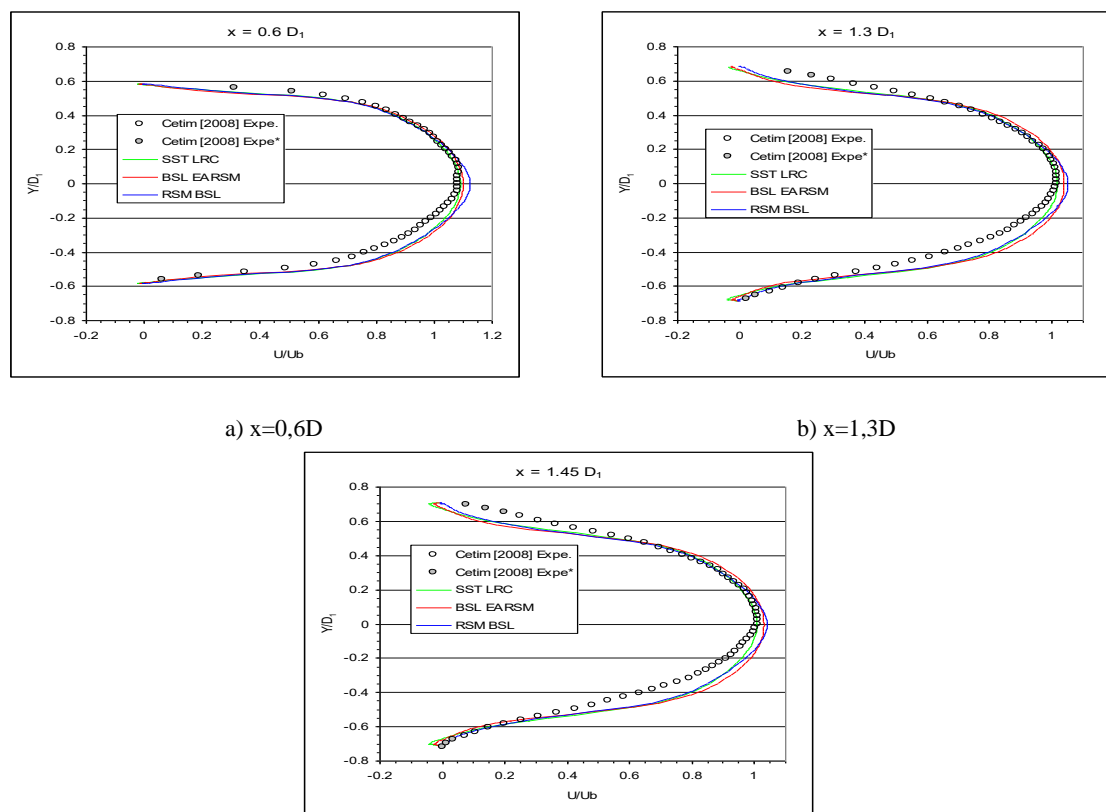
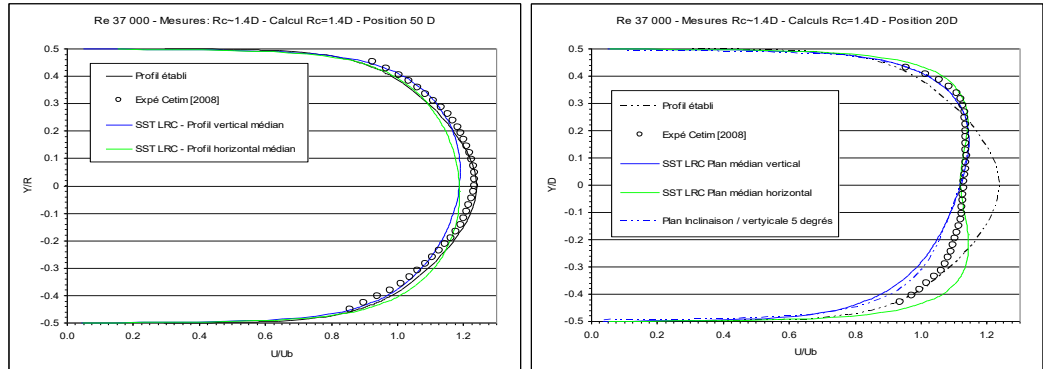
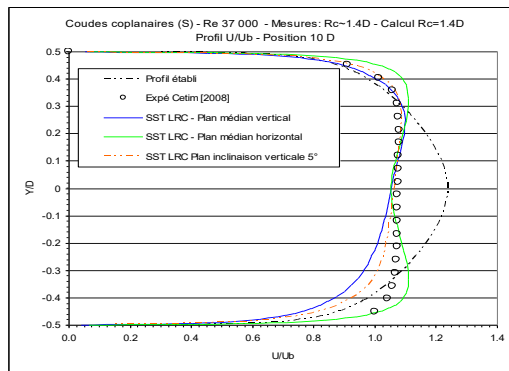


Figure 1.0.15. Profils de vitesse dans le diffuseur à  $16^\circ$ , sans coude, à différentes positions dans la singularité (CETIM, 2008)



a) Cas de singularité avec coude situé en amont à 50D

b) Cas de singularité avec coude situé en amont à 20D



c) Cas de singularité avec coude situé en amont à 10D

Figure 1.0.16. Profils de vitesse dans le diffuseur à  $16^\circ$ , avec coude (CETIM, 2008)

Pour conclure, les principaux résultats obtenus sont :

- Dans l'étude qualitative de l'écoulement, la visualisation a joué un rôle important dans la compréhension des déformations de l'écoulement en aval d'un élargissement. Dans le diffuseur axisymétrique dont l'angle au sommet est de  $16^\circ$ , le décollement de la couche limite n'est pas suivi par la formation d'une zone de recirculation dans la gamme des nombres de Reynolds étudiés. Tandis que, dans un élargissement brusque ( $2\alpha=180^\circ$ ), la zone de recirculation est plus développée que dans le cas d'un élargissement progressif ( $2\alpha=30^\circ$ ). Cela implique que lorsque l'angle augmente, la zone de recirculation devient de plus en plus large. Il se forme alors dans la section large un jet, séparé de l'écoulement principal par une surface de séparation, qui se désagrège et s'enroule en puissants tourbillons. Les interactions entre les tourbillons de différentes échelles et les bactéries en suspension ou adhérentes à une surface déterminent alors le degré de nettoyabilité du circuit hydraulique.
- Un élargissement présente à sa base une zone pouvant être difficilement nettoyable, conformément aux résultats numériques obtenus par le CETIM en 2008 (faible taux de cisaillement, faible fluctuation de ce taux). La déformation de l'écoulement, induite par la présence de singularités amont, joue alors un rôle majeur dans la caractérisation de la nettoyabilité de l'élément étudié.
- Un coude perturbateur placé à une distance de  $10D$  en amont de l'élargissement génère la création de structures tourbillonnaires (vortex de Dean) qui sont convectées dans l'écoulement vers la singularité étudiée. Il semble que la présence de telles structures n'améliore quasiment pas le nettoyage du tronçon traversé.



- J'ai appliqué la technique de POD aux champs de vitesses issus des mesures par PIV pour les différents cas étudiés sur les élargissements brusques. J'ai constaté que l'extraction des modes les plus énergétiques a permis de reconstruire l'écoulement à travers la singularité étudiée. L'étude énergétique a montré que les 13 premiers modes de l'écoulement contiennent plus de 99,3% de l'énergie totale. Toutefois, dans le cas d'un coude perturbateur situé à  $10D$  en amont de l'élargissement, et pour un point donné dans cette singularité, le nombre de modes se triple (35 modes) pour récupérer cette même quantité d'énergie, car la turbulence devient de plus en plus importante (Berrich et al., 2016).

### **3. Thèse de Doctorat : Analyse expérimentale des interactions écoulement - paroi par PIV et polarographie en utilisant des sondes multi-segmentées : Application à un rhéomètre plan-plan et un système de Couette-Taylor (2008-2011)**

Mes principaux objectifs durant ma thèse de doctorat étaient les suivants :

Dans un premier temps :

- ✓ Concevoir et mettre en place un banc d'essai adapté à l'étude de l'interaction écoulement-paroi,
- ✓ Étudier la dynamique des vortex sous l'effet d'un écoulement axial, perturbation, oscillation,
- ✓ Valider expérimentalement le code numérique de la méthode inverse développé au GEPEA dans le cadre de la thèse de Farid Rehimy (Rehimy, 2006.a) et Rehimy et al., 2006.b),
- ✓ Déterminer une forme d'identification des vortex par la mesure de leurs gradients pariétaux de vitesses grâce à la technique polarographique.

Dans un second temps :

- ✓ En coopération avec le partenaire n°2 du projet ANR (LMTAI), fournir une base de données expérimentales sur les écoulements de CT sans et avec un écoulement axial,
- ✓ En coopération avec le partenaire n°3 du projet ANR (M2P2), valider expérimentalement un code CFD de simulation numérique sur la dynamique des structures tourbillonnaires, développé par le laboratoire M2P2.

Un schéma global du travail que j'avais réalisé en thèse de doctorat est présenté dans la figure 1.0.17. J'ai étudié deux applications typiques pour : i) des écoulements oscillants sur un rhéomètre plan-plan (RPP) (Figure 1.0.18) en utilisant différents types de sondes électrochimiques (Figure 1.0.19) permettant de valider la méthode inverse dont le principe est schématisée dans la figure 1.0.20, ii) pour des écoulements de Couette-Taylor (SCT) (Figures 1.0.21, 1.0.22 et 1.0.23) sans et avec un écoulement axial et iii) pour des écoulements de Couette-Taylor sans et avec perturbation types oscillation, accélération brusque ou progressive. J'ai réalisé trois études. Dans un premier temps, j'ai fait une étude qualitative par visualisation par le Kalliroscope (Figure 1.0.24). Dans un deuxième temps, j'ai réalisé une étude quantitative du champ de vitesse par la technique laser Vélocimétrie par Images de Particules PIV (Figure 1.0.25). Dans un troisième temps, j'ai fait une étude quantitative du transfert de masse et du gradient de vitesse pariétal par la technique polarographique en utilisant des sondes multi-segmentées (Figure 1.0.26).

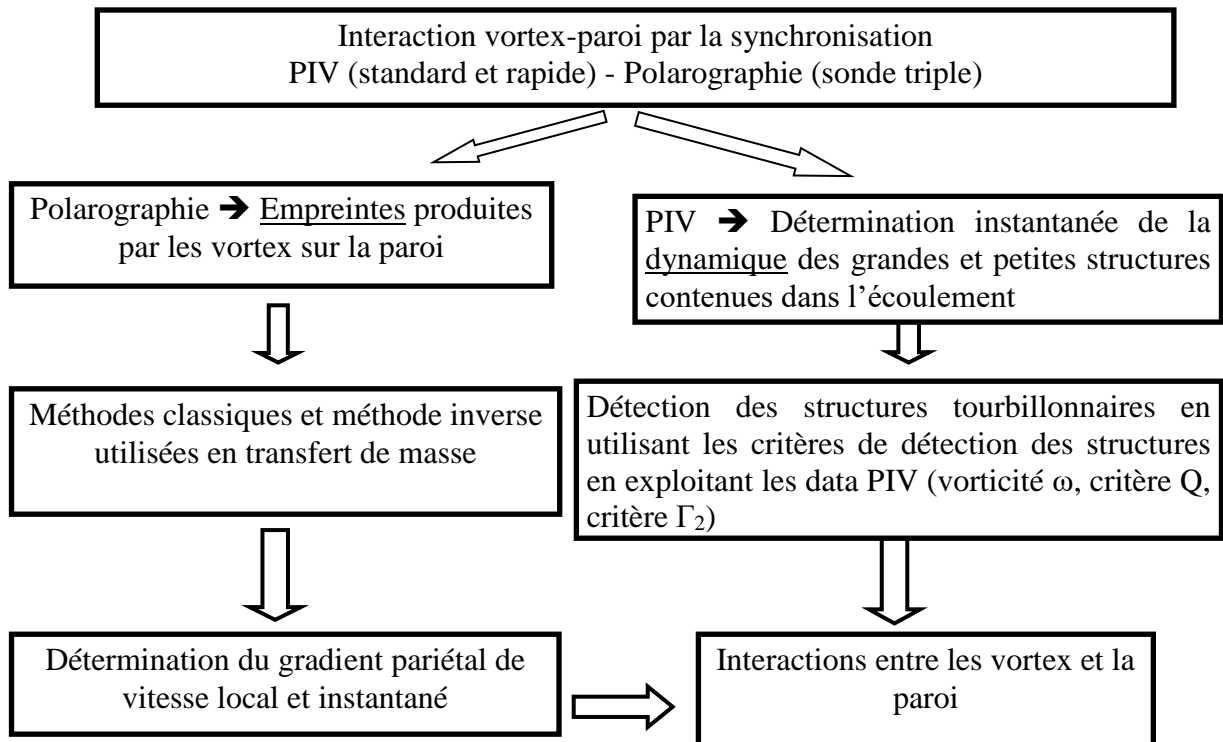


Figure. 1.0.17. Schéma global du travail de thèse de doctorat

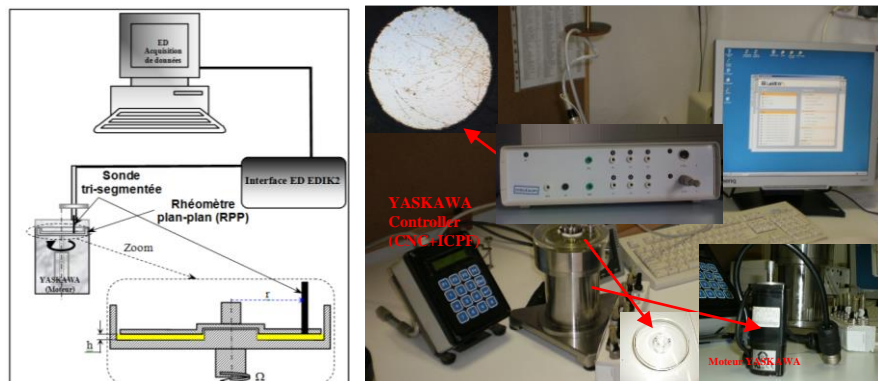


Figure. 1.0.18. Schéma descriptif de l'installation expérimentale du rhéomètre plan-plan couplé à une interface électrochimique

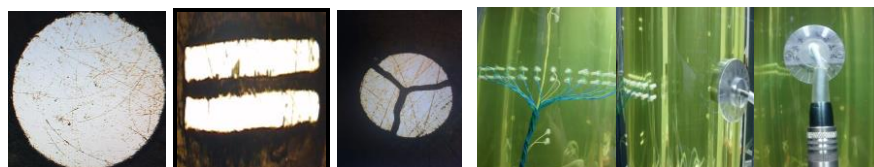


Figure. 1.0.19. Microphotographies et photos des sondes électrochimiques simples, doubles et triples utilisées

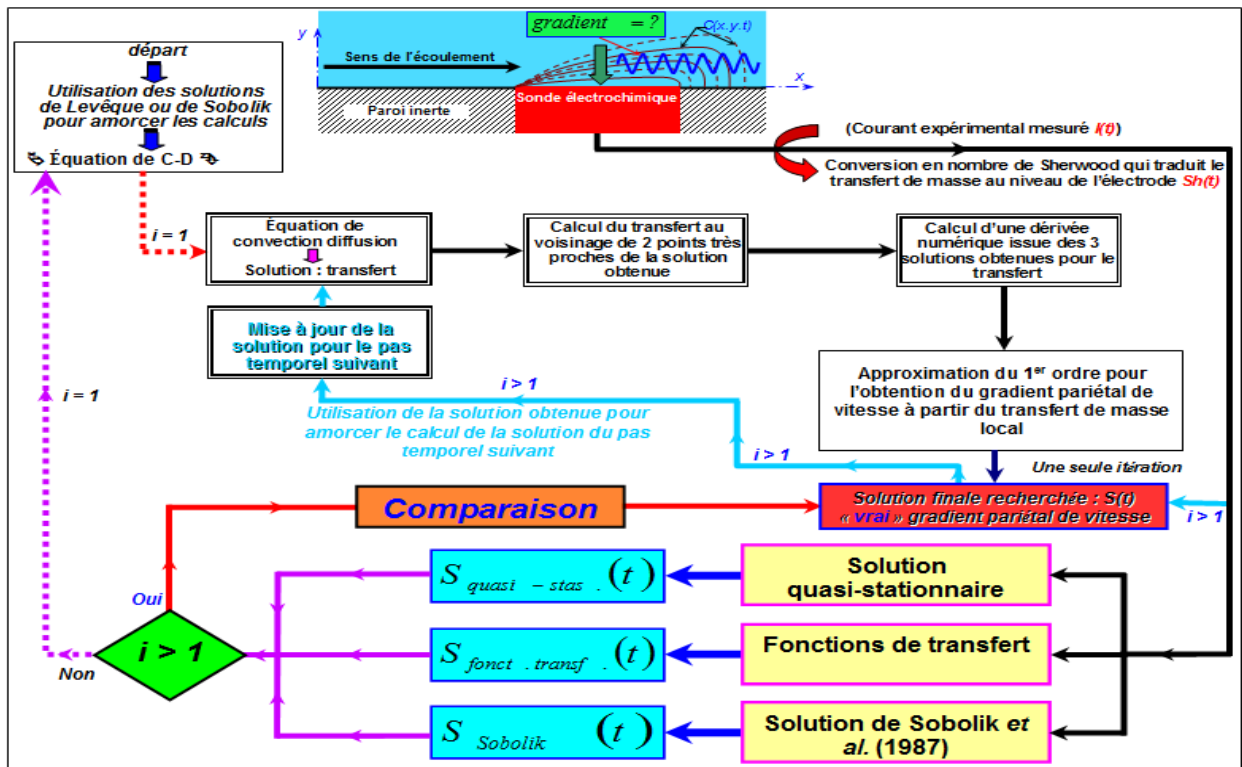


Figure. 1.0.20. Schéma explicatif du principe de la méthode inverse

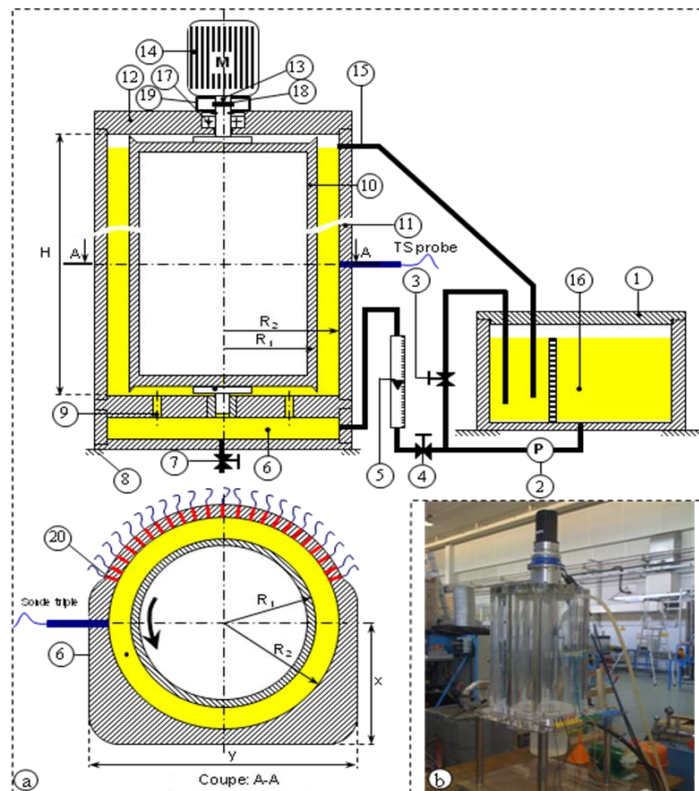


Figure 1.0.21. Schéma (a) et photo (b) de l'installation expérimentale du système de Couette-Taylor

- a) Vue schématique du système de Couette-Taylor équipé des sondes simples et triples : 1 Réservoir de stockage; 2 Pompe; 3 By-pass; 4 Soupapes de control du débit; 5 Débitmètre; 6 Réservoir d'alimentation du CT; 7 Vanne de vidange; 8 Support; 9 Trous d'approvisionnement pour le remplissage homogène de l'entrefer (8 trous); 10 Cylindre intérieur de CT; 11 Cylindre extérieur de CT; 12 Flasque permettant

d'éviter d'avoir à effectuer l'étanchéité; 13 Arbre du moteur; 14 Moteur électrique; 15 Tuyau de retour de l'écoulement; 16 Bac de stockage; 17 Couple élastique; 18 Disque de protection; 19: Sonde circulaire.

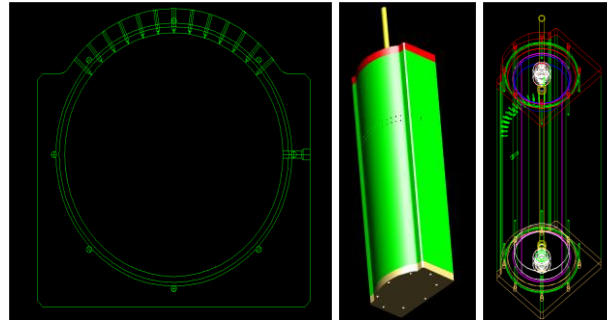


Figure 1.0.22. Schémas de conception du SCT montrant l'emplacement des sondes sur la paroi interne du cylindre extérieur du SCT (réalisé sous AutoCAD)

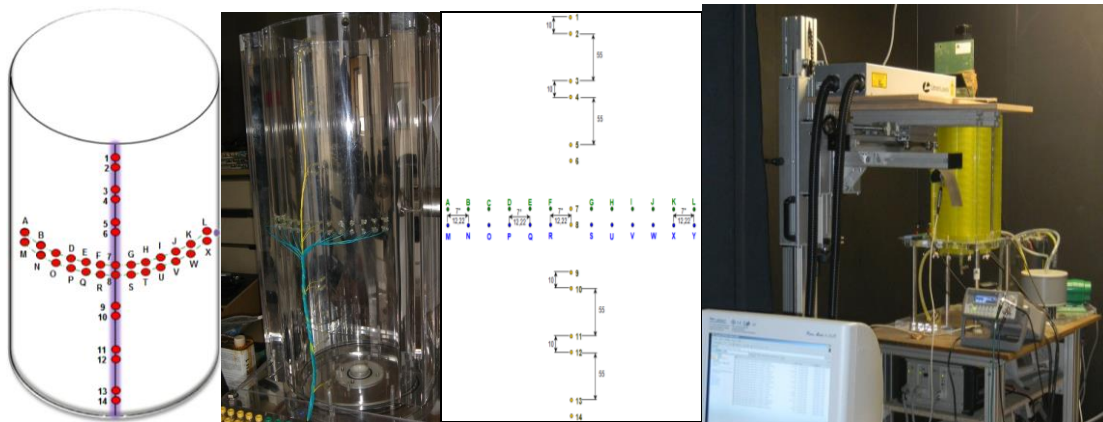


Figure 1.0.23. Disposition des sondes électrochimiques implantées sur le dispositif de Couette Taylor

Suite à un séjour de recherche à l'académie des sciences à Prague en République Tchèque durant ma thèse de doctorat, j'ai validé expérimentalement la méthode inverse en transfert de masse, en imposant un écoulement oscillant à un RPP (Figure 1.0.18), pour les cas de sonde simple, double et triple (Figure 1.0.19) en réalisant plusieurs séries d'expériences en utilisant la méthode polarographique. J'ai réalisé une analyse critique qui a permis de mettre en évidence les avantages et les inconvénients de la méthode séquentielle et de définir ces domaines d'application. J'ai vérifié la méthode inverse sur un intervalle de nombre de Péclet (défini par l'équation 1-1) variant entre  $4,58 \cdot 10^3$  to  $1,06 \cdot 10^5$  afin de pouvoir comparer avec les méthodes linéaires classiques de détermination des gradients de vitesse à partir de mesures de transfert de masse.

$$Pe = \frac{\bar{S}l^2}{D} \quad (1-1)$$

J'ai développé un algorithme optimal sous Matlab® pour le post-traitement des signaux et pour programmer des méthodes usuelles généralement utilisées en polarographie pour la détermination du gradient de vitesse à savoir la méthode de Lévêque (1928); la méthode de Sobolik et al., 1987 et la méthode de Deslouis et al., 1990.

$$Sh_{Lev}(t) = 0.807 Pe(t)^{1/3} = 0.807 \left( \frac{S(t)l^2}{D} \right)^{1/3} \quad (1-2)$$

Une correction de la solution de Lévêque (1928) est proposée par Sobolik et al. (1987) :

$$S_{Sob}(t) = S_q(t) + \frac{2}{3} \theta(t) \left( \frac{\partial S_q(t)}{\partial t} \right) \quad (1-3)$$

où :

$$S_q = S_{Lev} = \frac{D}{l^2} \left( \frac{Sh(t)}{0.807} \right)^3 \quad (1-4)$$

et :

$$\theta(t) = 0.486 l^{\frac{2}{3}} D^{-\frac{1}{3}} S_q(t)^{\frac{2}{3}} \quad (1-5)$$

La fonction de transfert de Deslouis et al. (1990) est dérivée de la fonction de transfert proposée par Nakoryakov et al., (1986). Elle est basée sur la linéarisation de l'équation de convection diffusion où le terme du transfert de masse stationnaire est la solution de L eveque (1928) :

$$\text{Si } \sigma_{rect} = 2\pi f \left( \frac{l^2}{DS} \right)^{\frac{1}{3}} \leq 6 :$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left| \frac{H(\sigma_{rect})}{H(0)} \right| = (1 + 0,056\sigma_{rect}^2 + 0,00126\sigma_{rect}^4) \\ \arg(H(\sigma_{rect})) = -\arctan(0,276\sigma_{rect} (1 + 0,02\sigma_{rect}^2 - 0,00026\sigma_{rect}^4)) \end{array} \right. \quad (1-6)$$

$$\text{Si } \sigma_{rect} = 2\pi f \left( \frac{l^2}{DS} \right)^{\frac{1}{3}} \geq 6 :$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left| \frac{H(\sigma_{rect})}{H(0)} \right| = \frac{\sqrt{55,2049 + \left( 5,64 - 7,49\sigma_{rect}^{\frac{1}{2}} \right)^2}}{2\sigma_{rect}^{\frac{3}{2}}} \\ \arg(H(\sigma_{rect})) = -\arctan \left( \frac{7,43\sigma_{rect}^{\frac{1}{2}} - 3,99\sqrt{2}}{3,99\sqrt{2}} \right) \end{array} \right. \quad (1-7)$$

Pour le cas d'une sonde circulaire de diamètre  $d_s$ , Deslouis et al. (1989) ont obtenu :

$$\text{Si } \sigma_{circ} = 2\pi f \left( \frac{d_s^2}{DS} \right)^{\frac{1}{3}} \leq 6 :$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left| \frac{H(\sigma_{circ})}{H(0)} \right| = (1 + 0,049\sigma_{rect}^2 + 0,0006\sigma_{rect}^4)^{\frac{1}{2}} \\ \arg(H(\sigma_{circ})) = -\arctan(0,246\sigma_{circ} (1 + 0,0124\sigma_{circ}^2 - 0,00015\sigma_{circ}^4)) \end{array} \right. \quad (1-8)$$

$$\text{Si } \sigma_{circ} = 2\pi f \left( \frac{d_s^2}{DS} \right)^{\frac{1}{3}} \geq 6 :$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left| \frac{H(\sigma_{circ})}{H(0)} \right| = \frac{\sqrt{56,18 + \left( 7,495 - 8,832\sigma_{circ}^{\frac{1}{2}} \right)^2}}{2\sigma_{circ}^{\frac{3}{2}}} \\ \arg(H(\sigma_{circ})) = -\arctan\left( \frac{7,495 - 8,832\sqrt{\sigma_{circ}}}{7,495} \right) \end{array} \right. \quad (1-9)$$

J'ai comparé les résultats obtenus par ces méthodes, la méthode inverse et le gradient expérimental imposé. Ceci a permis de définir les domaines de validité de chacune des méthodes (Berrich et al., 2013.a). J'ai démontré que la différence entre le gradient expérimental imposé et le gradient quasi-stationnaire de Lévêque (1928) peut atteindre 9% pour une fréquence adimensionnelle (définie par l'équation 1-10)  $f^* \geq 205$  et  $\beta \geq 0,3$ .

$$f^* = \frac{fl^2}{D} \quad (1-10)$$

Pour des faibles fréquences d'oscillations ( $f^* \leq 205$ ), la méthode de Sobolik et al. (1987) et la méthode de Deslouis et al., (1990) sont en accord avec le gradient imposé. J'ai validé la méthode inverse pour des hautes fréquences d'oscillations pour lesquelles les approches linéaires sont atténuées en amplitude et déphasée, en exploitant les signaux mesurés en utilisant des sondes simples, doubles et triples (Berrich et al., 2013.a). Dans quelques cas d'études, j'ai été amenée à filtrer les signaux issus des sondes électrochimiques. J'ai alors développé un second algorithme pour le filtrage des signaux.

J'ai prouvé que la méthode de Lévêque (1928) ne permet pas, dans certains cas, de calculer correctement le gradient pariétal de vitesse. En effet, elle présente plusieurs inconvénients liés notamment à l'hypothèse d'une diffusion axiale négligée, etc. Pour palier à ce problème, mon attention s'est portée vers l'utilisation de la correction proposée par Sobolik et al., (1987) et aux fonctions de transfert (méthode de Deslouis et al., (1990)) avec en perspective la détermination du gradient pariétal instantané en tenant compte du terme d'accumulation de la masse ou en ajoutant une correction semi-empirique à la solution quasi-stationnaire de Lévêque (1928). J'ai remarqué que la méthode de Sobolik et al., (1987) présente l'avantage de ne pas nécessiter l'utilisation de filtrage ni d'initialisation. Toutefois, cette méthode néglige l'effet de la diffusion axiale et elle amplifie le bruit.

La méthode inverse paraît être une méthode prometteuse. J'ai expérimentalement validé la méthode inverse pour la détermination du gradient pariétal de vitesse instantané pour un écoulement oscillatoire en utilisant une sonde simple pour différentes fréquences d'oscillation  $f^*$ , différentes amplitudes d'oscillation  $\beta$ , et différents nombres de Péclet (Figures 1.0.24). J'ai illustré les avantages et les limites d'utilisation de la méthode inverse, de la solution de Lévêque (1928), la méthode de Sobolik et al., (1987) et la méthode de Deslouis et al., (1991) pour des nombres de Péclet allant de  $4,58 \cdot 10^3$  à  $1,06 \cdot 10^5$ , pour des fréquences d'oscillation adimensionnelle  $f^*$  allant de 205,75 à 1646 et de  $f^+$  (Ambari et al., 1986) allant de 0,74 à 1,28 (Figure 1.0.24). L'ensemble de ces intervalles sont liées aux limites mécaniques du dispositif expérimental. J'ai également montré que la solution de Sobolik et al., (1987) et la méthode de transfert de Deslouis et al., (1991) permettent une bonne prédiction du gradient pariétal de vitesse pour des hauts nombres de Péclet lorsque le nombre d'échantillon est suffisant.

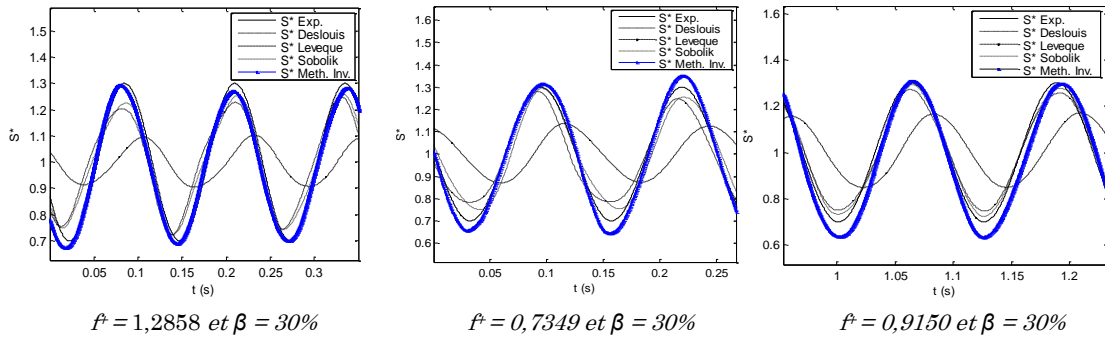


Figure.1.0.24. Comparaison du gradient pariétal de vitesse expérimental imposé avec les autres gradients pariétaux de vitesse déterminés pour  $f^* = 1650$

L'utilisation de sondes simples ne permet pas d'étudier l'effet de la direction de l'écoulement sur la réponse en fréquence de la sonde et sur le gradient pariétal de vitesse. Ceci est nécessaire également pour l'initialisation de la méthode inverse dans laquelle il faut connaître le signe du gradient. Les signaux de courants issus de la réponse en fréquence de la sonde double permettent de calculer le transfert de masse local et instantané. J'ai injecté les signaux de transfert de masse dans le code séquentiel de la méthode inverse. J'ai étudié l'effet de l'amplitude d'oscillation, de la fréquence d'oscillation et l'effet de la direction de l'écoulement pour déterminer l'efficacité et les limites d'application de la méthode inverse vis-à-vis de chaque effet. Les résultats obtenus montrent que le gradient pariétal de vitesse déterminé à partir de la méthode inverse est en accord avec le gradient pariétal de vitesse expérimental pour des différentes fréquences d'oscillation et des différentes directions de l'écoulement à la zone proche paroi. J'ai détecté une légère différence dans quelques cas étudiés due probablement à la sensibilité de la sonde double à telle direction d'écoulement ou au fait de négliger l'effet de la frontière isolante dans la méthode inverse. J'ai présenté et discuté les différents résultats obtenus pour des directions critiques de l'écoulement oscillant, caractérisées par un pointeur fixé sur le support de la sonde double (Figure 1.0.25). J'ai validé la méthode inverse pour le cas d'une sonde double en négligeant l'effet de la frontière isolante (Berrich et al., 2012). En effet, la sonde double est sensible à quelques directions d'écoulement i.e. principalement la direction perpendiculaire à l'écoulement (Berrich et al., 2012).

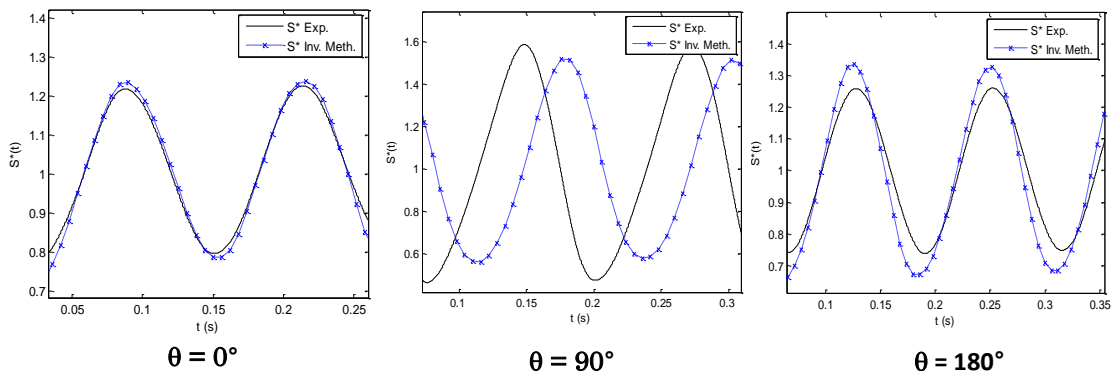


Figure.1.0.25. Évolution temporelle du gradient pariétal de vitesse déterminé à partir de la méthode inverse et comparé à celui imposé expérimentalement pour  $f^* = 1640$  en utilisant une sonde double

J'ai alors utilisé une sonde électrochimique triple pour remonter ce problème et tester la robustesse de la méthode inverse pour le cas d'une sonde triple (Berrich et al., 2011). J'ai illustré l'évolution du transfert de masse et les caractéristiques directionnelles pour une sonde triple pour différentes fréquences adimensionnelles (Figure 1.0.26). J'ai également validé expérimentalement la méthode inverse en transfert de masse à partir des signaux expérimentaux issus de la réponse en fréquence d'une sonde triple, pour différentes directions de l'écoulement au voisinage de la sonde triple (Figure 1.0.27). J'ai déterminé les évolutions temporelles du transfert de masse expérimental et celui à partir de la résolution du problème direct pour

différentes directions d'écoulement au voisinage de la sonde et différentes fréquences d'oscillation. J'ai aussi déterminé numériquement l'évolution temporelle du gradient pariétal de vitesse à partir de la méthode inverse. Celle-ci suit celle du gradient expérimental pour différentes directions de l'écoulement et différentes fréquences d'une manière satisfaisante (Figure 1.0.27). La légère différence dans quelques cas est probablement dû à l'hypothèse d'une frontière isolante négligée dans l'approche numérique et/ou à l'approximation linéaire pour le calcul du gradient expérimental (Berrich et al., 2011). J'ai donc montré que la méthode inverse donne des résultats satisfaisants comparant à l'approche linéaire qui n'est pas valable dans le régime des hautes fréquences.

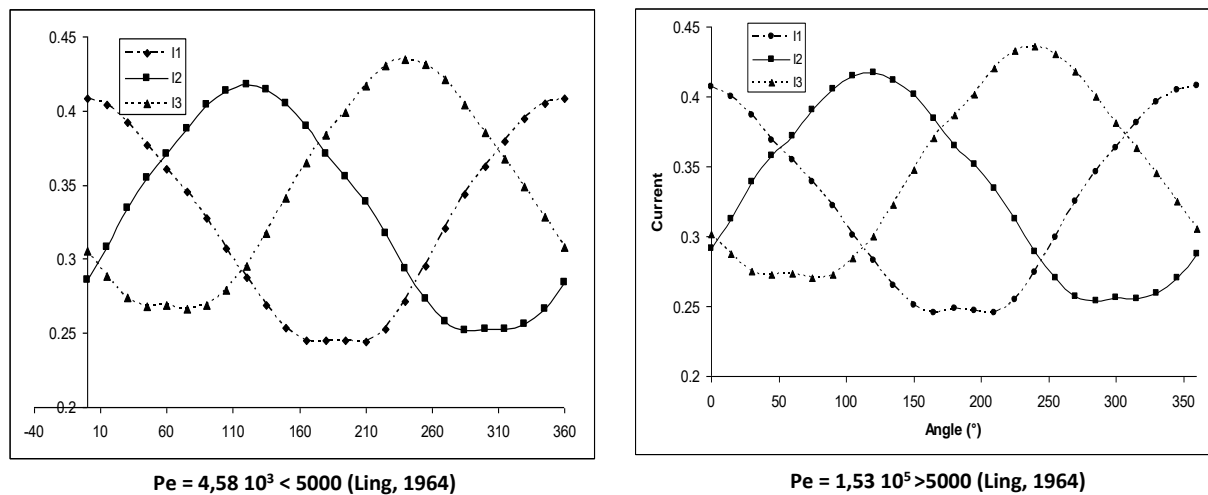


Figure. 1.0.26. Caractéristiques directionnelles de la sonde triple utilisée : a)  $Pe=4.58 \cdot 10^3$ ; b)  $Pe=1.53 \cdot 10^5$

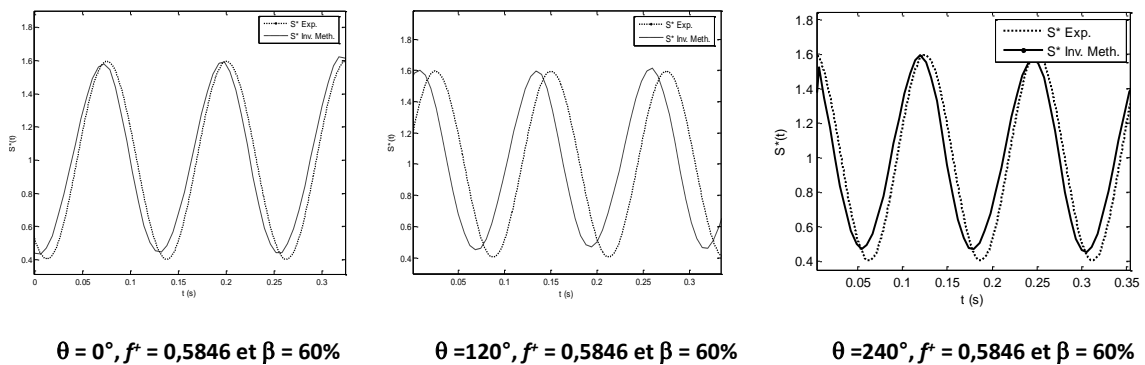


Figure 1.0.27. Évolution temporelle du gradient pariétal de vitesse déterminé à partir de la méthode inverse comparé à celui imposé expérimentalement pour  $f^+ = 0,5846 < 2$  en utilisant une sonde triple (Ambari et al., 1986)

J'ai étudié les écoulements de Couette-Taylor du régime laminaire au régime turbulent par trois techniques différentes : la visualisation, la PIV classique et rapide et la polarographie en utilisant des sondes multi-segmentées.

J'ai contribué aux phases de conception, de fabrication et de mise en place de l'installation expérimentale de Couette-Taylor (Figures 1.0.21, 1.0.22 et 1.0.23). Elle est constituée du système de Couette-Taylor SCT, un moteur de type  $\alpha$ -Step commercialisé par la société Omeron, un bac d'alimentation global, un variateur de vitesse, un bac d'alimentation secondaire pour le SCT, un débitmètre. Le moteur  $\alpha$ -Step permet d'imposer une vitesse maximale de 120 tr/mn. Il est associé au variateur de vitesse permettant d'imposer plusieurs types de mouvements du cylindre intérieur (continus, sinusoïdaux, carrés, dents de scie, etc.) contrôlé par un variateur de vitesse, assurant l'alimentation ou le soutirage (by-pass) du système en solution aqueuse et un bac d'alimentation secondaire pour le SCT. À ce dispositif expérimental, j'ai associé une pompe permettant d'assurer un débit axial maximal de 7 l/mn. Selon l'étude



initialement prévue, je faisais le montage du système de Couette-Taylor  $\eta = 0,975$  ou celui de  $\eta = 0,855$ .

J'ai réalisé des visualisations sur la hauteur du système de Couette-Taylor à fin d'obtenir la topologie générale de l'écoulement. L'écoulement a étéensemencé par des particules de Kalliroscope à 2%. Ces visualisations ont été accompagnées par des mesures polarographiques du transfert de masse grâce à l'utilisation d'une solution électrochimique de Ferri-Ferrocyanure de potassium de concentration  $25 \text{ mol/m}^3$  ; avec un excès de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  comme électrolyte inerte ; à  $200 \text{ mol/m}^3$ . Les images ont été prises par une caméra CCD et post-traitées sous le logiciel d'acquisition Davis de La Vision qui permet également de construire des séquences vidéo de l'évolution spatio-temporelle des structures tourbillonnaires et de mettre en évidence le train d'onde. J'ai alors pu dénombrer les cellules de Taylor et déterminer la longueur d'onde axiale et le nombre d'onde azimutale en régime de la première, deuxième et troisième instabilités, en régime turbulent. En régime de la deuxième et la troisième instabilité, les séquences vidéos des visualisations post-traitées sous Davis, permettent de suivre l'évolution spatio-temporelle des vortex de Taylor et de déterminer ainsi le nombre d'onde azimutal, par un dénombrement des oscillations sur une portion de contour.

La PIV (classique et rapide) est une technique globale qui m'a permis de déterminer les champs de vitesse de l'écoulement de Couette-Taylor soumis à une perturbation ou un écoulement donné et de localiser les vortex. Sur un entrefer de SCT de  $d = 14,5 \text{ mm}$  sur une hauteur de  $h = 450 \text{ mm}$ , parmi les fenêtres d'interrogation les plus faibles utilisées pour les premiers post-traitements des banques de données PIV est la  $8 \times 8 \text{ pixels}^2$  avec 50% de recouvrement. Ceci a permis de se rapprocher de la paroi interne de l'entrefer au maximum d'une distance radiale de  $0,6 \text{ mm}$ , soit  $0,04d$ . La polarographie complète donc cette limite technique de la technique PIV. Elle permet de déterminer le transfert de masse local en utilisant des sondes multi-segmentées et de remonter au gradient de vitesse à la paroi. L'utilisation de la sonde triple (Figure 1.0.19) a servi à la détermination des composantes axiale et azimutale du gradient de vitesse à la paroi. La synchronisation PIV (classique et rapide) – polarographie (sonde triple) permet donc d'étudier l'hydraulique de l'écoulement et l'interaction des vortex présents sur le transfert de masse local et donc sur la paroi. Cette technique est alors un bon moyen de détermination des informations globales et locales d'un écoulement. L'utilisation de la synchronisation PIV (classique et rapide) et la polarographie (sonde triple) est nouvelle dans l'étude des écoulements des vortex de Taylor. Le principe de synchronisation PIV-polarographie est présenté dans les figures 1.0.28 et 1.0.29. La méthodologie que j'ai adoptée donc pour étudier l'hydraulique de l'écoulement et l'interaction des vortex via la synchronisation PIV-polarographie est schématisée dans la Figure 1.0.30.

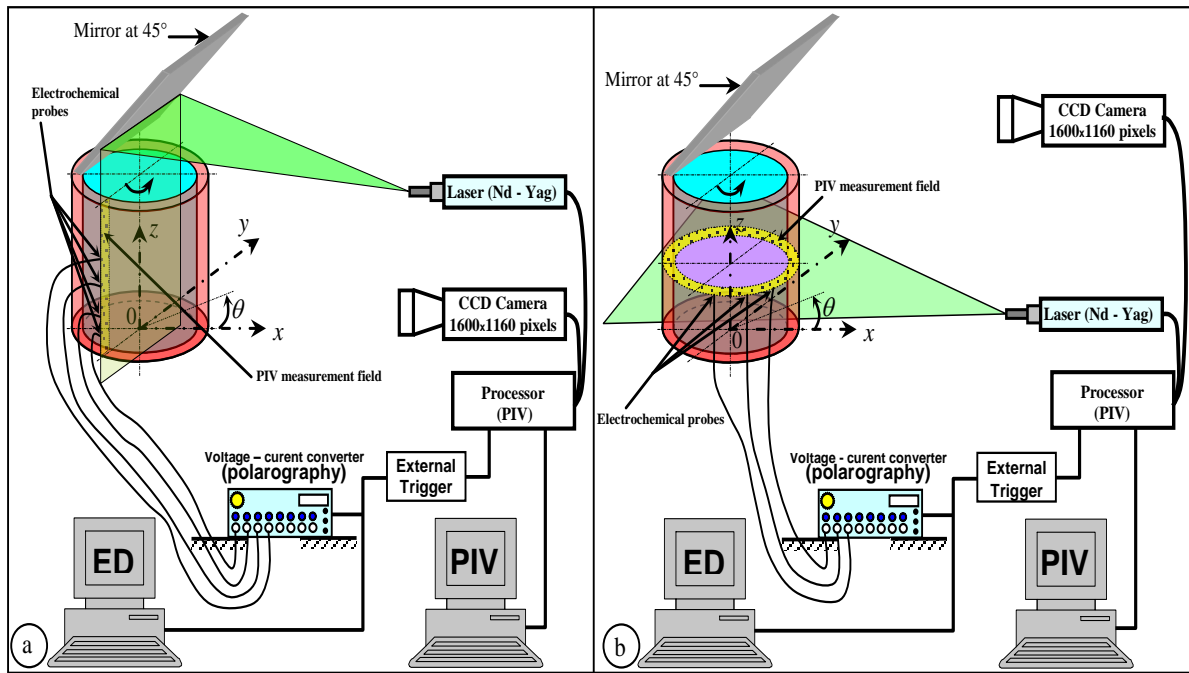


Figure 1.0.28. Principe de la synchronisation de la PIV-polarographie

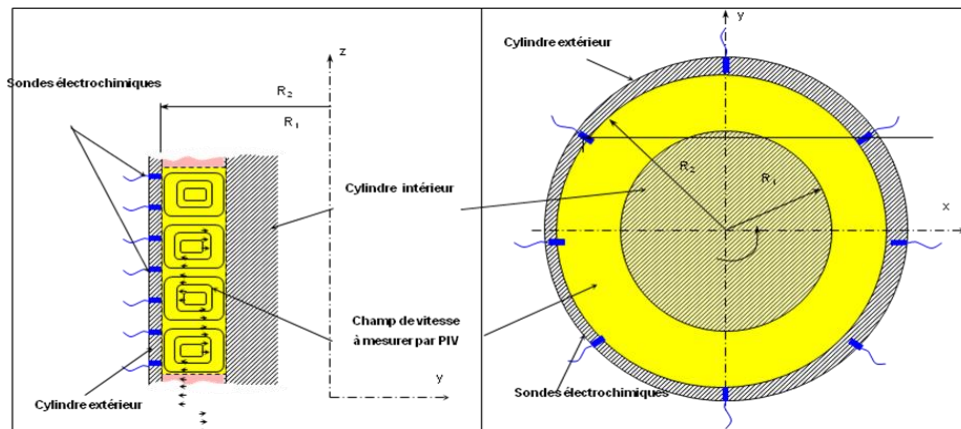


Figure 1.0.29. Principe de la synchronisation de la PIV-polarographie : interaction vortex-paroi : champs de vitesse global et impact local sur le cisaillement à la paroi

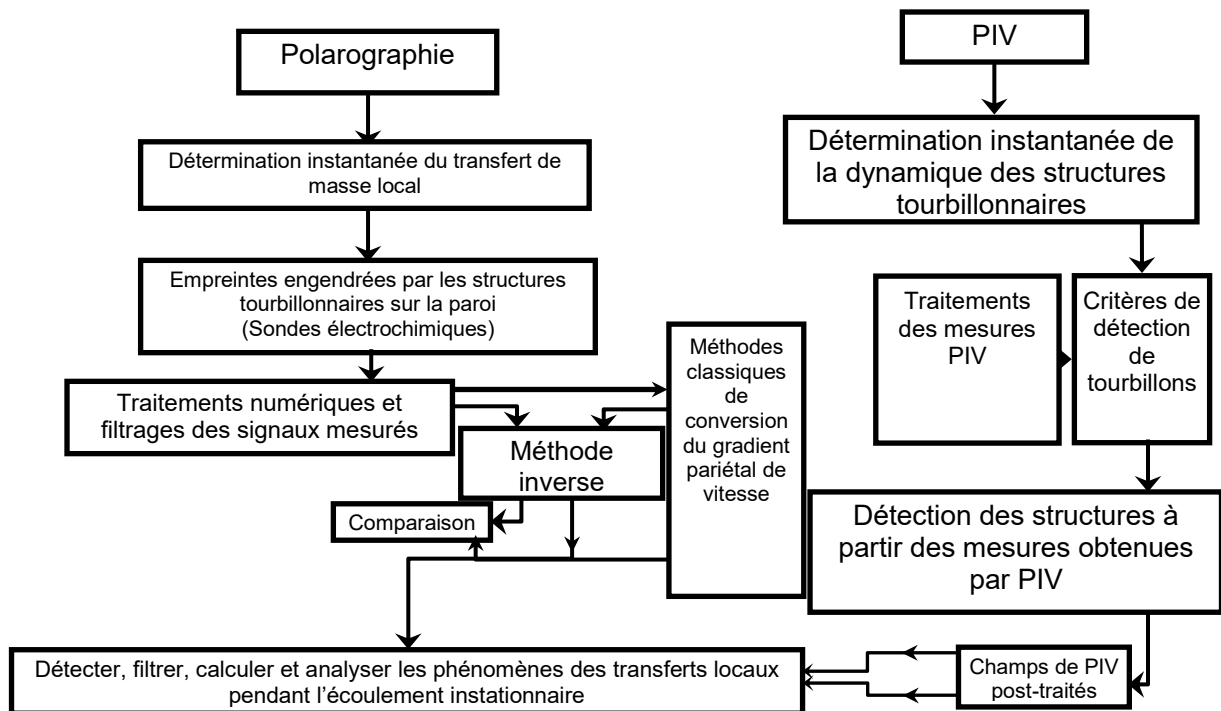


Figure 1.0.30. Méthodologie de l'étude de l'hydraulique de l'écoulement et de l'interaction des vortex via la synchronisation PIV-polarographie

J'ai étudié les évolutions spatiotemporelles des écoulements de Couette-Taylor, sous l'effet de différents facteurs tels que l'effet d'un écoulement axial (Berrich et al., 2015,a), l'effet d'une oscillation (Berrich et al., 2013,b ; Berrich et al., 2015,b ; Berrich et al., 2018,b), l'effet d'une perturbation progressive permettant de passer d'un régime à un régime supérieur, l'effet d'une perturbation progressive d'accélération-décélération brusque permettant l'apparition d'une série d'instabilités pouvant atteindre trois régimes successifs (Berrich et al., 2015,c).

Dans un premier temps, j'ai qualifié le système de Couette-Taylor conçu lors de ma thèse par visualisation en utilisant des particules de Kalliroscope et une camera CCD. J'ai vérifié l'existence et le développement des vortex et j'ai déterminé qualitativement les nombres de Taylor critiques caractérisant la transition d'un régime d'écoulement à un autre (Figure 1.0.31).

Dans un deuxième temps, j'ai exploité la PIV classique pour déterminer les champs de vitesses pour les régimes inférieurs CF, TVF, WVF, MWVF. Tandis que la PIV rapide m'a permis de déterminer les champs de vitesse pour les régimes supérieurs WVF, MWVF et turbulent. La synchronisation de la PIV (classique et rapide) - polarographie a permis d'illustrer la contribution de la sonde tri-segmentée dans la compréhension des mécanismes d'interaction vortex-paroi et la détermination des composantes du gradient pariétal et les propriétés des structures tourbillonnaires.

J'ai proposé et utilisé deux protocoles pour l'étude de l'effet d'un écoulement axial superposé à l'écoulement de Couette Taylor. Le premier protocole consiste à imposer l'écoulement azimutal au cylindre intérieur du SCT ; une fois le régime est bien établi, j'ai superposé à l'écoulement de Couette-Taylor un écoulement axial. Pour le second protocole, j'ai initialement imposé un écoulement axial au sein de l'entrefer du SCT. Une fois le régime développé, j'ai superposé un écoulement azimutal au cylindre intérieur. J'ai nommé le premier protocole « le protocole direct » (Berrich et al., 2015.a). Tandis que le deuxième protocole, je l'ai nommé « le protocole inverse » (Berrich et al., 2015.a). J'ai montré que l'écoulement résultant de la superposition est fortement dépendant de l'historique de l'écoulement (du protocole choisi) (Berrich et al., 2015.a). Pour les mêmes paramètres à savoir un même nombre de Taylor et un même débit axial, l'écoulement résultant est complètement différent (Berrich et al., 2015.a). J'ai montré qu'un écoulement axial imposé à l'écoulement de Couette Taylor (protocole direct et

protocole inverse) peut retarder l'apparition de l'instabilité, déplacer les vortex de Taylor dans la direction de l'écoulement axial, modifier le caractère de l'instabilité de l'écoulement en formant des vortex hélicoïdaux ou des vortex hélicoïdaux ondulés (Berrich et al., 2015.a).

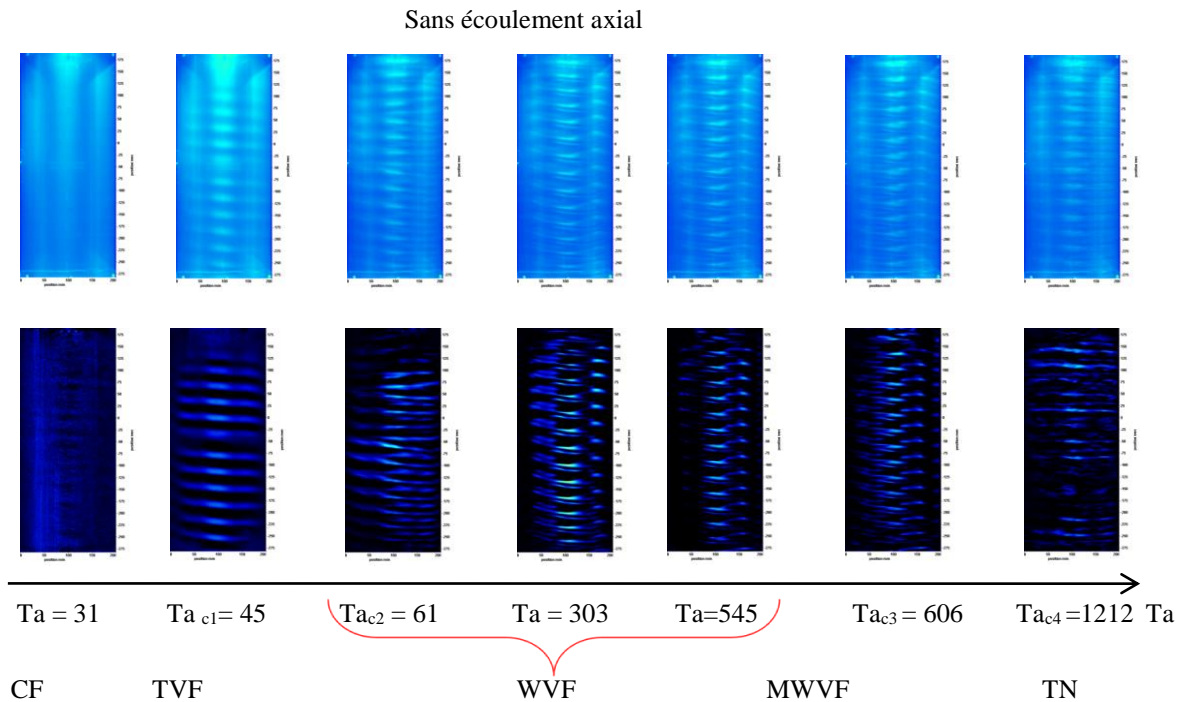


Figure 1.0.31. Visualisation des différents régimes d'écoulement de Couette-Taylor sans écoulement axial en utilisant des particules de Kalliroscope

La synchronisation des deux techniques complémentaires PIV-polarographie m'a permis d'étudier l'interaction de vortex de différentes formes, différentes tailles pour différents régimes d'écoulements sur la paroi (Berrich et al., 2015, a). J'ai déterminé, entre autres :

- Les lignes iso-valeurs des composantes axiales et radiales de vitesses pour le régime WV (Ta = 303), sans et avec un écoulement axial (Figure 1.0.32): pour un écoulement CT sans écoulement axial, les résultats sont similaires aux résultats de Mehel (2006) ( $\eta = 0,91$  et  $\Gamma = 44,3$ ),
- les lignes iso-valeurs des composantes axiales et radiales de vitesses pour le régime de la turbulence naissante (Ta = 1212), sans et avec un écoulement axial (Figure 1.0.33),
- les lignes iso-valeurs des composantes axiales et radiales de vitesses pour le régime turbulent (Ta = 2424, 3636, 4848), sans et avec un écoulement axial (Figure 1.0.34),
- la vorticité  $\omega$  : qui permet de détecter les vortex, leurs étendus et leurs formes (Fig.1.0.35),
- le critère Q qui permet de localiser les centres des vortex (Fig.1.0.36),
- le critère Gamma 2 qui permet la localisation cinématique des tourbillons (Fig.1.0.37).

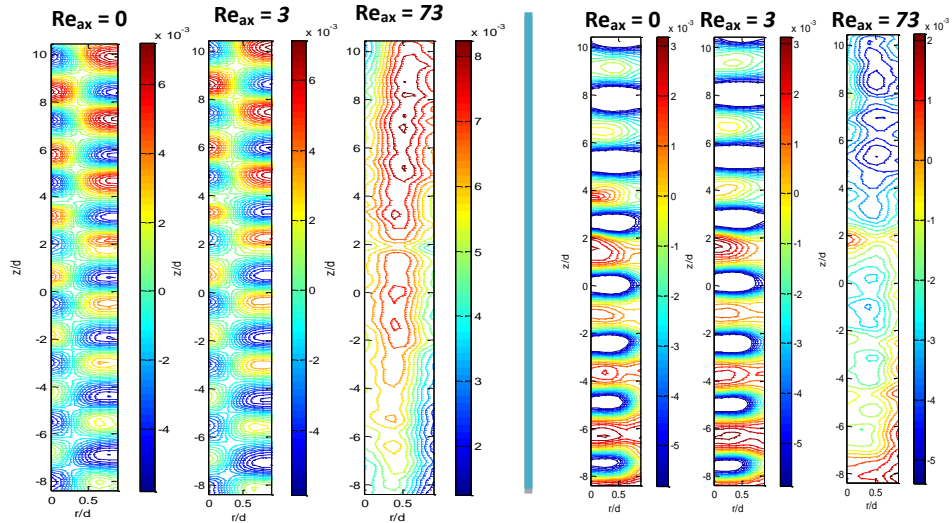
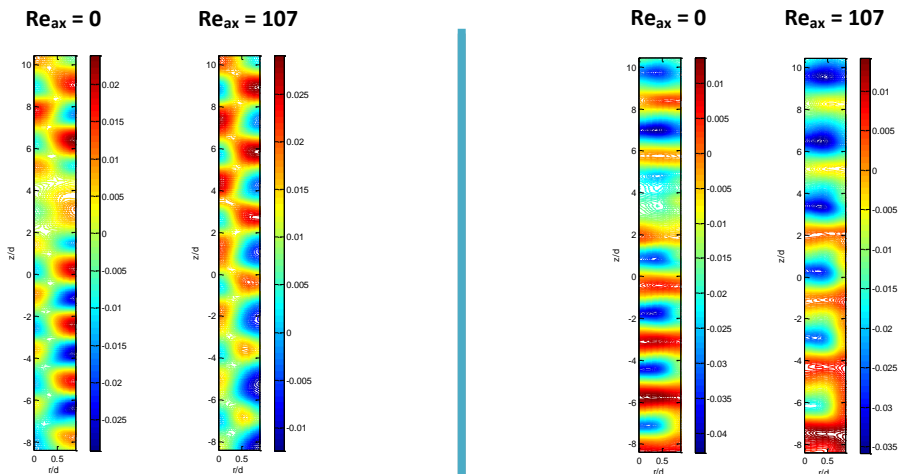
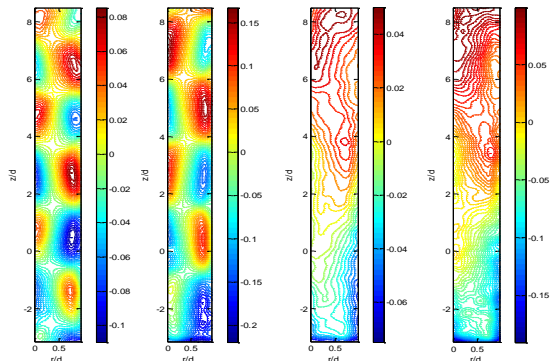


Figure 1.0.32. Lignes iso-valeurs des composantes axiales et radiales de vitesses pour le régime WVF ( $Ta = 303$ ), sans et avec un écoulement axial (Similaires aux résultats de Mehel (2009) pour un écoulement CT sans écoulement axial ( $\eta = 0,91$  et  $\Gamma = 44,3$ ))

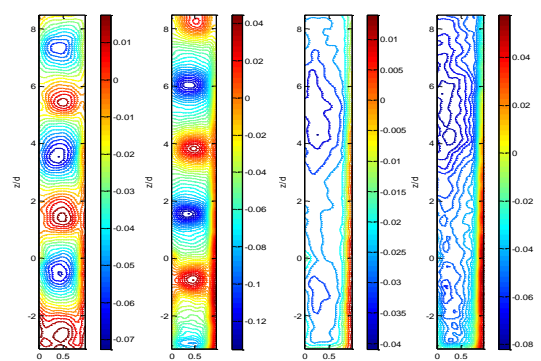


Lignes iso-valeurs de la composante axiale de la vitesse | Lignes iso-valeurs de la composante radiale de la vitesse  
 Figure 1.0.33. Lignes iso-valeurs des composantes axiales et radiales de vitesses pour le régime de la turbulence naissante ( $Ta = 1212$ ), sans et avec un écoulement axial



Lignes iso-valeurs de la composante axiale de la vitesse sans et avec écoulement axial :

- Pour  $Ta = 2424$ , sans écoulement axial (PIV rapide) ;  
 $\rightarrow \lambda = 3,6d$
- Pour  $Ta = 3636$ , sans écoulement axial (PIV rapide) ;  
 $\rightarrow \lambda = 4,3d$
- Pour  $Ta = 2424$ , avec écoulement axial  $Re_{ax} = 113$  (PIV rapide) ;
- $Ta = 4848$ , avec écoulement axial  $Re_{ax} = 110$  (PIV rapide)



Lignes iso-valeurs de la composante radiale de la vitesse sans et avec écoulement axial :

- Pour  $Ta = 2424$ , sans écoulement axial (PIV rapide) ;  
 $\rightarrow \lambda = 3,6d$
- Pour  $Ta = 3636$ , sans écoulement axial (PIV rapide) ;  
 $\rightarrow \lambda = 4,3d$
- Pour  $Ta = 2424$ , avec écoulement axial  $Re_{ax} = 113$  (PIV rapide) ;
- $Ta = 4848$ , avec écoulement axial  $Re_{ax} = 110$  (PIV rapide)

Figure 1.0.34. Lignes iso-valeurs des composantes de vitesse : Régime turbulent, avec un écoulement axial

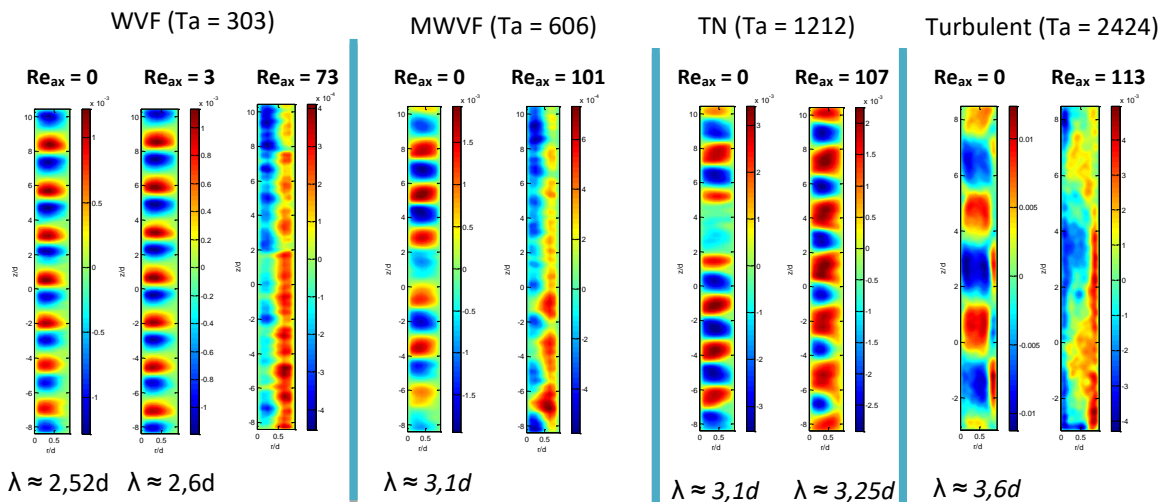


Figure 1.0.35. Champs de vorticité permettant la localisation des structures tourbillonnaires pour les différents régimes d'écoulement de Couette Taylor sans et avec un écoulement axial

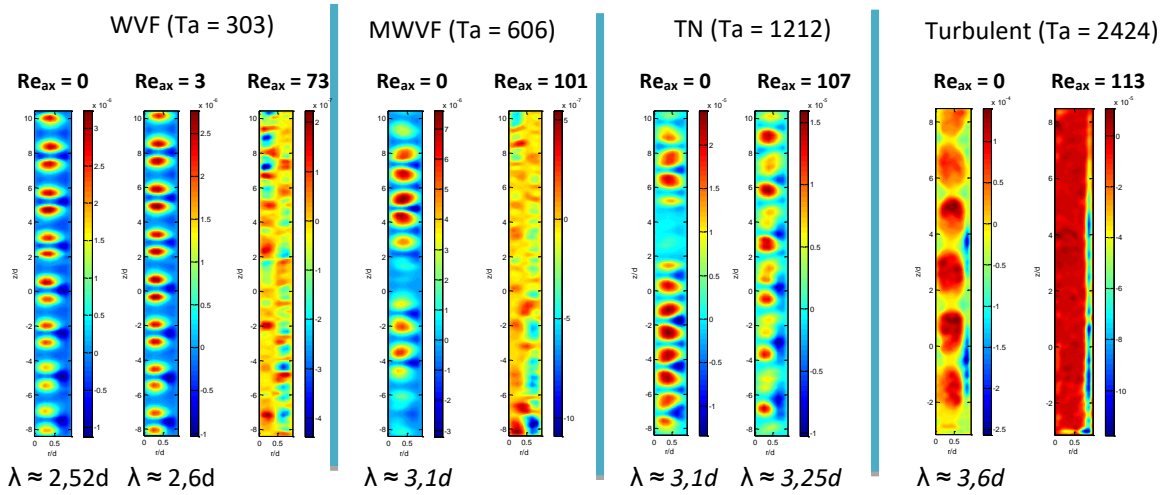


Figure 1.0.36. Champs du critère  $Q$  de Hunt et al. (1988) permettant la localisation des centres des vortex pour les différents régimes d'écoulement de Couette Taylor sans et avec un écoulement axial

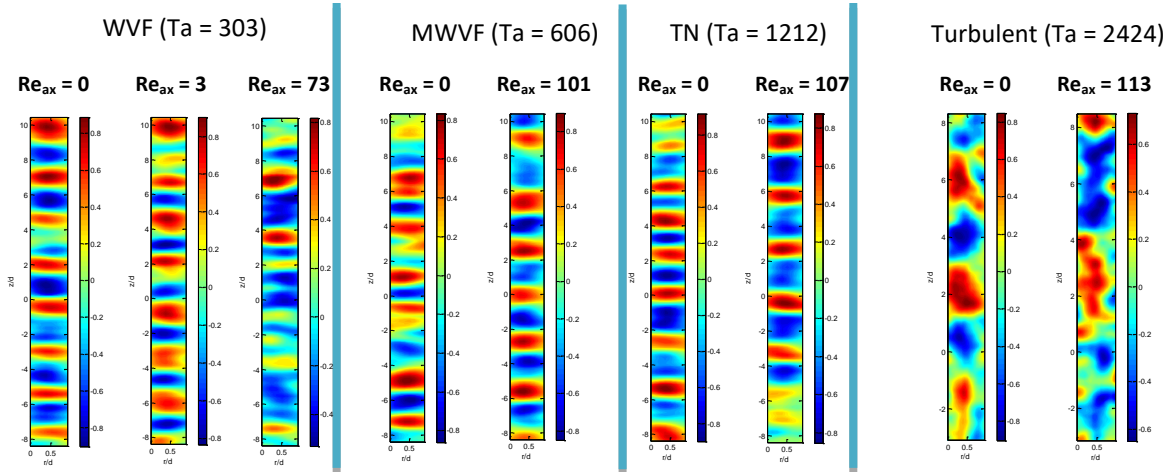


Figure 1.0.37. Champs du critère  $\Gamma_2$  de Graftiaux et al. (2001) permettant la localisation cinématique des vortex pour les différents régimes d'écoulement de Couette Taylor sans et avec un écoulement axial

Dans un troisième temps, je me suis intéressée à l'interaction des vortex visualisés sur le transfert de masse. J'ai donc étudié les réponses en fréquences de sondes multi-segmentées aux empreintes des vortex sur la paroi interne du cylindre extérieur du SCT. Ceci m'a permis, entre autres, de valider la méthode inverse sur la totalité du régime laminaire de Couette et de définir les régimes de transition et les nombres de Taylor correspondants ainsi que pour des écoulements de Couette-Taylor sans et avec un écoulement axial (Berrich et al., 2015,a; Berrich et al., 2018,a), pour des écoulements oscillants (Berrich et al., 2013.b; Berrich et al., 2015.b; Berrich et al., 2018.b) et des écoulements d'accélération-décélération (Berrich et al., 2015.c) dans le système de Couette-Taylor (Figures 1.0.38, 1.0.39 et 1.0.40).

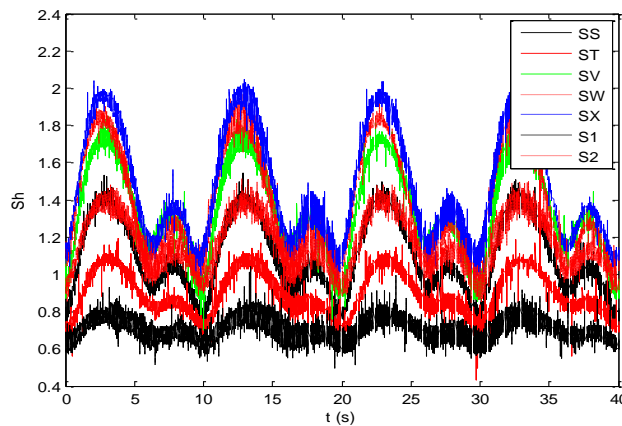
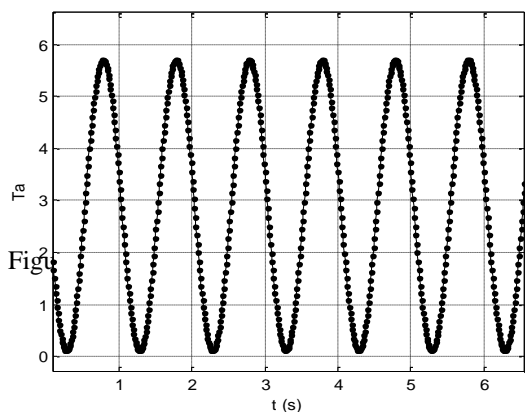
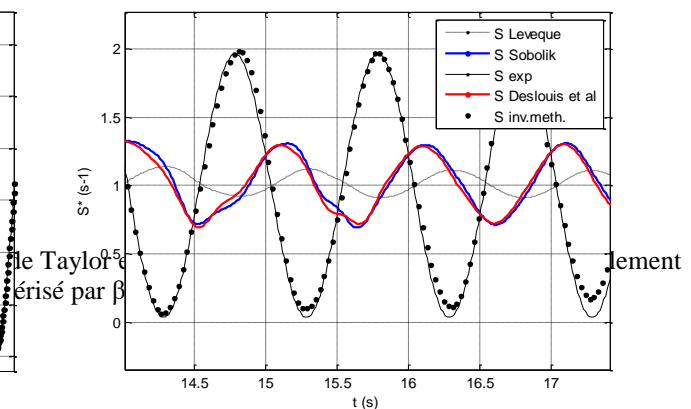


Figure 1.0.38. Évolution du transfert de masse selon la direction axiale et la direction azimutale : un écoulement oscillant, SCT ( $\eta = 0,975$  et  $\Gamma = 180$ ), avec un écoulement de retour, cas de sonde simple



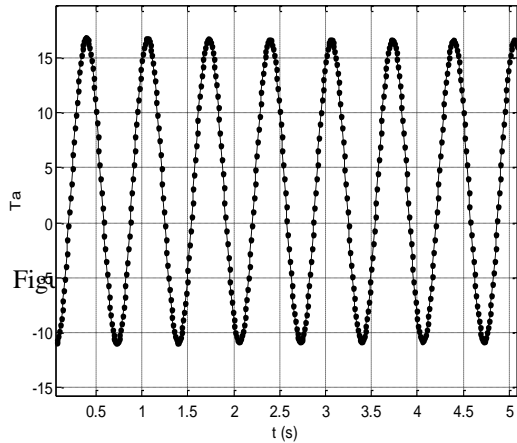
Évolution temporelle du nombre de Taylor

→ Écoulement laminaire de Couette



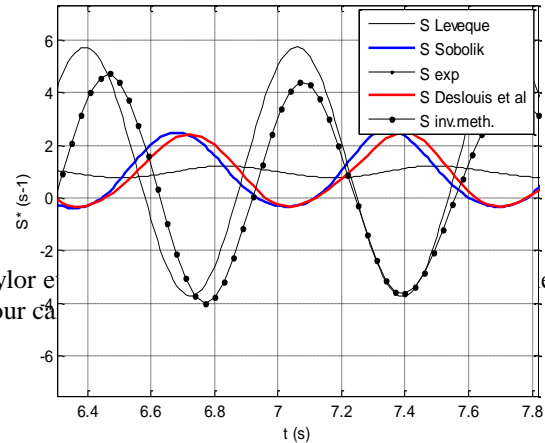
Évolution temporelle du gradient pariétal de vitesse

→ Validation expérimentale de la méthode inverse



Évolution temporelle du nombre de Taylor

→ Écoulement laminaire de Couette



Évolution temporelle du gradient pariétal de vitesse

→ Validation expérimentale de la méthode inverse (avec écoulement de retour)

Les principaux résultats que j'ai obtenus durant ma thèse de doctorat sont :

- 1- Construction et réalisation d'un banc d'essai original, démontable, modifiable et conséquent :
  - un SCT ( $\eta = 0,975$ ) qui m'a servie pour l'étalonnage des sondes électrochimiques et pour la validation de la méthode inverse,
  - un SCT ( $\eta = 0,855$ ) qui m'a servie pour l'étude des interactions écoulement – paroi.
- 2- Détermination et étude des transitions entre les régimes d'écoulement : Les seuils d'apparition des instabilités regroupés dans le table 1 ci-après :

Table 1. Seuils d'apparition des instabilités et longueurs d'ondes des vortex

Transition	CF-TVF	TVF-WVF	WVF-MWVF	MWVF-TN	TN-Turbulent
<b>Ta critique</b>	45	61	606	1210	2424 - 3636 - 4848
$\lambda$	$\lambda = 2,2d$	$\lambda = 2,6d$	$\lambda = 3,1d$	$\lambda = 3,25d$	$\lambda = 3,6d - \lambda = 4,3d$ - Brisure des vortex

Le nombre de Taylor critique du régime de Taylor  $Ta_{c1}$  obtenu confirme la relation de Sobolik et al. (2011) pour  $0,5 < \eta < 1$  :

$$Ta_{c1} = 36.2(\eta - 0.256)^{-0.445} \quad (1-11)$$

Étude de l'effet de l'écoulement axial : i) l'écoulement de Couette-Taylor-Poiseuille résultant est fortement dépendant de l'historique de l'écoulement (du protocole), ii) il y a un effet stabilisant dû à l'écoulement axial (similaire aux constatations de Weisberg (1996) par visualisation), iii) les longueurs d'ondes des vortex varient en fonction du nombre de Reynolds axial. Les vortex hélicoïdaux se déplacent, dans la direction inverse de l'écoulement axial, à une vitesse de 1 à 1,3 la vitesse de l'écoulement axial (confirment les résultats de Johnson et Lueptow (1997)).

- 3- Validation expérimentale de la méthode inverse (2D) : cas d'une sonde simple, double et triple : i) application à un rhéomètre plan-plan : écoulement oscillant imposé (gradient sinusoïdal imposé), ii) application à un écoulement de Couette-Taylor pour un écoulement oscillant imposé, un écoulement d'accélération-décélération et un écoulement brusque, pour des écoulements à basses et hautes fréquences et des écoulements avec un écoulement de retour.
- 4- Définition des domaines de validité des méthodes de détermination du gradient pariétal de vitesse selon :



- ✓ La fréquence de l'oscillation : i)  $\Delta(S_{\text{exp}} - S_{\text{Lévêque (1928)}}) \geq 9\%$  pour  $f^* \geq 205$  et  $\beta \geq 0,3$ . ii) Pour  $f^* \leq 205$ , ii) la méthode de Sobolik et al. (1987) et la méthode de Deslouis et al. (1990) sont en accord avec le gradient imposé. iii) la méthode inverse (Rehimi et al., 2006) est validée pour des basses et hautes fréquences d'oscillations ( $205 \leq f^* \leq 1650$ ) pour lesquelles les approches linéaires sont atténuées en amplitude et déphasées.
  - ✓ L'amplitude de l'oscillation : i) Un écoulement oscillant sans un écoulement de retour ( $0,3 < \beta < 1$ ), ii) avec un arrêt ( $\beta = 1$ ) et iii) avec un écoulement de retour ( $1 < \beta \leq 5$ ).
  - ✓ La direction de l'écoulement en utilisant i) une sonde double, ii) une sonde triple.
- 5- Étude des empreintes des vortex sur la paroi : i) PIV (standard et rapide) : Détermination des évolutions sinusoïdales des composantes radiale et axiale de la vitesse, ii) Polarographie (sonde triple) : Détermination des évolutions sinusoïdales des composantes radiale et azimutale du gradient pariétal de vitesse par les différentes méthodes (Lévêque (1928); Sobolik et al. (1987) ; Deslouis et al. (1991) ; méthode inverse (Rehimi et al., 2006) ; etc.)
- 6- Comparaison PIV-polarographie (sonde triple) : i) j'ai illustré les évolutions sinusoïdales des composantes axiales du gradient pariétal de vitesse, ii) j'ai réussi à synchroniser 2 techniques complémentaires : La synchronisation permet de récolter les informations complètes sur l'écoulement.

## 5. Conclusion

Mon travail de Master 2 Recherche fut une grande nouveauté au niveau de la modélisation des machines thermiques type machine frigorifique à absorption solaire. En effet, j'ai réalisé une modélisation et une étude de sensibilité des différents paramètres sur les performances et les irréversibilités d'un réfrigérateur à absorption solaire. J'ai pu déterminer et optimiser les critères fonctionnels et conceptuels. J'ai comparé les différents modèles développés. J'ai étudié les effets des paramètres fonctionnels et conceptuels sur les rendements des différents cycles de la machine thermique et sur la distribution optimale des surfaces d'échange. Les résultats que j'ai obtenus sont très utiles pour une conception et fonctionnement optimaux des machines thermiques. Les résultats numériques que j'ai obtenus ont été validés expérimentalement dans la thèse de doctorat de Monsieur Ali Fellah (2008). Ils ont été publiés dans 4 articles avec RICL parues dans des journaux internationaux, 2 articles dans des conférences internationales avec actes et ISBN, 2 conférences nationales avec DOI et ISBN, et une conférence nationale avec actes et ISBN.

Mon travail de Master 2 ICA – GP constitue une importante base de données expérimentale et numérique sur l'étude des écoulements dans les diffuseurs coniques, les élargissements brusques et les conduites cylindriques droites en régime turbulent, en absence et en présence de coude à plusieurs emplacements de l'installation. Il a contribué modestement à éclaircir les lacunes des principaux modèles de turbulence. Il a fait l'objet de 5 publications : une communication orale au 11<sup>ème</sup> Congrès Francophone sur les Techniques Laser (CFTL'08) à Poitiers (France), une deuxième communication avec ISBN à l'ASME 2009 Fluids Engineering Division Summer Meeting, à Vail, Colorado, USA ; un article avec ISSN, une communication orale au 7<sup>ème</sup> conférence internationale Exergy, Energy and Environment Symposium, IEEE7 et un second article avec DOI.

Pour conclure sur mon travail de thèse de doctorat, j'ai étudié les écoulements de Couette-Taylor sans et avec écoulement axial, pour tous les régimes du laminaire au turbulent, avec trois techniques qualitatives et quantitatives synchronisées. Plusieurs perspectives sont envisageables suite à mon travail de thèse. Il serait par exemple utile :

- d'étendre cette étude aux écoulements de Couette-Taylor avec écoulement axial et écoulement radial qui sont généralement utilisés dans les procédés de filtration.
- d'étendre cette étude aux études des écoulements dans des moteurs.

- Une perspective particulièrement intéressante a été réalisée suite à ma thèse de doctorat, en exploitant le dispositif expérimental que j'ai conçu durant ma première année de thèse de doctorat, pour étudier les effets de la rugosité (micro et macro-rugosité) sur les écoulements de Couette-Taylor dans le cadre de la thèse de Lamia GAIED. J'étais ravie de co-encadrer la thèse de Madame GAIED avec le professeur Fethi ALOUI. Cette thèse a été soutenue le 09/07/2020 au laboratoire LAMIH UMR CNRS 8102 à l'école polytechnique Hauts-de-France. Elle a permis de publier x articles dans des conférences internationales. Je reviendrai sur les principaux résultats de son travail de thèse dans la deuxième partie de mon rapport de HDR.

## 6. Références bibliographiques

- Aloui F., Berrich E., Pierrat D., (2011). Experimental and numerical investigations of a turbulent flow behavior in isolated and nonisolated conical diffusers, *Journal of Fluids Engineering*, Vol. 133, n° 1, p. 011201-1 - 011201-10, ISSN: 0098-2202.
- Ambari A., Deslouis C., Tribollet B., (1986), Frequency response of the mass transfer rate in a modulated flow at electrochemical probes, *International Journal of Heat and Mass Transfer*.
- Berrich E., Aloui F., Legrand J., (2015, a). PIV investigation of Couette-Taylor flows with axial flows, ASME article, ISBN: 978-0-7918-5721-2, Vol. 1, pp V001A14A002.
- Berrich E., Aloui F., Legrand J., (2015,b). Effect on Wall Shear Rates of Taylor Vortex Instabilities Induced by Progressive Variation of the Inner Cylinder, chapter of eBook (N° 65), Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London © Springer International Publishing, Switzerland ISBN 978-3-319- 16708-4 ISBN 978-3-319-16709-1 (eBook), DOI 10.1007/978-3-319-16709-1, Library of Congress Control Number: 2015943852, p 861, (2015).
- E. Berrich, F. Aloui, J. Legrand (2015, c). Effect on Wall Shear Rates of Taylor Vortex Instabilities Induced by Progressive Variation of the Inner Cylinder, *Progress in Clean Energy: Analysis and Modeling*, Ed. Springer, New York, Volume 1, pp.891-908. ISBN: 978-3-319-16708-4, DOI: 10.1007/978-3-319-16709-1
- Berrich E., Aloui F., Legrand J., (2013, a). Experimental validation and critical analysis of inverse method in mass transfer using electrochemical sensor, *International Journal of Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 44, p. 253-263. ISSN: 0894-1777 DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2012.07.001 Elsevier Science.
- Berrich E., Aloui F., Legrand J., (2013, b). Experimental study of oscillatory Couette-Taylor flows behaviour, *Journal of Fluids Engineering*, Vol. pp V01BT15A005.
- Berrich E., Aloui F., Legrand J., (2012). Analysis of Inverse Method Applied on Sandwich Probes, *Journal of Fluids Engineering*, Vol. 135, Issue 1, 011401- 011408. DOI:10.1115/1.4007888
- Berrich E., Aloui F., Legrand J., (2011). Inverse method for the dynamical analysis of wall shear rates using three-segment probes in parallel plate rheometer, *Chemical Engineering Science*, Vol. 66, n° 17, p.173969-3978, ISSN: 0009-2509 doi:10.1016/j.ces.2011.05.026.
- Berrich E., Aloui F., Legrand J. (2018,a). Radial Distribution of Mass Transfer and Wall Shear Instantaneous Rates in Couette-Taylor Flow, *Exergy for A Better Environment and Improved Sustainability 1*, Springer International Publishing, 583-599. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-62572-0\\_19](https://doi.org/10.1007/978-3-319-62572-0_19)
- Berrich E., Aloui F., Legrand J. (2018,b). Experimental Investigations on Oscillatory Couette-Taylor Flow Wall Shear Stress Behaviour Using Electrochemical Technique: High Modulation Effect, Springer International Publishing AG, *Exergy for A Better Environment and Improved Sustainability 1: Fundamentals*, Vol. 1, Green Energy and Technology, Springer, 527-542, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-62572-0\\_19](https://doi.org/10.1007/978-3-319-62572-0_19)
- Berrich E., Aloui F., Pierrat D., Gros L., Couzinet A., Legrand J. (2016). Turbulent Flows Structures Crossing Conical Diffusers: Angle Effect Analysis Using PIV Technique and POD for Post-Processing, *Journal of Applied Fluid Mechanics*, Vol. 9, Special Issue 1, pp. 155-164, 2016, Selected papers from the 7<sup>th</sup> International Exergy, Energy and Environment Symposium, IEEE7-2015, Available online at [www.jafmonline.net](http://www.jafmonline.net), ISSN 1735-3645, EISSN 1735-3645.
- Berrich E., Fellah A., Ben Brahim A., Aloui F., Feidt M. (2016,a). Hierarchical Decomposition Thermodynamic Approach for the Study of Solar Absorption Refrigerator Performance, *Int. J. Entropy*, Vol.18, pp.82-92.
- Berrich E., Fellah A., Ben Brahim A., Aloui F., Feidt M., (2016,b). Thermodynamic Analysis of the Irreversibilities in Solar Absorption Refrigerators, *Int. J. Entropy*, Vol. 18, pp.107-117.

- Berrich E.**, Fellah A., Ben Brahim A., Aloui F., Feidt M., (2012). On Solar absorption refrigerator's performances analysis, *Ecological Engineering and Environment Protection*, No 3, pp. 20-26. e- ISSN 2367-8429 online, ISSN 1311-8668 print.
- Berrich E.**, Fellah A., Ben Brahim A., Feidt M., (2011). Conceptual and functional study of a solar absorption refrigeration cycle, *International Journal of Exergy*, Vol. 8, No. 3, p.265-280, ISSN: 17428300, 17428297.
- Chen W.Z., Sun F.R., Cheng S.M., Chen L.G., (1995). Study on optimal performance and working temperatures of endoreversible forward and reverse Carnot cycle, *Internat. J. Energy Res*, vol 19, 751-759.
- Deslouis, C., Gil, O., Tribollet, B., (1989), Frequency response of electrochemical sensors to hydrodynamic fluctuations. *J. Fluid Mech.* 215, 85-100
- Deslouis, C., Gil, O., Tribollet, B., (1990), Frequency response of electrochemical sensors in a cone-and-plate modulated flow. *Int. J. Heat Mass Transf.* 33(11), 2525-2532
- Feidt M., Petre C., Costea M. and Petrescu S. (2007). A model for study and optimization of real- operating refrigeration machines, *Proceedings of 3rd International Energy, Exergy and Environment Symposium*.
- Fellah A., (2008). Intégration de la décomposition hiérarchisée et de l'endoréversibilité dans l'étude d'un cycle de réfrigération par absorption solaire : modélisation et optimisation. Thèse de Génie-Mécanique, Université de Tunis ElManar, ENIT.
- Gaied L., (2020), Influence de la rugosité de surfaces de parois sur les instabilités hydrodynamiques d'un écoulement de Couette-Taylor et de Couette-Taylor-Poiseuille, thèse de doctorat, Université Polytechnique Hauts-de-France.
- Graftieux L., Michard M., Grosjean N., (2001). "Combining PIV, POD and vortex identification algorithms for the study of unsteady turbulent swirling flows". *Measurement Science and Technology* 12, pp. 1422-1432.
- Hunt, J. C. R., Wray, A. & Moin, P. (1988). Eddies, streams, and convergence zones in turbulent flows. *Proceedings of the Summer Program, Center for Turbulence Research, Stanford University*, pp. 193-208.
- Johnson E. C., Lueptow R. M., (1997), Hydrodynamic stability of flow between rotating porous cylinders with radial and axial flow, *Physics, Engineering Physics of Fluids*.
- Lévêque M.A., "Les lois de transmission de la chaleur par convection", *Ann. Mines*, 13, (1928, pp. 381-412.
- Ling S. C., (1964), "Heat Transfer From a Small Isothermal Spanwise Strip on an Insulated Boundary", *J. Heat Transfer*. Aug 1963, 85(3): pp. 230-235
- Mehel A., (2006), "Etude expérimentale d'un écoulement diphasique de Couette-Taylor", Thèse de doctorat, Université de Nantes, Ecole Centrale de Nantes.
- Nakoryakov V.E., Budukov A.P., Kashinsky O.N., Geshev P.I.: In: Gasenko, V.G. (ed.), (1986), *Electrodiffusion Method of Investigation into Local Structures of Turbulent Flows*. Academy of Sciences, Novosibirsk.
- Rehimi F., Aloui, Ben Nasrallah S., Doubliez L., Legrand J. (2006), Inverse method for electrochemical diagnostics of flows, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 49, , pp. 1242- 1254.
- Rehimi F., (2006), Caractérisation expérimentale des structures tourbillonnaires derrière un cylindre par la PIV et la polarographie, thèse de doctorat de l'université de Nantes.
- Sobolik V., Wein O., Cermak J., (1987), "Simultaneous measurement of film thickness and wall shear stress in wavy flow of non-Newtonian liquids", *Collection Czechoslovak Chem. Comun.*, 52pp. 913-928.
- Sobolik, V., Jirout, T., Havlica, J., Kristiawan, M., (2011), Wall shear rates in Taylor vortex. *J. Appl. Fluid Mech.* 4., N°2(1), 25-31
- Weisberg, A.Y., (1996), Control of transition in Taylor-Couette flow with axial motion of the inner cylinder. Ph.D. Thesis, Princeton University.
- Wijesundera N.E. (1997). "Performance of three-heat-reservoir absorption cycles with external and internal irreversibilities", *Applied Thermal Engineering* Vol. 17, No. 12, pp. 1151-1161.



**Partie 2 :**  
**Problématique de ma recherche développée  
depuis 2012**



## **Partie 2 : Problématique de ma recherche développée depuis 2012**

La problématique générale de recherche traitée durant les onze dernières années, pour la préparation de mon HDR après ma thèse de Doctorat (soutenue le 09 décembre 2011), concerne la mécanique des fluides et l'intensification des transferts thermique et massique dans des procédés de production, de conversion et de gestion de l'énergie en valorisant des déchets en combustibles et en exploitant des machines soumises à des écoulements confinés (régimes d'écoulements, interactions fluide-paroi ou fluide-structure, influence des états de surface des parois sur les instabilités hydrodynamiques, intensification des transferts thermiques et massiques, etc. En effet, durant les dernières décennies, la prise de conscience de l'épuisement des énergies fossiles primaires, du problème de réchauffement climatique, de la hausse des prix des carburants et des problèmes environnementaux ont suscité l'intérêt des politiques pour donner des directives incitant au développement de ces nouvelles recherches de production des énergies nouvelles et de leurs cogénérations. Ces recherches ont pour but l'économie d'énergie circulaire, la gestion des déchets, la réduction de leurs gisements, la réduction des gaz à effet de serre, la gestion de la croissance de la demande d'énergie suite à la croissance de la population mondiale, des industries, des moyens de transports et des habitats. Le développement de nouveaux procédés propres et efficaces pour la production d'énergie à faible puissance d'une part et la diminution des émissions polluantes d'autre part deviennent donc un objectif primordial lors de la conception et du fonctionnement des procédés énergétiques, nécessitant alors l'optimisation de leurs paramètres conceptuels et fonctionnels. Je me suis intéressée à l'étude numérique et expérimentale des écoulements confinés type rotor-stator et leurs interactions vortex-paroi pour des applications sur des procédés énergétiques, les machines thermiques et le refroidissement des machines électriques tournantes. En effet, l'écoulement de Couette-Taylor est un écoulement-modèle très riche en instabilités. Il est fréquemment rencontré dans plusieurs applications industrielles, comme dans les moteurs, les machines électriques et les échangeurs. De nos jours, dans le domaine de l'industrie, l'usage des machines électriques est de plus en plus répandu. Ces machines ont une place de plus en plus importante dans le monde du transport (véhicules hybrides/électriques, avions, trains, bateaux, etc.) et dans la génération de l'énergie électrique. Une étude approfondie du système de Couette-Taylor est donc indispensable afin d'améliorer les performances de la puissance des machines, du rendement et de la gamme de vitesse, etc. Un schéma global résumant mes travaux de recherche réalisés sur cette thématique est présenté dans la figure 2.1. Un schéma global des études numérique et expérimentale réalisées sur les interactions vortex-paroi est également présenté dans la figure 2.2. En effet, j'ai étudié les écoulements dans des systèmes type rotor-stator (systèmes de Couette-Taylor) et les interactions vortex-paroi, numériquement et expérimentalement. La synchronisation de la technique de mesures par Vélocimétrie à Images de Particules (PIV) et la méthode électrochimique (dite aussi la technique polarographique) a été exploitée pour étudier les formes, les intensités des vortex et leurs interactions avec la paroi sur laquelle l'écoulement se produit.

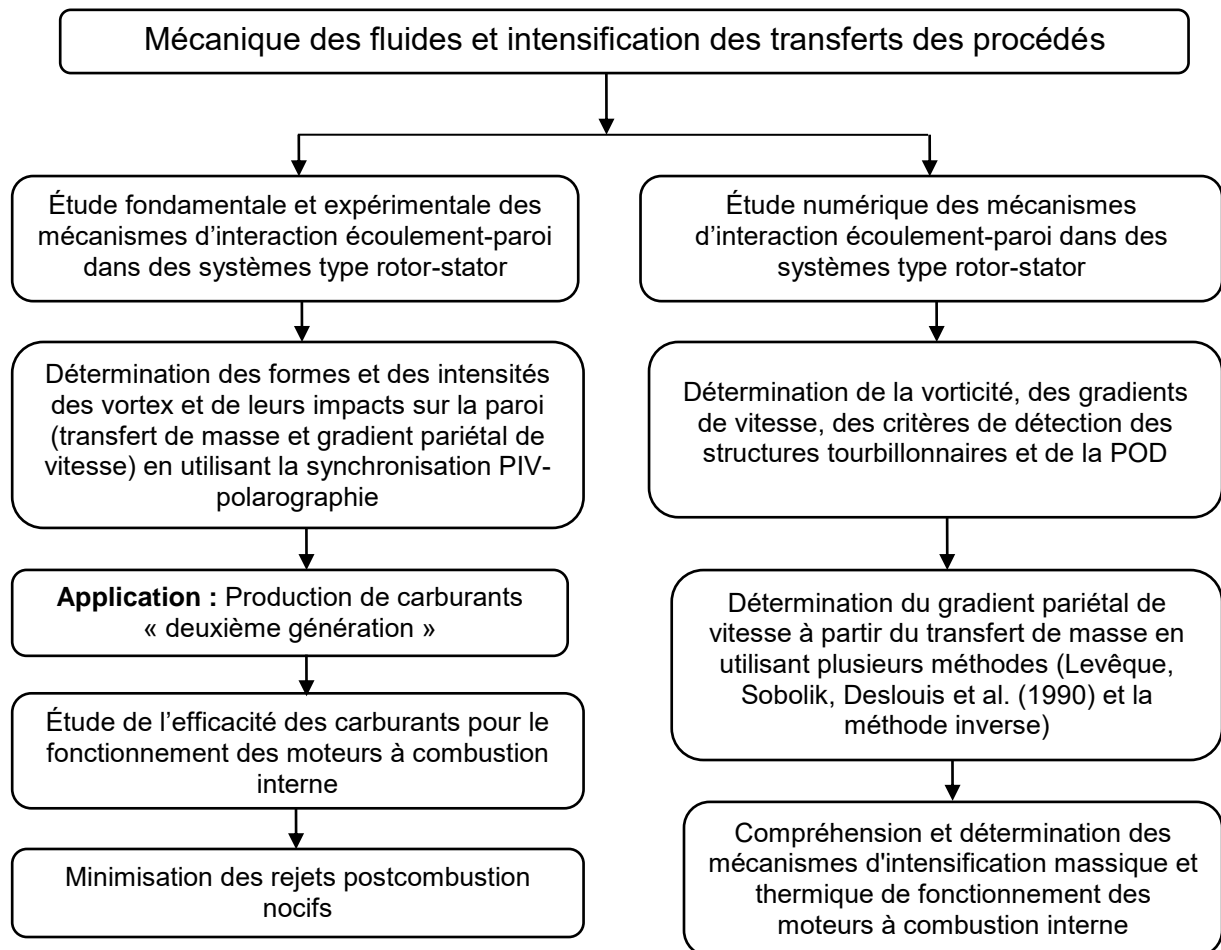


Figure 2.1. Schéma global résumant le fil conducteur de mes travaux de recherche réalisés

La technique polarographique permet alors de mesurer localement le transfert de masse et d'en déduire le frottement pariétal local et instantané. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer le cisaillement pariétal à partir du transfert de masse défini par le nombre de Sherwood, telles que la méthode de Levêque (1928), la méthode de Sobolik et al. (1987), la méthode de Deslouis et al. (1990) et la méthode inverse. Les différents signaux ainsi mesurés grâce à cette technique dans différentes configurations d'études ont été analysés, exploités et discutés en vue d'approfondir la finesse d'utilisation de cette méthode et sa bonne exploitation dans le futur comme capteurs de mesures de contraintes de cisaillement dans les systèmes industriels contenant des liquides en écoulement.



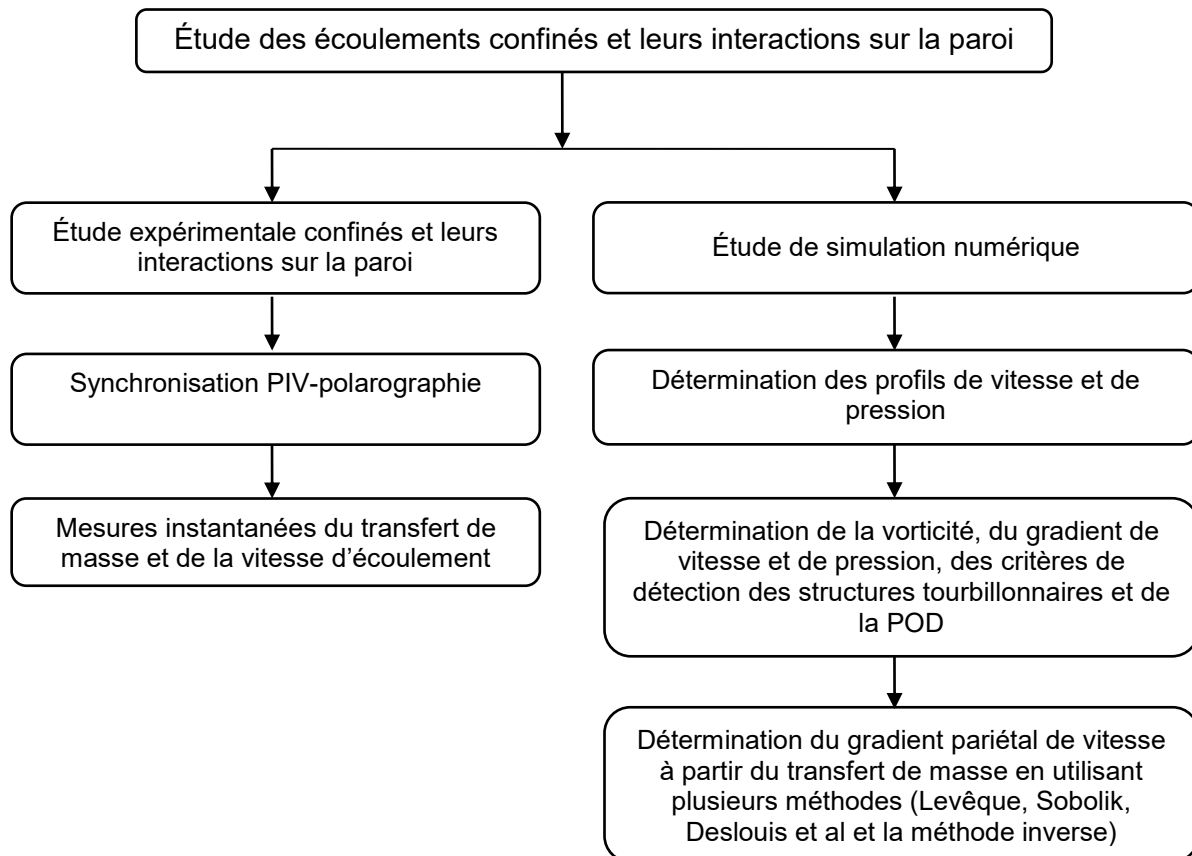


Fig. 2.2. Schéma global des études numérique et expérimentale réalisées sur les interactions vortex-paroi

La compréhension des écoulements au sein des systèmes en rotation et des tribologies des paliers de transmission des vitesses dans les machines tournantes, nécessitent de prendre en compte les effets des différents paramètres conceptuels tels que l'état de surface (lisse, rugueuse), le rapport radial, le rapport d'aspect, ainsi que des paramètres fonctionnels tels que le nombre de Taylor, l'écoulement axial superposé (écoulement de Couette-Taylor-Poiseuille), etc., sur les interactions tourbillons-parois. Les différents résultats numériques ont permis d'illustrer et de discuter ces effets. La synchronisation PIV-polarographie a permis de valider les résultats numériques. Je me suis donc intéressée à l'étude fondamentale (expérimentation et simulation numérique) des écoulements dans des systèmes confinés type rotor-stator, ainsi qu'à des applications sur des moteurs en utilisant par la suite des carburants produits localement grâce à l'exploitation des procédés énergétiques de valorisation de déchets. En effet, dans un contexte global de réchauffement climatique et de pollution environnementale, les technologies de carburants fossiles sont progressivement abandonnées. Les biocarburants de « deuxième génération », issus de la transformation de la lignocellulose contenue dans les résidus agricoles et forestiers, dans des plantes provenant de cultures dédiées ou de la valorisation des déchets industriels permettent de répondre aux exigences de l'économie circulaire. Durant ces dernières années de mes activités de recherche via les co-encadrements de thèses de doctorat et de stages de PFE et de Master 2, j'ai contribué à la mise en place de procédés spécifiques de production de carburants « seconde génération » et à l'étude de leurs efficacités pour un fonctionnement optimal des moteurs à combustion interne, ainsi que les traitements des émissions gazeuses en post-combustion. En effet, j'ai réalisé des études expérimentales et numériques pour la production de biofuels/chars/gaz à partir de déchets de biomasse/polymères issus d'industries agro-alimentaires par le procédé de pyrolyse et par carbonisation hydrothermale pour des applications énergétiques, environnementales et agronomiques. Certains de ces déchets, représentent des menaces sérieuses pour les ressources en eau, les sols, la faune et la flore et également le bien de l'être humain. Les déchets plastiques envahissent nos forêts et nos océans. Leurs

biodégradations nécessitent plus de 100 ans. J'ai contribué alors à la valorisation de ces différents déchets de biomasse et de plastiques en mettant en place des procédés de conversion énergétique, tels que la carbonisation hydrothermale et la pyrolyse qui permettent d'obtenir 3 phases : une phase liquide, une phase solide et une phase gazeuse. Un schéma global des études expérimentales et d'investigations théoriques réalisées sur la valorisation énergétique des déchets pour produire ce type de carburants/biogaz/chars, est présenté dans la figure 2.3.

Une problématique principale consiste au manque de compréhension et de maîtrise des conditions opératoires optimales et des mécanismes réactionnels de production de biocombustibles à partir des déchets. Je me suis donc intéressée à :i) optimiser la quantité et la qualité de la phase liquide (le carburant) produite en absence ou en présence de catalyseurs et/ou d'additifs spécifiques, ii) étudier le fonctionnement et les gaz d'échappement des moteurs fonctionnant en utilisant ces carburants produits à partir des déchets iii) optimiser les paramètres conceptuels et fonctionnels de production des chars et des hydrochars ayant des caractéristiques adéquates d'adsorbants/charbons actifs par exemples et les exploiter pour les traitements de gaz nocifs à l'environnement tels que les NOx par exemple ou pour des applications agricoles, iii) pour les gaz de pyrolyse, minimiser les gaz à effet de serre et augmenter les gaz dits « vecteurs énergétiques » tels que le Dihydrogène. J'ai contribué à la valorisation énergétique des biomasses oléicoles (des grignons d'olive, des coques d'amandes, de la margine, des rachis, des grappes de fruits vides, des noyaux de dattes, des feuilles, des tiges de déchets palmiers dattiers, des déchets thermoplastiques (PEHD, PEBD et PP) et des déchets de pneus usés et de leurs mélanges. Un schéma global de mes travaux réalisés sur la valorisation énergétique de la biomasse et de déchets plastiques et de mélanges de biomasses et/ou des déchets thermoplastiques, en absence ou en présence de catalyseurs/additifs, pour produire des carburants/gaz/chars, en optimisant les vitesses de chauffe, les températures, les pressions, les débits d'azote et les quantités des catalyseurs/additifs, est donc présenté dans la figure 2.3. Ainsi, j'ai étudié l'effet de l'ajout d'additifs à base de déchets naturels, tels que les coquilles d'œufs et les coquilles des huîtres calcinées pour améliorer les sous-produits ainsi que de plusieurs catalyseurs tels que MgO, CaCO<sub>3</sub>, CaO, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Zéolites ZSM-5, etc. (Figure 2.4). Les résultats montrent que ces catalyseurs et additifs spécifiques mis en place lors du procédé de production du carburant, permettent d'accélérer le procédé de conversion énergétique des déchets en carburants/gaz/chars et qu'ils ont des effets significatifs sur les caractéristiques et les taux de conversion des sous-produits (études qualitative et quantitative).

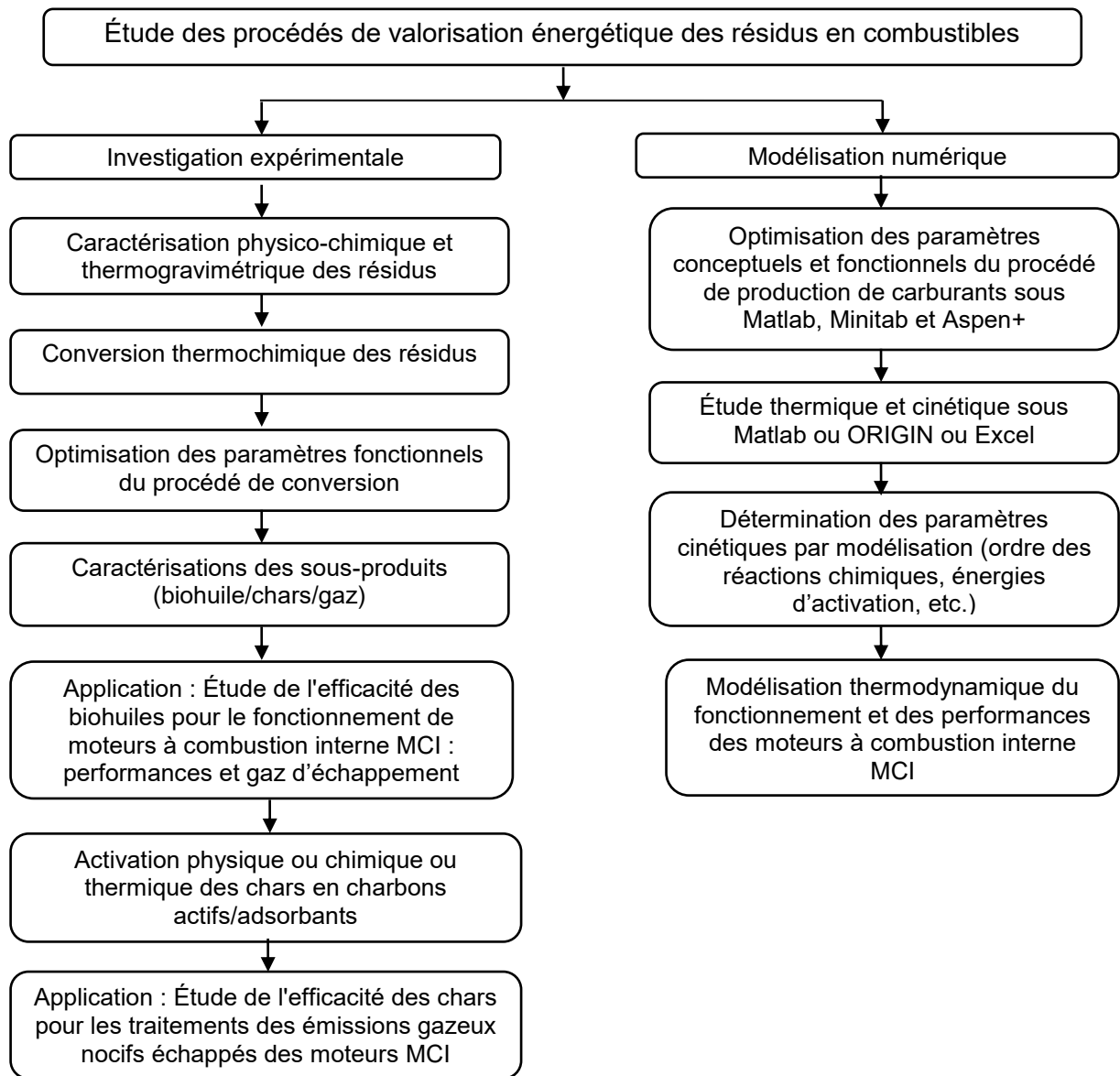


Figure 2. 3. Schéma global résumant mes travaux de recherche réalisée sur l'axe intensification des transferts

Afin d'optimiser la quantité et la qualité des carburants produits à partir de la pyrolyse des déchets solides (biomasse et/ou polymères) et liquides (la margine), les effets de la vitesse de chauffe, de la température et du débit d'azote sur la pyrolyse des résidus, en absence ou en présence d'additifs, ont été étudiés. Ceci a permis entre autres, d'identifier des catalyseurs/additifs spécifiques permettant de réduire le temps de séjour, de réduire les gaz nocifs tels que le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CO}$ , d'augmenter le dihydrogène  $\text{H}_2$  et le méthane  $\text{CH}_4$  et d'augmenter le taux de conversion des carburants produits. Par exemple, les résultats obtenus de la pyrolyse des pneus usés ont montré que : i) l'augmentation de la vitesse de chauffe entraîne une augmentation du rendement de gaz et une diminution du rendement du carburant, ii) tandis que l'augmentation du débit d'azote entraîne une augmentation du rendement du carburant ; iii) le  $\text{H}_2$  et le  $\text{CH}_4$  sont des composés dominants lors de la pyrolyse des déchets de pneus usés ; iv) les valeurs des PCS et des points d'éclair des carburants produits à partir de la pyrolyse des pneus usés PU avec 10% de ZSM-5 et de la pyrolyse des pneus avec 10% de coquilles des huîtres (CH) sont très proches de celles de l'essence.

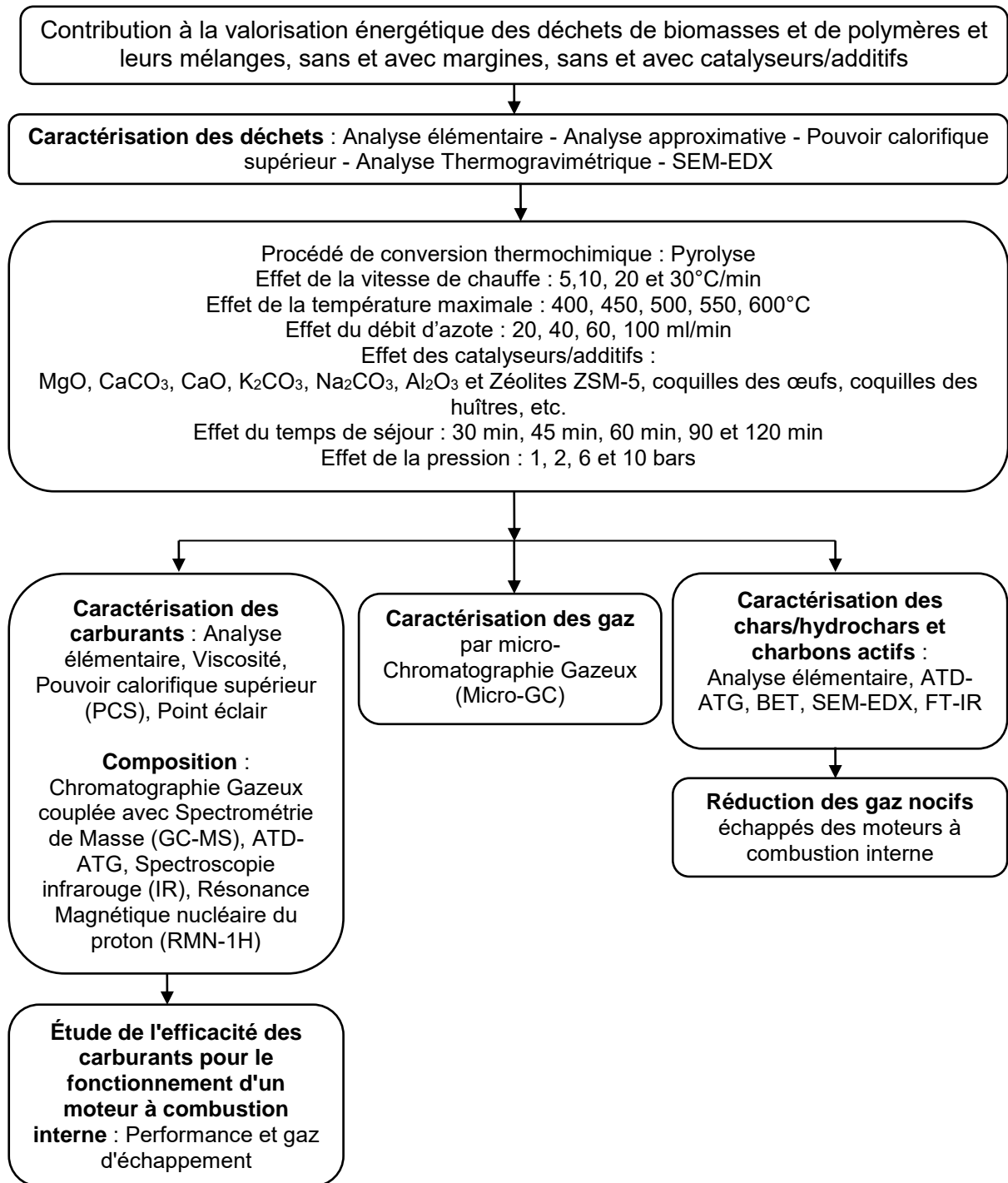


Figure 2. 4. Méthodologie et liste des analyses réalisées pour la production et la caractérisation des biocarburants et des charbons actifs issus des différents biomasses/polymères et leurs mélanges ainsi que leurs applications (moteurs et traitements des gaz nocifs)

Je me suis intéressée par la suite aussi à l'étude thermique et cinétique de la conversion thermochimique des déchets par modélisation, en exploitant l'analyse thermogravimétrique ATG pour déterminer les paramètres cinétiques ; à savoir l'énergie de dégradation thermique  $E_a$ , l'ordre de la réaction  $n$  et le facteur pré-exponentiel  $A$ . Par exemple, pour la pyrolyse des déchets des pneus usés, ces caractéristiques ont été déterminées en utilisant les modèles cinétiques de Friedman, d'Ozawa-Flynn-Wall (OFW), de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) et de Master plot. Le taux de conversion a été déterminé en fonction de la température et de la vitesse de chauffe.

Les différents carburants produits à partir de la pyrolyse des différents déchets valorisés ont été testés pour le fonctionnement d'un moteur à combustion interne MCI. Les puissances et les analyses des

gaz d'échappement et des nanoparticules émis par le MCI sont alors illustrées et discutées en détail. Par exemple, le carburant issu de la pyrolyse des grignons d'olive mélangé avec du Diesel permet d'assurer une puissance proche de celle du MCI fonctionnant avec du Diesel standard tout en réduisant les émissions des gaz nocifs ; à savoir les NO<sub>x</sub> et le CO<sub>2</sub>.

De nombreux verrous scientifiques, technologiques, législatifs et socioéconomiques restent à lever pour une meilleure gestion de la disparité entre le potentiel des gisements et les quantités de déchets valorisés et pour un meilleur fonctionnement des machines thermiques fonctionnant avec des carburants sans ou avec mélange avec de l'hydrogène par exemple qui peut être produit à partir des polymères ou de la mousse. Et c'est dans ce contexte que les travaux de recherche à venir et à développer en collaboration avec le laboratoire LAMIH (UMR CNRS) via les co-encadrements qui viennent de se mettre en place grâce au projet PHC Utique accepté en 2022, vont mettre l'hydrogène, vecteur d'énergie, au cœur de la problématique à investiguer. En effet, lors de la production des carburants à partir des déchets via le procédé de pyrolyse, des quantités importantes de gaz générés, et parmi lesquelles l'hydrogène, focaliseraient notre attention particulière afin de récupérer et stocker cette molécule dans des milieux solides (hydrures métalliques ou de magnésium par exemple) ou dans le liquide (ammoniac par exemple) puis l'utiliser dans des moteurs thermiques à combustion interne.



**Partie 3 :**  
**Écoulements et Intensification des transferts  
thermiques et massiques**





## **Partie 3 : Écoulements et Intensification des transferts thermiques et massiques**

### **Introduction générale**

Dans un contexte du développement durable, la maîtrise de la consommation énergétique mondiale fait partie des défis majeurs de ce siècle. Au regard de la croissance de la demande énergétique mondiale et de l'épuisement des ressources fossiles et des problèmes environnementaux engendrés par leur consommation, le recours à des sources d'énergie renouvelables demeure incontournable. Les technologies de conversion de l'énergie permettant la production d'énergie propre doivent répondre aux exigences gouvernementales et aux préoccupations environnementales. Ces technologies sont fortement dépendantes de la dynamique des fluides et des transferts massique et thermique.

L'écoulement de Couette Taylor est fréquemment utilisé en industrie à cause de la simplicité et de la richesse en instabilités du système de Couette-Taylor (SCT). En effet, il est souvent rencontré dans les turbines et dans les alternateurs des centrales de production d'énergie électriques, les turboréacteurs en avionique et les pompes à centrifugation dans les industries chimiques et pharmaceutiques. La simplicité géométrique du SCT, sa richesse en instabilités hydrodynamiques et ses nombreuses applications en ingénierie ont encouragé les chercheurs à l'utiliser pour étudier les instabilités des écoulements et les interactions écoulement-paroi (tailles et intensités des vortex et leurs impacts sur le transfert de masse et sur les gradients pariétaux de vitesse).

L'efficacité des procédés énergétiques telle que la pyrolyse des résidus dépend de plusieurs paramètres fonctionnels et conceptuels tels que le débit d'azote, la vitesse de chauffe, la température maximale de pyrolyse, la nature et la quantité d'additifs ajoutés et bien évidemment des caractéristiques physico-chimiques de ces résidus... L'étude et l'optimisation du mode opératoire des procédés est l'une des voies de recherche prometteuses permettant de produire des carburants de bonnes qualités et en grandes quantités, afin de trouver des utilisations sûres pour l'environnement et rentables, susceptibles de contribuer à l'amélioration de l'efficacité des procédés énergétiques et des machines thermiques en termes de processus économiques et environnementaux.

Dans le premier chapitre, intitulé : Axe « Écoulements et intensification des transferts de masse » : Étude expérimentale et numérique des écoulements : application aux écoulements type rotor-stator (système de Couette-Taylor) sans et avec un écoulement axial, je propose une synthèse de plusieurs travaux réalisés sur l'étude des interactions écoulement-paroi dans les Systèmes de Couette-Taylor sans et avec un écoulement axial (écoulement de Couette-Taylor-Poiseuille) pour nombreux cas d'état de surface (lisse, micro-rugosité, macro-rugosité).

Dans le second chapitre, intitulé : Axe « Intensification des transferts » : applications aux procédés énergétiques de valorisation des résidus pour produire des biocarburants /biogaz/ biochars/hydrochars, je résume, commente et compare plusieurs travaux que j'ai réalisés dans le cadre de plusieurs thèses co-encadrées portant sur l'étude des procédés de valorisation énergétique des déchets (biomasse, déchets thermoplastiques et leurs mélanges) en absence et en présences d'additifs spécifiques (commercialisés ou à base de déchets) permettant d'améliorer la qualité et la quantité des carburants produits. En effet, la biomasse et les déchets

thermoplastiques sont considérés des alternatives sérieuses permettant de produire des énergies renouvelables abondantes et peu coûteuses. L'avantage de la valorisation énergétique de la biomasse et des déchets thermoplastiques réside dans le fait que ceci aide à la gestion et aux traitements des déchets organiques et plastiques et à la réduction de l'impact de nos activités sur l'environnement. En effet, l'avantage de la biomasse par rapport aux énergies fossiles est que son utilisation émet du CO<sub>2</sub> dit biogénique, celui-ci est naturellement réabsorbé par cette même biomasse par photosynthèse. Je présente donc plusieurs résultats de caractérisations des produits issus de la conversion énergétique de ces déchets en se concentrant principalement sur les liquides produits et en les comparant entre eux et à des carburants commercialisés.

Dans le troisième chapitre, intitulé : Étude des moteurs à combustion interne MCI fonctionnant avec des biocarburants « deuxième génération », je synthétise quelques travaux sur portant sur quelques applications pour les carburants produits, qui ont principalement servi à réaliser plusieurs études de performance de moteur à combustion interne MCI et de ses émissions gazeuses.

## **Chapitre 1 :**

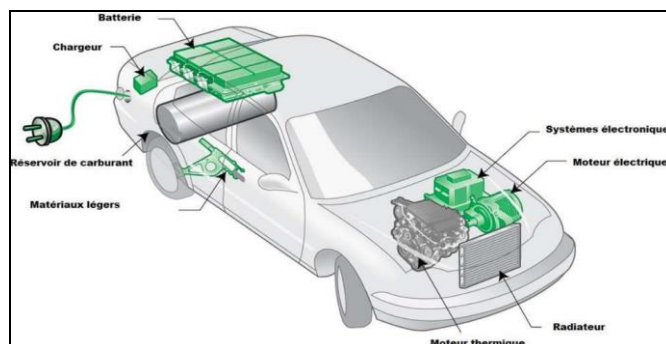
**Axe « Écoulements et intensification des transferts de masse » :**

**Étude expérimentale et numérique des écoulements : application aux écoulements type rotor-stator (système de Couette-Taylor) sans et avec un écoulement axial**

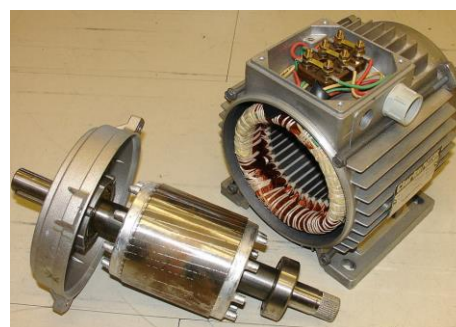
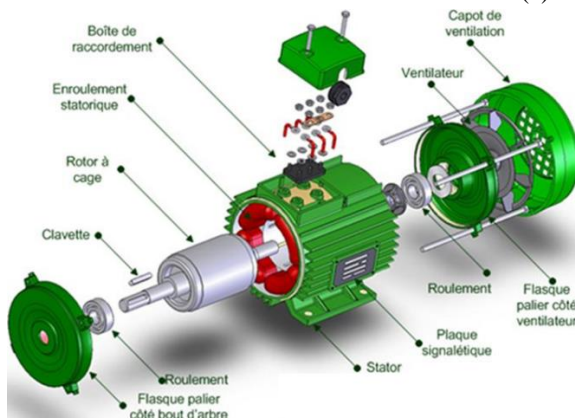
## ***1- Introduction***

La collaboration entre les laboratoires LAMIH (UPHF, INSA Hauts-de-France) et le GEPEA (Nantes Université), a débuté depuis plusieurs années via ma thèse de Doctorat, intitulée « Analyse expérimentale des interactions écoulement - paroi par PIV et polarographie en utilisant des sondes multi-segmentées : Application à un rhéomètre plan-plan et un système de Couette-Taylor », sous la direction du Prof. F. ALOUI avant sa mutation à Valenciennes en septembre 2011. Ma thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet ANR (Agence Nationale de Recherche) intitulé « Cisaillement pariétal et tourbillons en écoulement Taylor-Couette (CPARTOUT) ». L'objectif principal était d'étudier les écoulements de Couette-Taylor permettant de développer un nouveau procédé de filtration énergétiquement efficace et performant. Suite à ma thèse, j'avais assuré le coencadrement de la thèse de madame Lamia GAIED au LAMIH sous la direction du Prof. F. ALOUI. Cette thèse est intitulée « Influence de la rugosité de surfaces de parois sur les instabilités hydrodynamiques d'un écoulement de Couette-Taylor et de Couette-Taylor-Poiseuille ». Le début de la 1<sup>ère</sup> inscription était le 1<sup>er</sup> Octobre 2016. La soutenance a eu lieu le 09 Juillet 2020 (interruption de la thèse 7 mois suite à la maladie de la doctorante). Les membres de Jury étaient Maxence BIGERELLE (Président), Prof. Lounes TADRIST (Rapporteur), Prof. Patrick PERRE (Rapporteur), DR(CNRS). Lingai LUO (Examinatrice), Prof. Serguei MARTEMIANIOV (Examinateur), Prof. Souad HARMAND (Examinatrice), Dr. Emna BERRICH (Co-encadrante), Prof. Fethi ALOUI (Directeur) et M. Daniel PIERRAT (Invité). A ce jour, plusieurs publications communes ont été effectuées. Dans ce chapitre de mon rapport d'HDR, je reviens principalement sur la thèse de madame Lamia GAIED en commentaires pour montrer les verrous scientifiques, les objectifs visés, décrire les différentes étapes de ce travail de thèse de doctorat et interpréter les principaux résultats obtenus en les comparant à mes travaux de thèse de doctorat. En effet, la thèse de madame GAIED est la suite de la mienne. L'installation que j'ai conçue lors de ma première année de thèse a été utilisée durant la thèse de Madame GAIED, avec des modifications que je décrirai ultérieurement.

L'écoulement de Couette Taylor est fréquemment rencontré en industrie à cause de la simplicité et de la richesse en instabilités du système de Couette-Taylor (SCT). En effet, il est souvent rencontré dans les turbines et dans les alternateurs des centrales de production d'énergie électriques, les turboréacteurs en avionique ainsi que dans les pompes à centrifugation dans les industries chimiques et pharmaceutiques (Figure 1). Cette simplicité géométrique du système, sa richesse en instabilités hydrodynamiques et ses nombreuses applications en ingénierie ont encouragé les chercheurs à l'utiliser pour étudier les interactions écoulement-paroi (tailles et intensités des vortex et leurs impacts sur le transfert de masse et sur les gradients pariétaux de vitesse). L'objectif principal de la thèse de doctorat de madame GAIED était l'étude de l'écoulement de Couette-Taylor pour différentes surfaces rugueuses du cylindre intérieur. En effet, plusieurs types de rugosités de surfaces ont été utilisés. Leurs effets sur les mécanismes d'interaction vortex-parois numériquement et expérimentalement seraient illustrés et interprétés.



(a)



(b)

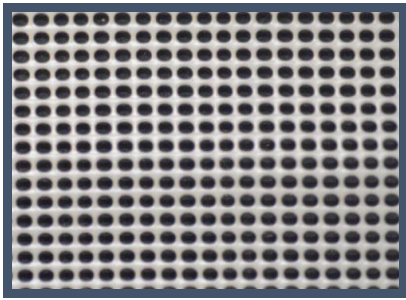
Figure 3. 1 : a) Exemples d'utilisation d'un moteur électrique dans une véhicule hybride (Kumar,2016)

b) Moteur électrique (Zureks, 2008)

## 2- Description des installations et mise en équations

L'installation de Couette Taylor conçue lors de ma thèse permet d'étudier plusieurs configurations simples et complexes. Elle est principalement constituée de deux cylindres coaxiaux, fabriqués en plexiglas transparent, en position verticale. Sa hauteur  $h$  est égale à 450 mm. La surface intérieure de son cylindre extérieur, de rayon égal à 100 mm, est lisse. Différentes rugosités ont été appliquées sur la surface extérieure de son cylindre intérieur. Ce dernier est couvert par deux couvercles supérieur et inférieur, fixés au cylindre externe qui est maintenu fixe. Le cylindre interne est couplé à l'arbre d'un moteur assurant sa rotation. Le cylindre extérieur dispose de deux sorties reliant les cylindres avec le bac de stockage, ce qui permet d'assurer la superposition d'un écoulement axiale à l'écoulement de Couette Taylor (l'écoulement de Couette-Taylor-Poiseuille). Le système de Couette Taylor est équipé de 38 sondes simples circulaires implantées sur la surface interne du cylindre extérieur en contact avec la solution électrochimique. Deux types de rugosités ont été étudiés (une microrugosité et une macro-rugosité). Dans le cas de la microrugosité, nous avons couvert la surface du cylindre interne du SCT avec une surface qui présente des irrégularités. Ceci nous a permis à la fois de ne pas modifier les caractéristiques du système et d'utiliser plusieurs types de rugosité de différentes formes. Le tableau 3.1 présente les caractéristiques de la rugosité microscopique utilisée. Tandis que la figure 3.2 montre les deux surfaces de rugosité macroscopique étudiées.

Tableau 3.1 : Caractéristiques de la surface de rugosité microscopique utilisée (Lamia GAIED, 2020)

Surface rugueuse	
Type de rugosité	<i>Rugosité uniforme</i>
Largeur de maille	<i>1mm</i>
Épaisseur moyenne de la maille	<i>300μm</i>

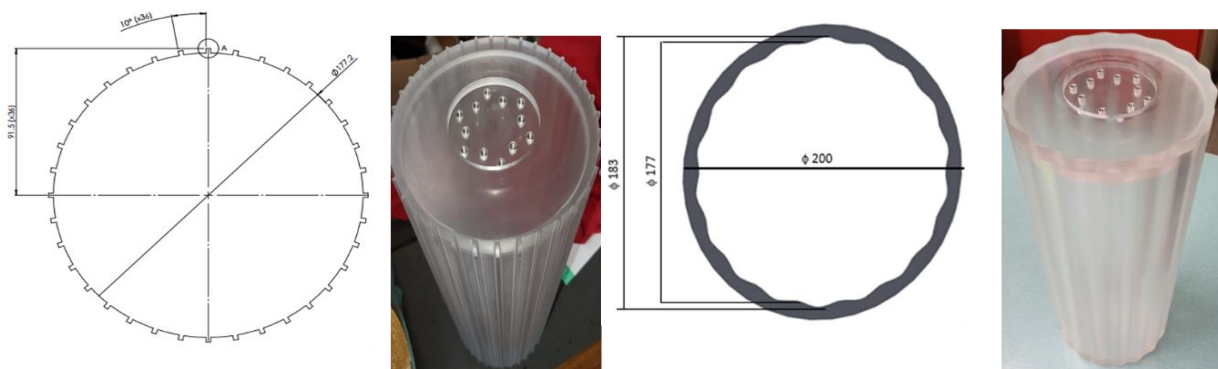


Figure 3.2 : Surfaces de rugosité macroscopique utilisées (Lamia GAIED, 2020)

### ***3- Techniques de mesures : Vélocimétrie par Images de Particules PIV et polarographie***

#### ***3.1. Technique laser Vélocimétrie par Images de Particules PIV***

La technique Vélocimétrie par Image de Particules (PIV) permet de visualiser l'écoulement d'un fluide. Elle est basée sur l'éclaircissement des particules d'ensemencement (des traceurs) entraînées dans l'écoulement en utilisant une source laser. Ces traceurs sont par exemples des particules de polyamide, de rhodamine, de particules de verre. En utilisant une caméra, placée en position perpendiculaire avec le plan de mesure, deux images sont prises et traitées. Des cartographies de vitesses à des instants successifs très courts sont ainsi obtenues.

#### ***3.2. La polarographie***

La polarographie (la méthode électrochimique) permet de déterminer le transfert de masse (nombre de Sherwood) à partir d'une mesure de courant. A partir de la mesure du transfert de masse, le gradient pariétal de vitesse peut être déterminé via l'équation de convection diffusion. La polarographie est basée sur la mesure d'une intensité de courant à partir d'une tension de polarisation, en utilisant une solution électrochimique. La solution est un mélange du couple Ferri/ferrocyanure de potassium avec une concentration de  $25 \text{ mol/m}^3$ . L'équation de la réaction chimique propre à ce couple s'écrit :



Le sulfate de potassium ( $K_2SO_4$ ) a été choisi comme un électrolyte inerte avec une concentration de  $200 \text{ mol/m}^3$ . Le sulfate de potassium permet de minimiser les courants parasites (Berrich, 2011).

### 3.3. Synchronisation PIV - polarographie

La synchronisation PIV (classique et rapide) – polarographie (sonde triple) permet d'étudier l'hydraulique de l'écoulement et l'interaction des vortex présents sur le transfert de masse local et donc sur la paroi. Cette technique est alors un bon moyen de détermination des informations globales et locales d'un écoulement. L'utilisation de la synchronisation PIV (classique et rapide) et la polarographie (sonde triple) est nouvelle dans l'étude des écoulements des vortex de Taylor. Le principe de synchronisation PIV-polarographie est présenté dans les figures 1.0.28 et 1.0.29. La méthodologie que j'ai adoptée pour étudier l'hydraulique de l'écoulement et l'interaction des vortex via la synchronisation PIV-polarographie est schématisée dans la Figure 1.0.30.

## 4- Étude numérique des écoulements de Couette-Taylor

Une modélisation numérique (3D) de l'écoulement de Couette-Taylor sans et avec rugosité (micro et macro rugosités) a été réalisée. Elle a permis d'étudier l'effet de la rugosité des surfaces sur les instabilités hydrodynamiques et sur les propriétés des structures tourbillonnaires. Le logiciel de simulations numériques utilisé durant la thèse de madame GAIED est Ansys-CFX qui est un logiciel CFD à usage général. Pour toutes les simulations réalisées, la convergence a été atteinte lorsque les résidus sont en-dessous de  $10^{-5}$  pour chaque paramètre étudié.

Les principaux résultats numériques de la thèse de madame GAIED sont : i) Le modèle numérique RANS est le meilleur modèle numérique vu sa rapidité et de sa précision de calculs ; ii) la modélisation numérique (3D) de l'écoulement de Couette-Taylor sans et avec rugosité (une micro-rugosité à l'échelle micrométrique ( $\mu\text{m}$ ) et des macro-rugosités à l'échelle millimétrique (mm)) a permis de prévoir l'apparition des instabilités hydrodynamiques en fonction de la rugosité des surfaces ; iii) Les propriétés des structures tourbillonnaires de l'écoulement de Couette-Taylor avec un rapport radial important et pour différents nombres de Taylor ont été décrites. A titre d'exemple, nous avons illustré et comparé les formes des vortex contenus dans un plan qui coupe le volume fluide pour le cas d'une surface lisse (cas 1 : cas de ma thèse de doctorat), cas d'une surface intérieur rugueuse de  $0,3\text{mm}$  (cas 2) et cas d'une surface rugueuse de  $0,5\text{mm}$  (cas 3), à  $Ta = 47,7$ . Les contours de vitesse de frottement sur le cylindre intérieur et de champs de vitesse dans l'entrefer et le critère de localisation des structures tourbillonnaires ont été déterminés (Figure 3.2). v) L'irrégularité microscopique de la surface n'a pas d'effet significatif ni sur l'apparition de la première instabilité de Taylor Vortex Flow (TVF) ni sur les structures tourbillonnaires au voisinage immédiat de la paroi. Dans ces zones, les simulations numériques nécessiteraient des maillages beaucoup plus fins permettant de détecter l'effet de la micro-rugosité (Figure 3.2). Pour le cas de micro-rugosité, la hauteur moyenne de la rugosité est le paramètre le plus utilisé pour étudier l'effet de la rugosité sur les écoulements. Tandis que,

pour le cas d'une macro-rugosité, deux paramètres doivent être pris en compte pour l'étude des structures tourbillonnaires, à savoir la hauteur des structures de la rugosité et l'espacement des éléments rugueux. Ainsi, en conservant le même type de rugosité ondulé, nous avons modifié le nombre d'ondulations de la géométrie. L'effet de quatre types de macro-rugosité sur l'écoulement de Couette-Taylor ont été numériquement étudié, à savoir :

1. la macro-rugosité de type géométrie ondulée : macro-rugosité 1 (Figure 3.3),
2. la macro-rugosité de type géométrie ondulée : macro-rugosité 2 (Figure 3.4),
3. la macro-rugosité sous forme de cannelures : macro-rugosité 3, caractérisée par une largeur de 9,6 mm, une longueur de 2,68 mm, une épaisseur de 8,66 mm et pour le cas d'un SCT ayant un rayon intérieur de 88,66 mm (Figure 3.5),
4. la macro-rugosité avec des cannelures : macro-rugosité 4, caractérisée par une largeur de 12,29 mm, une longueur de 2,68 mm, une épaisseur de 8,66 mm, et pour le cas d'un SCT de rayon intérieur de 88,66 mm (Figure 3.6).

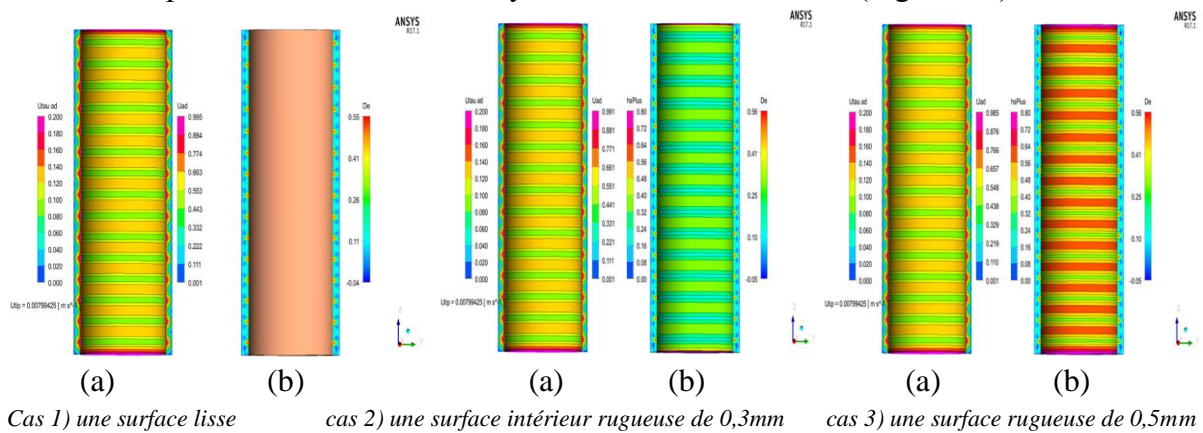
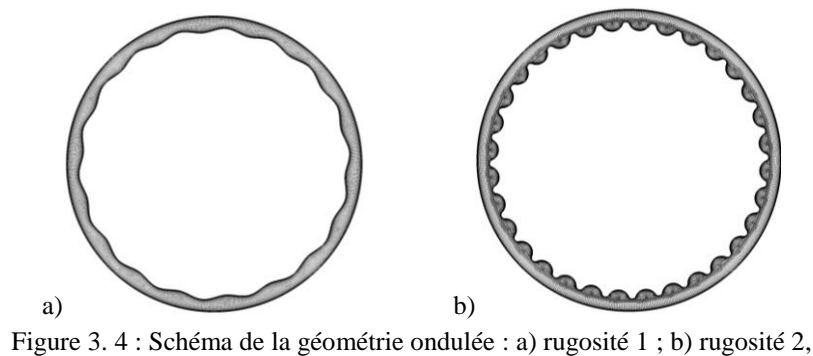


Figure 3. 3 : Forme des rouleaux contenus dans un plan qui coupe le volume fluide à  $Ta= 47,7$  : a) Contours de vitesse de frottement sur le cylindre intérieur et de champs de vitesse dans l'entrefer ; b) critère de localisation des structures tourbillonnaires  $De$





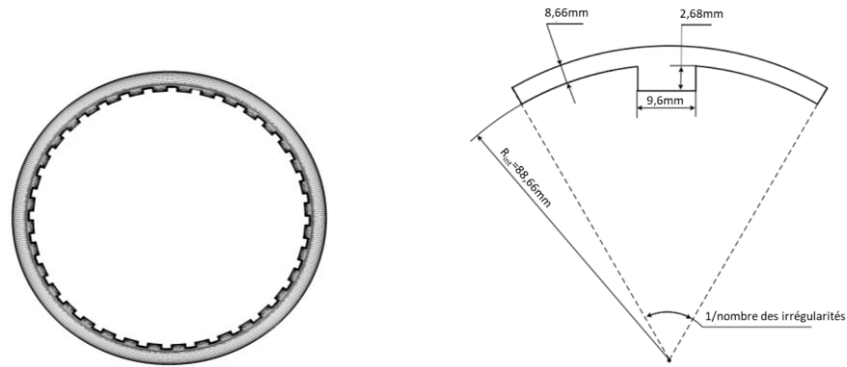


Figure 3. 5 : Schéma de la macro-rugosité sous forme de cannelures (rugosité 3)

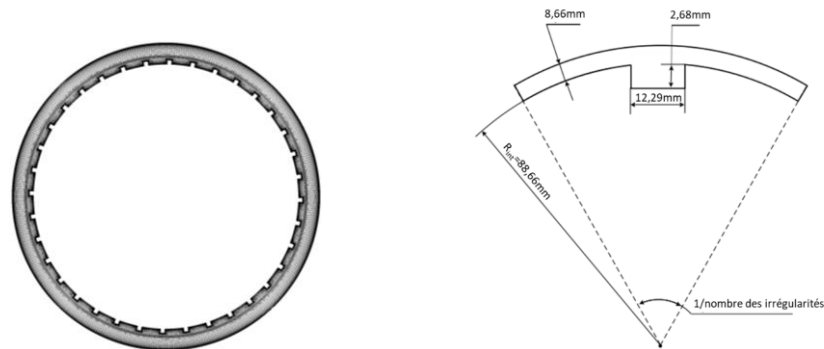


Figure 3. 6 : Schéma de la macro-rugosité avec des cannelures (rugosité 4)

- Concernant l'effet d'une macro-rugosité de type géométrie ondulée 1 (Figure 3.4.a), nous avons utilisé deux modèles numériques différents à savoir le « modèle du domaine tournant » et le « modèle rotor-stator ». En comparant les principaux résultats numériques issus du modèle rotor-stator à celles issues du « modèle domaine tournant » pour le cas d'une surface rugueuse de type géométrie ondulée (rugosité 1), nous avons constaté que :
  - ✓ le « modèle du domaine tournant » consiste à faire tourner tout le domaine du fluide à la place du rotor fixe (dans le repère relatif) en tenant en compte une condition de contre-rotation sur la paroi extérieure du système. Les résultats numériques trouvés montrent que la rugosité macroscopique de type géométrie ondulée n'a pas d'effet remarquable sur les instabilités de l'écoulement (Figure 3.7 et Figure 3.8),
  - Dans les deux cas d'étude numérique :
    - ✓ les résultats sont similaires. En effet, les ordres de grandeurs des pressions sont très proches (de l'ordre de 0.01 Pa) pour un  $Ta = 55$ ,
    - ✓ l'écoulement n'est pas fortement impacté par la rugosité de la surface de type géométrie ondulée.
    - ✓ la rugosité de surface a un effet faible sur la naissance des instabilités de l'écoulement de Couette-Taylor,
- Pour le cas de la macro-rugosité de type géométrie ondulée 2 (Figure 3.4.b), les résultats numériques (Figures 3.7-3.10) illustrent :
  - ✓ l'existence de 32 ondulations,

- ✓ l'effet relativement significatif de la largeur de l'ondulation sur la distribution du champ de pression.

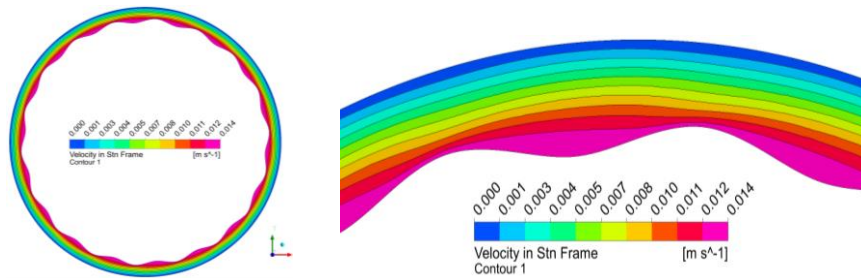


Figure 3. 7 : Rugosité ondulée (rugosité 1) : Champ de vitesse - plan médian à mi-hauteur pour Ta=55

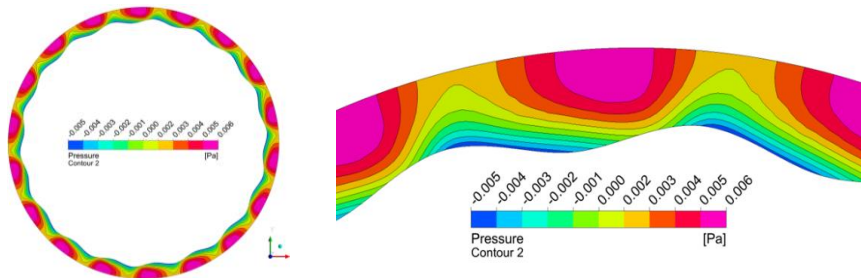


Figure 3. 8 : Rugosité ondulée (rugosité 1) : Champ de pression - plan médian à mi-hauteur pour Ta=55

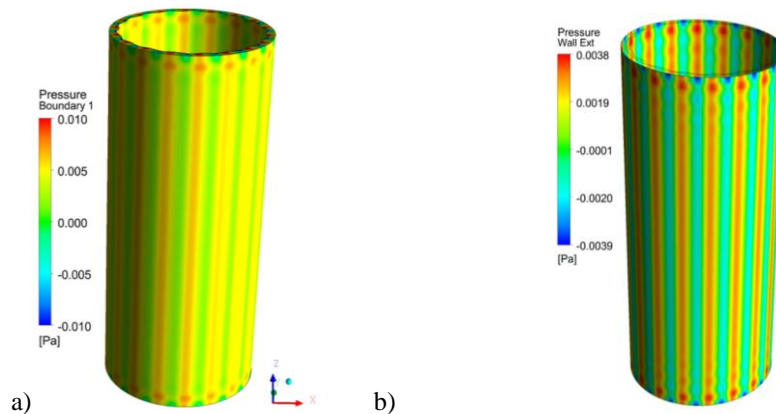


Figure 3. 9 : Rugosité ondulée (rugosité 1) : Champ de pression paroi externe pour Ta=55 :

a) modèle domaine tournant ;

b) : modèle rotor-stator

En comparant les deux cas de surfaces ondulés (la macro-rugosité 1 et la macro-rugosité 2), nous avons aussi constaté que :

- pour la rugosité 1, les pressions sur la surface extérieure varient entre  $-0,3910^{-2}$  Pa et  $0,38 10^{-2}$  Pa. En augmentant le nombre d'ondulations du cylindre intérieur (macro-rugosité 2), les pressions de la surface extérieure varient entre  $1,38 10^{-2}$  Pa et  $2,24 10^{-2}$  Pa.
- dans la zone proche paroi du cylindre intérieur, les champs de pression dépendent du nombre d'ondulations,
- la simulation numérique indique que pour ces types de rugosité ondulé, des irrégularités sous forme d'ondulations influent la distribution des champs de pression (des fluctuations de pression).

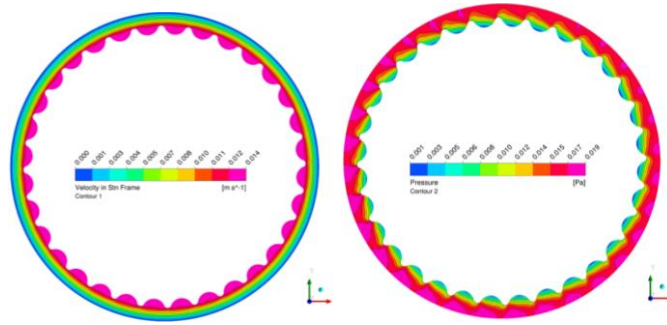


Figure 3. 10 : Rugosité ondulée (rugosité 2) : Champs de vitesse et de pression – plan médian à mi-hauteur pour  $Ta=55$

- Concernant *la macro-rugosité sous forme de cannelures (rugosité 3)* caractérisée par une largeur de 9,6 mm, une longueur de 2,68 mm, une épaisseur de 8,66 mm et pour le cas d'un SCT ayant un rayon intérieur de 88,66 mm (Figure 3.5), les résultats numériques (Figure 3.11) illustrent que :
  - ✓ l'écoulement suit le sens de rotation du rotor,
  - ✓ des faibles structures se créent des deux côtés de l'encoche du rotor,
  - ✓ les pressions à la surface extérieure varient entre -0,006 Pa et 0,009 Pa. Elles sont plus élevées par rapport au cas de rugosité ondulé,
  - ✓ les vitesses les plus importantes sont au niveau des cannelures. Elles atteignent 0,013 m/s pour un  $Ta = 55$ ,
  - ✓ les structures de l'écoulement sont divisées en 3 régions : le bord d'attaque avant la zone de cannelure, la région de cannelure et le bord de fuite après la zone de cannelure. La pression minimale sur chaque cannelure se situe au fond de l'irrégularité géométrique.

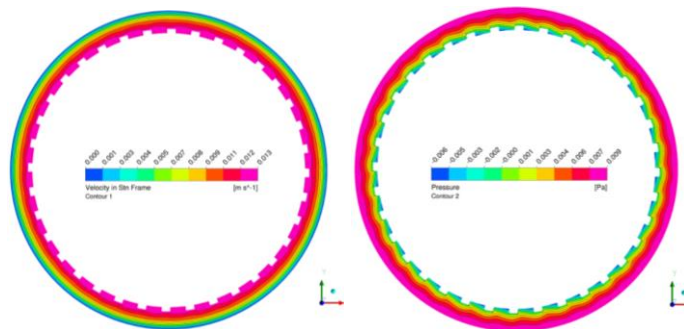


Figure 3. 11 : Cas de macro-rugosité sous forme de cannelures

(Rugosité 3) : Champs de vitesse et de pression - plan médian à mi-hauteur pour  $Ta=55$

- Concernant *la macro-rugosité avec des cannelures (rugosité 4)* caractérisée par une largeur de 12,29 mm, une longueur de 2,68 mm, une épaisseur de 8,66 mm, et pour le cas d'un SCT de rayon intérieur de 88,66mm (Figure 3.6), en comparant la rugosité 3 à la rugosité 4, les résultats numériques (Figures 3.12, 3.13) montrent que :
  - ✓ une augmentation de la largeur des cannelures entraîne une augmentation de la pression,
  - ✓ en modifiant les dimensions des cannelures tout en conservant les nombres de cannelures, l'effet des cannelures sur les champs de vitesse n'est pas remarquable (restant entre 0 et 0,013 m/s),

- ✓ les structures tourbillonnaires apparaissent d'une façon symétrique au niveau des extrémités.

En comparant la macro-rugosité de type géométrie ondulée 2 à la macro-rugosité avec des cannelures 4, les résultats numériques (Figure 3.14) montrent que l'écoulement est légèrement perturbé essentiellement au niveau des cannelures à cause de la forme et des dimensions des irrégularités.

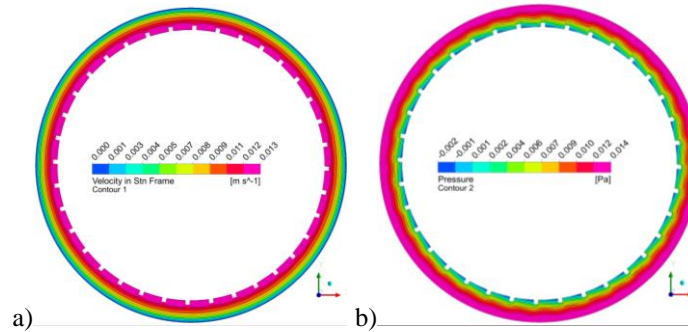


Figure 3. 12 : Cas de macro-rugosité avec des cannelures (rugosité 4) : Modules de la vitesse et de pression - plan médian à mi-hauteur pour  $Ta=55$

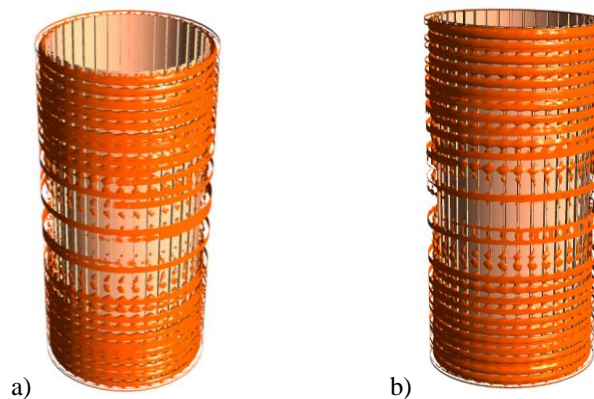


Figure 3. 13 : Structures tourbillonnaires dans le domaine fixe pour  $Ta=55$

- a) Cas de macro-rugosité sous forme de cannelures (Rugosité 3), b) Cas de macro-rugosité avec des cannelures (rugosité 4)

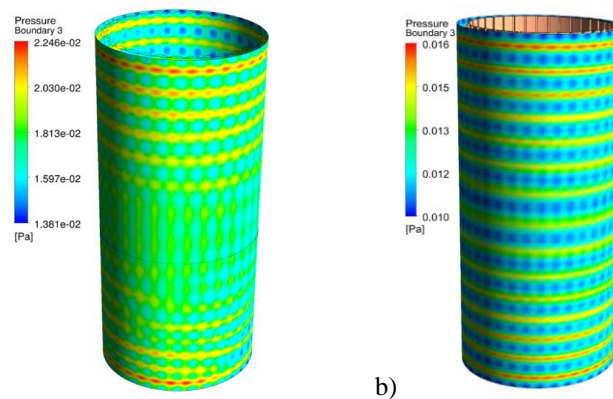


Figure 3. 14 : Champ de pression paroi externe  $Ta=55$

- a) Cas de la rugosité ondulée (rugosité 2), b) Cas de la rugosité avec des cannelures (rugosité 4)

## 5- Étude des écoulements de Couette-Taylor pour une paroi lisse et une paroi rugueuse par PIV et polarographie

### 5.1. Étude qualitative de visualisation par Kallioscope

Les seuils d'apparition des instabilités du régime laminaire au régime turbulent pour le cas d'une paroi lisse et le cas d'une paroi rugueuse (macro-rugosité avec des cannelures) ont été déterminés par visualisation par Kallioscope. Les différentes valeurs des nombres de Taylor critiques sont regroupés dans le tableau 3.2. La présence de macro-rugosité avec des cannelures retarde l'apparition des instabilités. Selon Bouafia et al., (1999), lorsque la vitesse de rotation augmente, l'interaction entre l'écoulement dans l'entrefer et celui dans les rainures devient plus prononcée.

Tableau 3.2: Seuils de transitions du régime laminaire au régime turbulent pour le cas d'une paroi lisse et pour le cas d'une paroi rugueuse (*macro-rugosité avec des cannelures*) par visualisation par Kallioscope

Transition de l'écoulement : apparition des instabilités	Nombre de Taylor critique $Ta_c$ lisse	Nombre de Taylor critique $Ta_c$ macro-rugosité - géométrie avec des cannelures
Écoulement laminaire de Couette (CF) Écoulement de vortex de Taylor (TVF)	41,27	52
Écoulement de vortex (TVF) Écoulement de vortex ondulés (WVF)	52,8	103
Écoulement de vortex ondulés (WVF) Écoulement de vortex ondulés modulés (MWVF)	61,9	142
Écoulement de vortex ondulés modulés (MWVF) - Écoulement turbulent	210	583

### 5.2. Étude quantitative par PIV : profils de vitesse et vorticité

Suite   l'étude numérique sous CFD et   l'étude qualitative en utilisant des particules de Kallioscope des écoulements de Couette-Taylor et de Couette-Taylor-Poiseuille, nous avons réalisé une étude quantitative de l'écoulement de Couette-Taylor par la technique de Vélocimétrie par images de particules (PIV) dans le cas où *le cylindre intérieur présente des cannelures*. Je présenterai et comparerai principalement les résultats obtenus pour ce cas   ceux obtenus lors de ma thèse de doctorat pour le cas d'une configuration lisse pour différents régimes d'écoulement.

Pour le cas d'une paroi externe lisse du cylindre intérieur du SCT, j'avais prouvé que : i) la transition entre le régime laminaire de Couette et le régime de Vortex de Taylor correspond   un nombre de Taylor critique égal   45 et que ii) la longueur d'ondes des vortex  $\lambda$  est de  $2,2d$  ; iii) le nombre de Taylor critique du régime de vortex de Taylor  $Ta_{c1}$  obtenu confirme l'équation de Sobolik et al. (2011) pour  $0,5 < \eta < 1$ .

$$Ta_{c1} = 36.2(\eta - 0.256)^{-0.445} \quad (\text{eq.2})$$

Pour  $\eta = 0,8$ , (Sobolik et al., 2011) ont trouvé  $Ta_{c1} = 47,5$ .

Toutefois, nous avons constaté que la présence des cannelures sur la paroi extérieure du cylindre intérieur retarde cette transition (GAIED, 2020). En effet, le champ de la composante axiale de la vitesse obtenu par PIV dans l'entrefer entre les deux cylindres, dans le cas où le cylindre intérieur présente des cannelures, pour  $Ta$  égal   40, illustre un régime laminaire de

Couette. Le développement des vortex de Taylor commence légèrement pour un nombre de Taylor de 70, par contre l'écoulement reste invariant dans la direction azimutale. Le contour de vorticité pour  $Ta$  égal à 70 confirme ce résultat (figure 3.15). Les vortex de Taylor contrarotatifs sont bien développés pour un Taylor de 75, caractérisant ainsi la transition vers le régime de vortex de Taylor (figures 3.16). Pour un SCT avec des cannelures sur la paroi externe du cylindre interne, le seuil de la transition entre le régime laminaire de Couette et le régime de Vortex de Taylor correspond donc à un Taylor critique de 75. Ceci a été confirmé par l'évolution spatio-temporelle de la composante radiale ( $V$ ) illustrée dans la figure (figures 3.17). Nous avons également illustré la présence de deux principaux tourbillons hélicoïdaux qui se créent des deux côtés des rainures et qu'en augmentant la vitesse de rotation, l'écoulement hélicoïdal dans les rainures devient de plus en plus marquant.

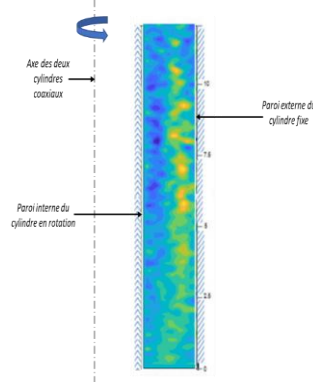


Figure 3. 15 : Contour de vorticité obtenu par PIV pour  $Ta = 70$

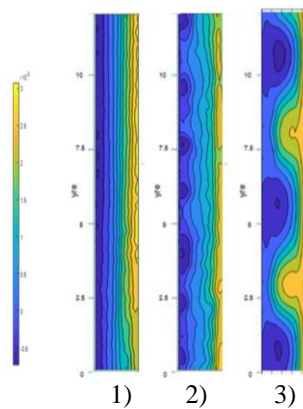


Figure 3. 16 : Évolution de la composante axiale ( $U$ ) de vitesse par PIV  
1)  $Ta = 40$  ; 2)  $Ta = 70$  et 3)  $Ta = 75$

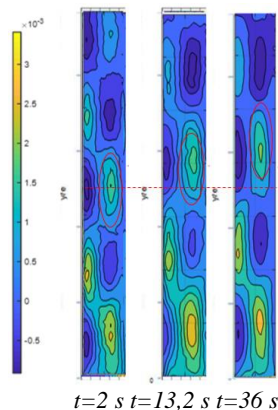


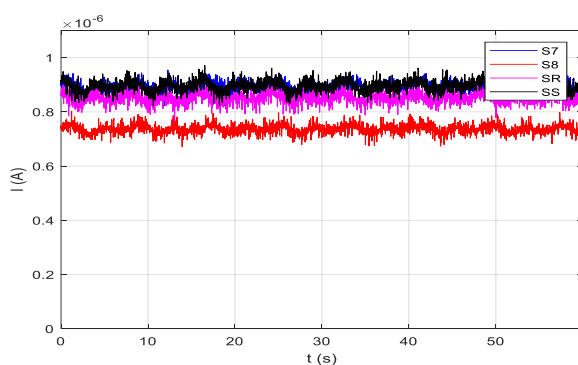
Figure 3. 17 : Évolution spatio-temporelle de la composante radiale ( $V$ ) de vitesse par PIV pour  $Ta = 75$

### 5.3. Étude quantitative des interactions vortex-paroi par la méthode électrochimique : Transferts de masse et gradient pariétal de vitesse

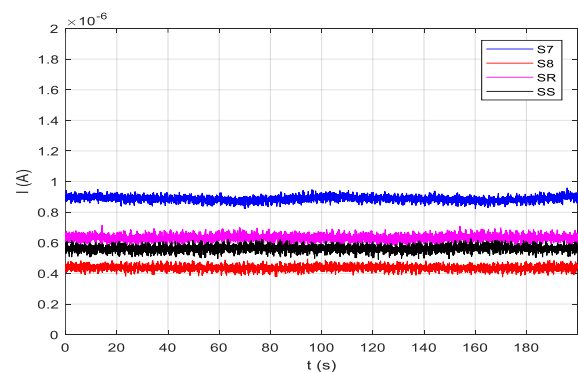
Dans cette section, je présente les principaux résultats des études quantitatives de l'écoulement de Couette-Taylor dans le cas de paroi lisse (cas de ma thèse de doctorat, Berrich 2011) et dans le cas de paroi rugueuse (Gaied et al., 2019 ; Gaied et al, 2020 ; Gaied et al., 2021). Ces études ont été réalisées par la méthode électrochimique (la polarographie) afin d'illustrer et de comprendre les interactions vortex-paroi (Sobolik et al., 1987 et Sobolik et al., 2011). Les évolutions temporelles des courants limite de diffusion des sondes électrochimiques, placées sur les 3 lignes (une ligne verticale et deux lignes horizontales) du SCT, du transfert de masse (le nombre de Sherwood) et du gradient pariétal de vitesse ; déterminé par la méthode de Lévêque (1928) et par la méthode de Sobolik et al., (1987) ; ont été illustrées et comparées pour différents nombres de Taylor permettant ainsi d'identifier les différents régimes d'écoulement.

En présence de cannelures, les principaux résultats expérimentaux (Figures 3.18, 3.19 et 3.20) montrent que :

- ✓ l'apparition de la première instabilité est retardée comparant au cas d'un SCT avec un cylindre à paroi lisse (cas de référence),
- ✓ pour le régime WVF ( $Ta = 112$ ), les évolutions temporelles du courant issu des différentes sondes sont périodiques caractérisant la présence de vortex de Taylor contrarotatifs,
- ✓ pour un régime MWVF de l'écoulement ( $Ta = 183$ ), les évolutions temporelles des signaux sont sinusoïdales, répétitives et caractérisées par deux sinusoïdes voisines. Les périodes sont plus faibles comparant à celles du régime WVF,
- ✓ pour un régime de turbulence naissante ( $Ta = 1000$ ), les évolutions temporelles du transfert de masse ne sont plus sinusoïdaux,
- ✓ la différence entre les évolutions temporelles du gradient pariétal de vitesse déterminé par la méthode de Lévêque et par la méthode de (Sobolik et al., 1987) est faible. Cette différence est due à l'ignorance de l'effet de la diffusion dans la méthode de Lévêque (Berrich, 2011).



a)



Ta=41,6

b)

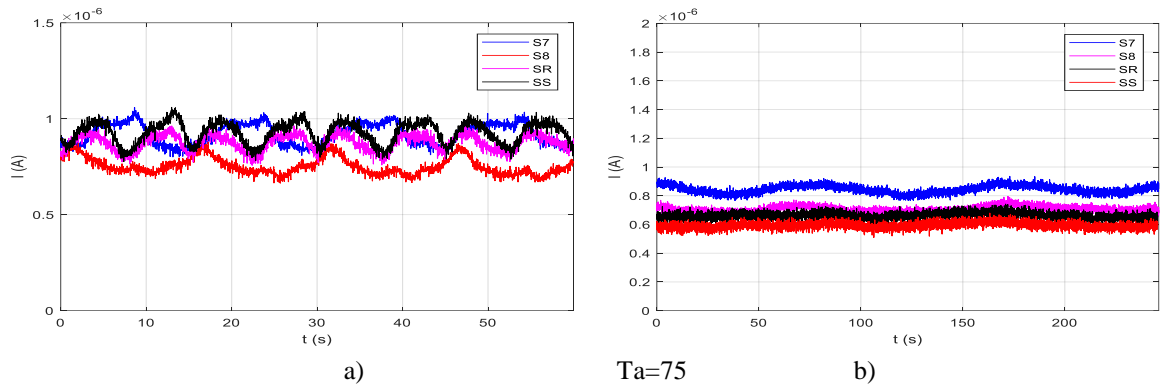


Figure 3. 18 : Exemples de courants limites de diffusion délivrés par les différentes sondes électrochimiques pour  $Ta = 41,6$  et  $Ta = 75$  :

a) : cylindre intérieur lisse (cas de ma thèse de doctorat); b) : cylindre intérieur avec des cannelures

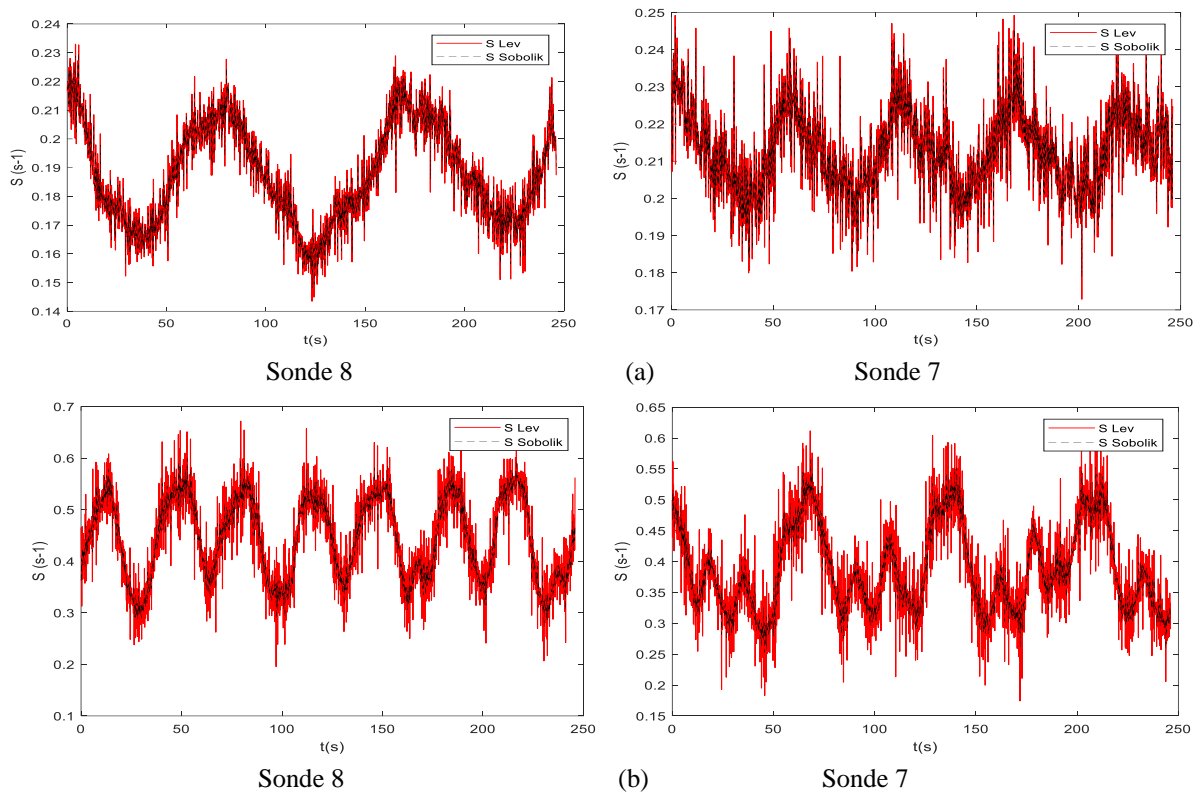


Figure 3. 19 : Exemples d'évolution temporelle du gradient pariétal de vitesse déterminé à partir des méthodes de Levêque et de Sobolik et al. (1987) pour : a)  $Ta = 75$  ; b)  $Ta = 105$

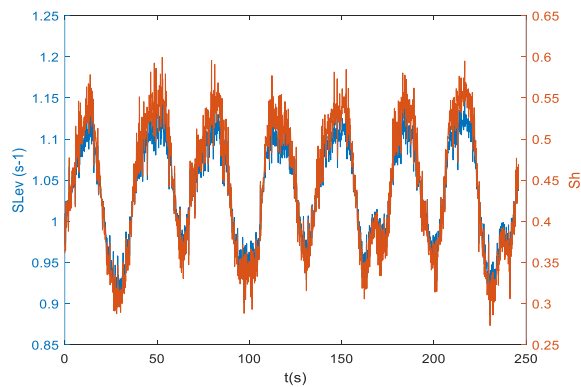


Figure 3. 20 : Évolution temporelle du gradient pariétal de vitesse et du nombre de Sherwood correspondant en fonction du temps pour  $Ta = 108$



## 6- Étude des écoulements de Couette-Taylor avec un écoulement axial (Écoulements de Couette-Taylor-Poiseuille) par PIV et polarographie

### 6.1. Étude qualitative de visualisation par Kalliroscope

Durant ma thèse de doctorat, j'avais étudié quantitativement les écoulements de Couette-Taylor-Poiseuille dans un système de Couette-Taylor à paroi lisse. J'avais défini deux protocoles qui dépendent de l'historique de la mise en place de l'écoulement. Le premier protocole que j'ai nommé « le protocole direct » consiste à imposer une rotation du rotor, une fois le régime d'écoulement est bien établi, un écoulement axial a été imposé. Tandis que le second protocole que j'ai nommé « le protocole indirect » consiste à imposer tout d'abord un débit axial suivi d'une rotation du rotor. J'avais prouvé que l'historique de la mise en place d'un écoulement a un effet significatif sur les régimes d'écoulements (Berrich, 2011).

Durant la thèse de madame GAIED (Gaied, 2020), ces deux protocoles ont été utilisés pour étudier quantitativement les écoulements de Couette-Taylor-Poiseuille dans un SCT à paroi rugueuse. À titre d'exemples, en imposant le protocole direct, des visualisations spatiotemporelles à différents nombres de Reynolds axial suivants :  $Re_{ax} = 3$  ,  $Re_{ax} = 21$  ,  $Re_{ax} = 32$  et  $Re_{ax} = 53$  . Les principaux résultats prouvent que :

- ✓ à des faibles débits axiaux, et à des nombres de Taylor relativement élevés ( $Ta = 112$ ), les visualisations illustrent l'apparition d'un mouvement ascendant des rouleaux. Ces rouleaux se déplacent à une vitesse proche de celle du débit axial imposé en gardant leurs structures toriques. Cependant, les tourbillons de Taylor prennent la forme d'une hélice ascendante autour du centre du système. Les structures deviennent sous forme linéaires.
- ✓ à un débit axial plus grand ( $Re_{ax} = 30$ ), les tourbillons hélicoïdaux formés montent plus rapidement. Dans la partie inférieure du SCT, ces structures commencent à se briser.
- ✓ à un débit axial plus élevé ( $Re_{ax} \approx 53$ ), l'hélice est brisée tout au long de l'entrefer du SCT. Pour un  $Re_{ax} = 110$ , l'hélice disparaît complètement.

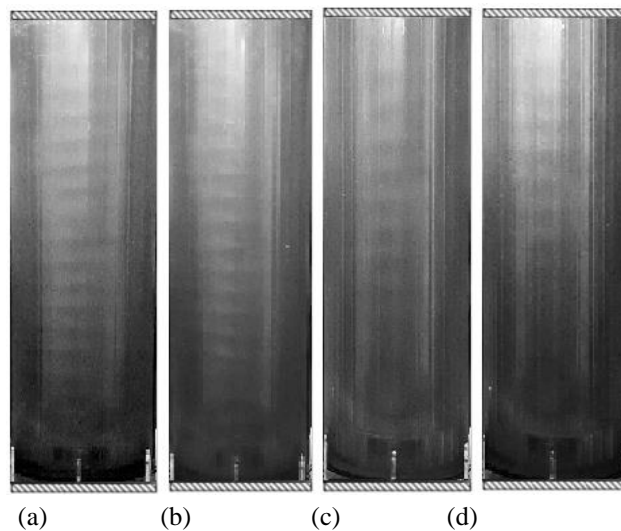


Figure 3. 21 : Écoulement de Couette-Taylor-Poiseuille pour  $Ta = 112$  ; a)  $Re_{ax} = 3$  ;

b)  $Re_{ax} = 21$  ; c)  $Re_{ax} = 32$  ; d)  $Re_{ax} = 53$

Concernant le protocole indirect (Figures 3.22 et Figure 3.23):

- ✓ À un débit axial correspondant à un nombre de Reynolds  $Re_{ax} = 30$ , et au nombre de Taylor critique caractérisant la transition en le régime d'écoulement laminaire de Couette et le régime d'écoulement des vortex de Taylor WVF, les instabilités caractérisant ce régime n'ont pas pu se former en présence de l'écoulement axial. Ainsi un écoulement axial retarde l'apparition des instabilités. L'effet stabilisant de l'écoulement axial reste prépondérant par rapport à l'effet centrifuge.
- ✓ En augmentant le nombre de Taylor à  $Ta = 77$ , l'écoulement axial conserve sa stabilité jusqu'à  $t = 45s$  où les vortex de Taylor commencent à se former et à monter dans l'entrefer.
- ✓ À un nombre de Taylor plus élevée ( $Ta = 120$ ), les vortex de Taylor se développent dès  $t = 26s$ , à une hauteur  $h_0 \approx 6\text{ cm}$  de la base inférieure de l'entrefer. Ensuite, les vortex se propagent dans le même sens de l'écoulement axial. À  $t = 38s$ , des nouveaux vortex sont développées directement au-dessus de ce train d'instabilités à une hauteur  $h_1 \approx 18\text{ cm}$  jusqu'à ce que l'effet centrifuge domine l'écoulement global. Ainsi, les vortex de Taylor stables se développent sur la majeure partie de l'entrefer. Ils se déplacent dans le sens de l'écoulement axial. Cependant, au niveau de la partie inférieure de l'entrefer, les vortex commencent à se briser.
- ✓ Pour une vitesse de rotation plus importante, les forces centrifuges dominent l'écoulement global de Couette-Taylor-Poiseuille. En effet, les vortex se développent sur toute la hauteur de l'entrefer.

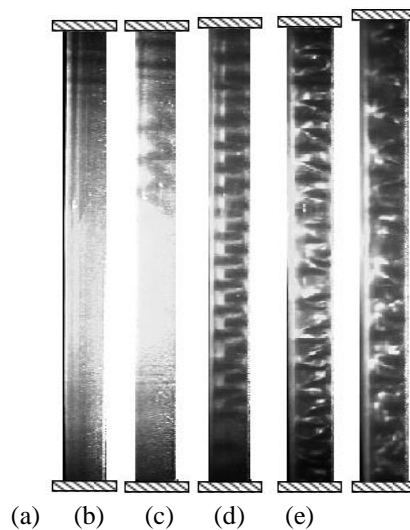


Figure 3. 22 : Visualisation de l'écoulement de Couette-Taylor-Poiseuille dans le plan  $(r,z)$  dans l'entrefer lors du protocole inverse pour  $t_2 = 70s$  et pour  $Re_{ax} = 34$  : a)  $Ta = 55$  ; b)  $Ta = 77$  ; c)  $Ta = 120$  ; d)  $Ta = 280$  ; e)

$Ta = 680$

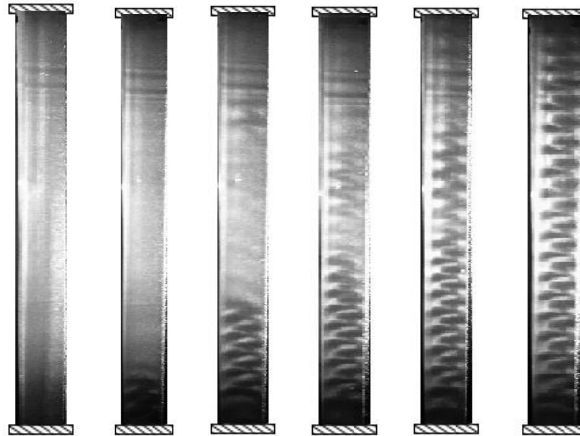


Figure 3. 23 : Évolution temporelle d'un écoulement de Couette-Taylor-Poiseuille dans le plan  $(r,z)$  de l'entrefer pour  $Ta = 120$  en protocole inverse

### 6.2. Étude quantitative par PIV : profils de vitesse et vorticité

Les principaux résultats de l'effet de la présence de cannelures sur l'écoulement de Couette-Taylor-Poiseuille, issus de la PIV (Figure 3.24) sont :

- ✓ La superposition d'un écoulement axial   l'écoulement de Couette-Taylor engendre des instabilités supplémentaires,
- ✓ l'alternance des vitesses positives et négatives de la composante axiale caractérise la présence des vortex contrarotatifs,
- ✓ un faible débit axial ( $Re_{ax} = 3$ ) entraine une légère inclinaison de la composante axiale de l'écoulement de base,
- ✓ un débit axial relativement élevé ( $Re_{ax} = 15$ ) entraine la destruction des structures tourbillonnaires,
- ✓ un écoulement axial permet de « stabiliser » l'écoulement. En effet, son augmentation retarde l'apparition des instabilités dans l'entrefer du SCT et/ou la création des tourbillons hélicoïdaux au fond des rainures.

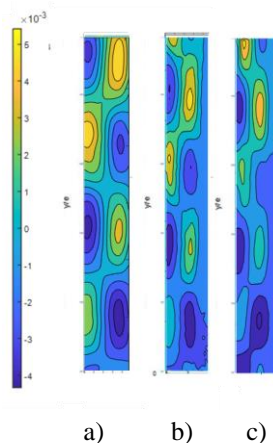


Figure 3. 24 : Composante axiale de la vitesse sans et avec un écoulement axial pour  $Ta = 112$  : a) Sans un écoulement axial ; b) Avec un écoulement axial :  $Re_{ax} = 3$  ; c) Avec un écoulement axial :  $Re_{ax} = 15$

### 6.3.  tude quantitative des interactions vortex-paroi par la méthode électrochimique : Transferts de masse et gradient pariétal de vitesse

L'étude quantitative des interactions vortex-paroi, pour un écoulement de Couette-Taylor-Poiseuille en présence de cannelures dans le SCT, par la méthode électrochimique (la

polarographie) en utilisant des sondes simples circulaires nous as permis de prouver que (Figures 3.25 et 3.26) :

- ✓ les évolutions temporelles du nombre de Sherwood et les évolutions temporelles du gradient pariétal de vitesse, obtenu selon la méthode de Lévêque, sont en phase, sachant que la méthode de Lévêque ne fait intervenir ni l'atténuation du signal du transfert de masse ni son déphasage,
- ✓ lorsqu'un écoulement axial relativement lent ( $Re_{ax} = 3,2$  et  $Re_{ax} = 6$ ) est superposé à un écoulement WVF, l'écoulement axial a un effet stabilisateur, même s'il conduit à une légère inclinaison des structures,
- ✓ lorsqu'un écoulement axial relativement important ( $Re_{ax} = 18$ ) est superposé à un écoulement WVF, les signaux gardent leurs caractères ondulatoires. Cependant, ils perdent légèrement leurs périodicités. Ainsi, le régime de WVF est déstabilisé sous l'effet d'un débit axial relativement élevé,
- ✓ pour un régime MWVF, les formes des profils des évolutions temporelles des transferts de masse et des gradients pariétaux de vitesse sont sinusoïdales et répétitives. La superposition d'un flux axial relativement important ( $Re_{ax}=32$ ) entraîne une augmentation de la période des signaux. Ceci est probablement dû à l'effet stabilisant de l'écoulement axial malgré la prédominance de l'effet centrifuge,
- ✓ pour un régime de turbulence naissante ( $Ta = 1000$ ), les évolutions temporelles du transfert de masse ne sont plus sinusoïdaux. Cependant, la superposition de l'écoulement de Couette-Taylor avec un écoulement axial entraîne l'ondulation des signaux et donc la réapparition des évolutions sinusoïdales.

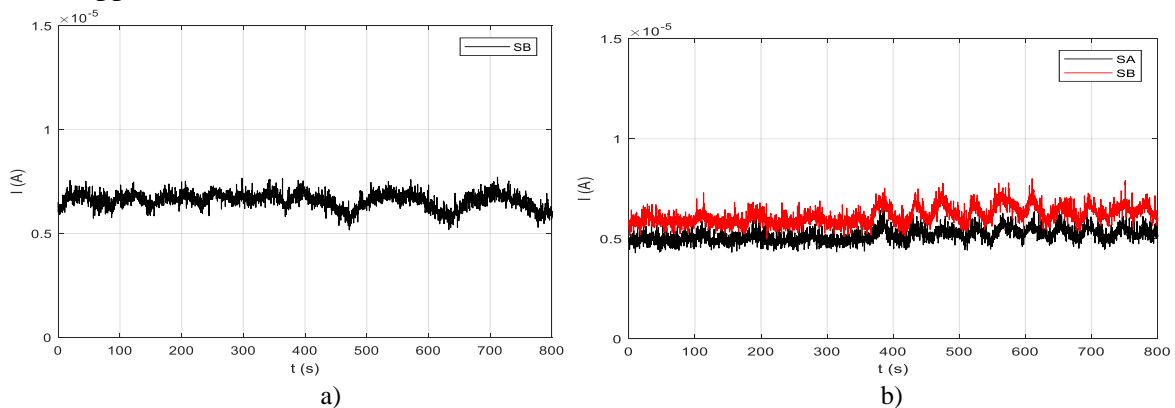


Figure 3. 25 : Exemples de courants limites de diffusion délivrés dans le cas où le cylindre intérieur est avec des cannelures pour  $Ta = 80$ , flux axial imposé à 400s : a)  $Re_{ax} = 3,2$  ; b)  $Re_{ax} = 10$

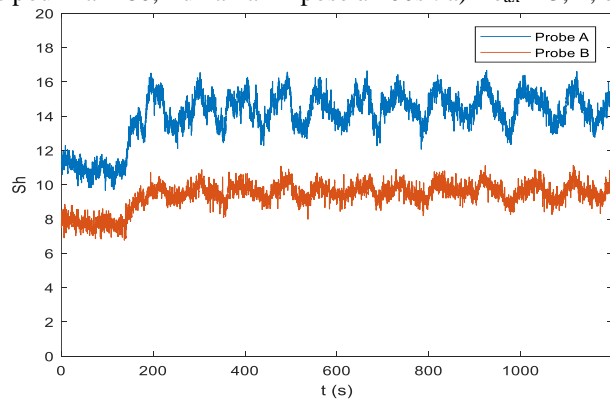


Figure 3. 26 : Evolution du transfert de masse (nombre de Sherwood  $Sh$ ), flux axial imposé après 180s, pour  $Ta = 170$  et  $Re_{ax} = 32$

## 7- Conclusions

Dans ce chapitre, j'ai synthétisé plusieurs travaux réalisés sur l'étude des interactions écoulement-paroi dans les Systèmes de Couette-Taylor sans et avec un écoulement axial (écoulement de Couette-Taylor-Poiseuille) pour nombreux cas d'état de surface (lisse, micro-rugosité, macro-rugosité). Les différences entre les différents résultats peuvent s'expliquer partiellement par la différence de géométrie : la forme de la rugosité, la profondeur de la rugosité la taille de l'entrefer. Concernant les résultats numériques, les simulations ont été réalisées avec un maillage structuré et bien raffiné au niveau des deux parois (rotor et stator) et après une convergence en maillage. Les lignes de courant obtenues montrent que l'écoulement de base issue de la rotation du rotor entrent principalement dans l'espace entre deux rainures. La longueur de pénétration de l'écoulement dépend de la profondeur de la rugosité adopté. La géométrie du cylindre intérieur avec laquelle on a ensuite réalisé les différentes études expérimentales a été choisie en se basant sur ces résultats numériques.

Plusieurs résultats issus des visualisations par kalliroscope, des mesures par PIV et par polarographie peuvent être retenues, principalement :

- Le nombre de Taylor a un effet généralement significatif sur l'apparition et le développement des vortex dans les irrégularités du rotor quel que soit la rugosité de surface du SCT,
- les irrégularités de la surface peuvent stabiliser l'écoulement. En effet, elles retardent généralement la création des vortex au fond des irrégularités. Une macro-rugosité entraîne un retard du développement des structures tourbillonnaires,
- les dimensions et les formes des irrégularités géométriques ont un effet significatif sur le comportement de l'écoulement de Couette-Taylor et les écoulements de Couette-Taylor-Poiseuille.

## 8- Références bibliographiques

Berrich E., "Analyse expérimentale des interactions écoulement - paroi par PIV et polarographie en utilisant des sondes multi-segmentées : Application à un rhéomètre plan-plan et un système de Couette-Taylor", Thèse de doctorat, Université de Nantes, Faculté des sciences et des techniques, (2011).

Berrich E., Aloui F., Legrand J., "On the stability of taylor - couette flow with axial flow", Proceedings of the ASME 2012 Fluids Engineering Summer Meeting FEDSM2012-72235, (2012).

Berrich E., Aloui F., Legrand J., "Experimental validation and critical analysis of inverse method in mass transfer using electrochemical sensor", Experimental Thermal and Fluid Science 44,253–263, (2013).

Bouafia M., Ziouchi A., Bertin Y. Saulnier J.B., "Étude expérimentale et numérique des transferts de chaleur en espace annulaire sans débit axial et avec cylindre intérieure tournant", Int. J. Therm. Sci., 38:47–559, (1999).

Gaied L., "Influence de la rugosité de surfaces de parois sur les instabilités hydrodynamiques d'un écoulement de Couette-Taylor et de Couette-Taylor-Poiseuille", Thèse de doctorat, Université polytechnique Haut-de-France, (2020).

Gaied L., Lippert M., Keirsbulck L., Aloui F., Berrich E., Experimental Investigations on the Effect of a Wavy Surface on Hydrodynamic Instabilities in a Taylor-Couette System, Proc. ASME. FEDSM2021, Volume 2: Fluid Applications and Systems; Fluid Measurement and Instrumentation, V002T04A016, August 10–12, 2021. Paper No: FEDSM2021-65631 DOI: <https://doi.org/10.1115/FEDSM2021-65631>, (2021).

Gaied L., Aloui F., Lippert M., Berrich E., Experimental Investigations of the Surface Groove Effect in Taylor-Couette-Poiseuille Flow, Proc. ASME. FEDSM2020, Volume 1: Fluid Applications and Systems; Fluid Measurement and Instrumentation, V001T02A009, ASME 2020 Fluids Engineering Division Summer Meeting, Virtual conference (Online). FEDSM2020, July 12-16, 2020, Orlando, Florida, USA. Paper No: FEDSM2020-20326, DOI: <https://doi.org/10.1115/FEDSM2020-20326>, (2020).

Gaied L., Berrich E., Aloui F., Lippert M., Keirsbulck L., Bigerelle M. (2019). Influence of Surface Irregularities on Hydrodynamic Instabilities in Couette-Taylor Flow, ASME-JSME-KSME 2019 Joint Fluids Engineering Conference. AJKFLUIDS2019, July 28-August 1, 2019, San Francisco, CA, USA. Proc. ASME. AJKFluids2019, Volume 1: Fluid Mechanics, V001T01A081, July 28–August 1, 2019, Paper No: AJKFluids2019-4625, DOI: <https://doi.org/10.1115/AJKFluids2019-4625>, (2019).

Kumar A., “Focus on Expansion of Hydrogen and Electric Fleets for Passenger and Freight Transport in United Kingdom”, (2016).

Leveque M.A., “Les lois de transmission de la chaleur par convection”, Ann. Mines, Vol. 13, 381-412, (1928).

Sobolik V., Wein O., Cermak J., “Simultaneous measurement of film thickness and wall shear stress in wavy flow of non-Newtonian liquids”, Collection Czechoslovak Chem. Commun., Vol. 52, 913-928, (1987).

Sobolik V., Jirout T., Havlica J., Kristiawan M., “Wall Shear Rates in Taylor Vortex Flow, Journal of Applied Fluid Mechanic”, Vol. 4, (2), 25-31, (2011).

Lévêque M.A., “Les lois de transmission de la chaleur par convection”, Ann. Mines, Vol. 13, 381-412, (1928).

**Chapitre 2 :**  
**Axe « Intensification des transferts » :**  
**Applications aux procédés énergétiques de valorisation des résidus pour**  
**produire des biocarburants/biogaz/biochars/hydrochars**





## **1- Introduction**

Je me suis intéressée à la valorisation des déchets solides et liquides par procédés énergétiques, principalement la biomasse solide telle que les grignons d'olives et les déchets palmiers dattiers et les coques d'amande, les bois de cyprès et la biomasse liquide telle que la margine ... ainsi que les déchets thermoplastiques (PEHD, PEBD, PP et leurs mélanges) et les pneus usés. Dans un troisième temps, j'ai contribué à l'étude de la valorisation énergétique des mélanges biomasses+plastique. Dans ce chapitre, je présente et je commente les principaux résultats des travaux portant sur les procédés énergétiques de valorisation des résidus pour produire des carburants/gaz/chars/hydrochars ; dans le cadre des thèses co-encadrées suivantes :

**Thèse 1** : Hiba REJEB – Sujet : « Valorisation énergétique des pneus usés en utilisant des catalyseurs spécifiques pour la production de gaz/carburant », Thèse de Doctorat en co-encadrement IMT Atlantique campus de Nantes – Ecole Nationale d'ingénieurs de Gabes ENIG (Tunisie) : soutenance le 30 mars 2021 (interruption de la thèse 14 mois suite à la maladie, le congé maternité de la doctorante et le Covid19). **Jury** : Prof. Mehrez ROMDHAN (Président), Prof. Bechir CHAOUACHI (Rapporteur), Prof. Hatem KSIBI (Rapporteur), Prof. Fethi ALOUI (Examineur), Dr. Emna BERRICH (Co-encadrante), Prof. Mohamed Hachemi CHAHBANI (Directeur).

**Thèse 2** : Mansoura SALHI – Sujet : « Contribution à la valorisation énergétique des grignons d'olives sans et avec margines, sans et avec catalyseurs », soutenance prévue le 20 décembre 2023.

**Thèse 3** : Ilham SOLTANI – Sujet : « Contribution à la valorisation énergétique des déchets de palmiers dattiers sans et avec catalyseurs », soutenance prévue le 20 décembre 2023.

**Thèse 4** : Hicham DAHMAN – Sujet : « Co-Valorisation de déchets oléicoles et plastiques : production de biocombustibles et carbones activés », soutenance prévue le 19 décembre 2023.

**Thèse 5** : Ahmed BOURAFA – Sujet : « Préparation et caractérisation des carbones issus de noyaux de fruits par voie hydrothermale et application au traitement des eaux », soutenance prévue le 11 mars 2024.

## **2- Modélisation numérique de prédiction des comportements thermiques des résidus**

L'analyse thermogravimétrique/dérivée (TGA / DTG) est une analyse préliminaire indispensable permettant de i) déterminer les paramètres fonctionnels optimaux du procédé de pyrolyse à savoir la vitesse de chauffe, le débit de gaz inerte et température maximale  $T_{max}$ , ii) comprendre le processus de décomposition thermique, iii) déterminer la plage de dégradation thermique et le rendement en produits volatils (liquides et gazeux) et solides, iv) étudier le comportement cinétique.

Dans le cadre de la thèse de madame REJEB soutenue le 30 mars 2021 (Rejeb, 2021), l'étude de la dégradation thermique et cinétique des pneus usés via des analyses thermogravimétriques a été réalisée. Les effets du débit d'Azote ( $N_2$ ) et de la vitesse de chauffe sur le procédé de pyrolyse des pneus usés ont été déterminés. Les paramètres cinétiques sont estimés via des méthodes iso-conversionnelles. Par la suite, un schéma adéquat permettant de décrire la dégradation thermique des pneus a été présenté suite à une comparaison entre la masse expérimentale et la masse calculée via un modèle proposé permettant ainsi de juger de la pertinence du modèle.

Les modèles cinétiques peuvent être classés en deux types : modèles de régression linéaire et modèles de régression non linéaires. Concernant les *modèles de régression linéaire*, tous les paramètres cinétiques à savoir l'énergie d'activation, l'ordre de la réaction et le facteur pré-exponentiel des réactions peuvent être déterminés via les résultats expérimentaux de l'ATG.

La vitesse de conversion ( $d\alpha/dt$ ) est une fonction linéaire de la constante de vitesse. Elle dépend de la température et du taux de conversion  $f(\alpha)$ . Elle est exprimée par l'éq. 3:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{éq.3})$$

avec  $\alpha$  : taux de conversion est calculé par l'éq. 4 :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f} \quad (\text{éq.4})$$

Et  $m_0$ ,  $m_i$  et  $m_f$  sont la masse initiale, la masse résiduelle à chaque instant et la masse finale, respectivement. La constante  $k(T)$  de vitesse exprimée par la loi d'Arrhenius est exprimée par l'éq.5 :

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{éq.5})$$

avec :

$E_a$  : l'énergie d'activation de la réaction (J/mol),

A : le facteur pré-exponentiel ( $\text{min}^{-1}$ ),

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K)

T : la température absolue (K).

La variation de la température en fonction du temps est exprimée par l'éq.6 :

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (\text{éq.6})$$

$\beta$  : la vitesse de chauffe

En substituant les équations 5 et 6 dans l'équation 3, la vitesse de réaction peut être exprimée par l'éq.7 :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (\text{éq.7})$$

La forme intégrale est exprimée par l'éq.8 :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^{T_f} \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (\text{éq.8})$$

La résolution de l'intégrale, nommée l'intégrale de température, est numériquement résolvable.

Les méthodes iso-conversionnelles servent à estimer les paramètres cinétiques sans suivre le profil de perte de masse. Il existe deux types de méthodes :

- des méthodes dites approximatives qui permettent de calculer l'énergie d'activation  $E_a$ . Elles sont basées sur des approximations et ne prennent pas en compte l'équation de la réaction de la pyrolyse.

- des méthodes qui permettent de déterminer le facteur pré-exponentiel A et l'ordre de la réaction n. Elles prennent en compte l'équation de la réaction de la pyrolyse, ce qui permet, par conséquent, d'estimer le mécanisme réactionnel.

Dans le travail de thèse de madame REJEB, trois modèles iso-conversionnels approximatifs ont été utilisés pour estimer l'énergie d'activation, à savoir le modèle de Friedman, le modèle d'Ozawa-Flynn-Wall (OFW) et le modèle de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). La méthode «Master plot » a été utilisée pour calculer A et n.

Je vous présente dans ce qui suit les principaux résultats de cette modélisation numérique du comportement cinétique du déchet lors de sa pyrolyse.

➤ Modèle de Friedman :

- ✓ l'équation de la cinétique classique (éq.9) s'écrit sous la forme logarithmique suivante :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) + \ln(f(\alpha)) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{éq.9})$$

Le traçage de  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$  en fonction de l'inverse de la température T permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) ( $-\frac{E_a}{R}$  est la pente de la droite).

- Modèle de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) : C'est une méthode intégrale basée sur l'approximation de Doyle (Damartzis et al., 2011 ; Sharara et al., 2014) permettant la résolution de l'éq. 8. La résolution se fait comme suit :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^{T_f} \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\beta R} \int_x^\infty u^{-2} e^{-u} du = \frac{AE_a}{\beta R} P(x) \quad (\text{éq.10})$$

avec  $x = \frac{E_a}{RT}$

Selon la méthode d'OFW, P(x) est estimée par l'approximation suivante (Damartzis et al., 2011) :

$$\log(P(x)) = -2.315 + 0.457x \quad (\text{éq.11})$$

En remplaçant, dans l'éq.10, P(x) par son expression et, en appliquant la forme logarithmique, cette équation devient alors :

$$\log(g(\alpha)) = \log\left(\frac{AE_a}{\beta R}\right) + \log(P(x)) \quad (\text{éq.12})$$

En substituant l'éq.12 dans l'éq. 10, l'expression de la vitesse de chauffe ( $\beta$ ) devient alors :

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.457\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{éq.13})$$

Le traçage de  $\log(\beta)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) ( $-\frac{E_a}{R}$  est la pente de la droite).

- Modèle de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) : Une autre approximation de P(x) (éq.14) différente de celle du modèle OFW est proposée :

$$P(x) = x^{-2} e^{-x} \quad (\text{éq.14})$$

En injectant l'éq.14 dans l'éq.10, et en appliquant la forme logarithmique, l'équation devient alors :

$$\text{Ln}(g(\alpha)) = \text{Ln}\left(\frac{T^2}{\beta}\right) + \text{Ln}\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{éq.15})$$

D'après cette équation, la vitesse de chauffe ( $\beta$ ) peut être décrite par :

$$\text{Ln}\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \text{Ln}\left(\frac{AR}{g(\alpha)E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{éq.16})$$

L'énergie d'activation est par la suite déterminée à partir de la pente du tracé  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  en fonction de  $1/T$ .

➤ Modèle de Master plot : Elle permet de déterminer les paramètres cinétiques et d'identifier la cinétique de dégradation thermique. Les tracés à base théorique de diverses fonctions  $g(\alpha)$  sont obtenus en traçant  $g(\alpha)/g(0.5)$  en fonction de  $\alpha$ . Les expressions possibles de  $g(\alpha)$  sont regroupées dans le tableau 3.3. Suivant l'approche de Doyle,  $P(x)$  peut-être exprimé par l'éq.17 :

$$P(x) = 0.00484 \times e^{-1.0516x} \quad (\text{éq.17})$$

au point  $\alpha = 0.5$  dans l'éq.10, l'équation devient :

$$g(0.5) = \left(\frac{AE_a}{\beta R}\right) P(x_{0.5}) \quad (\text{éq.18})$$

Avec  $x_{0.5} = \left(\frac{E_a}{RT}\right)_{0.5}$  la division de l'éq.10 par l'éq.18 :

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.5)} = \frac{P(x)}{P(x_{0.5})} \quad (\text{éq.19})$$

Tableau 3.3: Les fonctions les plus utilisées pour la modélisation des réactions de dégradation (Guo and Lua, 2001).

Modèle	$f(\alpha)$	$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$
Modèle à ordre de réaction		
Ordre 1 ( $O^1$ )	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
Ordre 2 ( $O^2$ )	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
Ordre 3 ( $O^3$ )	$(1 - \alpha)^3$	$[(1 - \alpha)^{-2} - 1] / 2$
Modèle de diffusion		
Dimension unitaire ( $D_1$ )	$1/(2\alpha)$	$\alpha^2$
Deux dimensions ( $D_2$ )	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$

Trois dimensions(D <sub>3</sub> )	$\frac{2}{3}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]$	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2$
Equation de Ginstling-Brounshtein (D <sub>4</sub> )	$\frac{2}{3}\left[(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^{-1}$	$(1-\frac{2}{3}\alpha)-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$
Modèle de nucléation et croissance		
Avrami-Erofe'ev (A <sub>1</sub> )	$2(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{\frac{1}{2}}$
Avrami-Erofe'ev (A <sub>2</sub> )	$3(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{\frac{2}{3}}$	$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{\frac{1}{3}}$
Avrami-Erofe'ev (A <sub>3</sub> )	$4(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{\frac{3}{4}}$	$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{\frac{1}{4}}$
Modèle géométrique		
R <sub>1</sub>	1	$\alpha$
R <sub>2</sub>	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$
R <sub>3</sub>	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$

Le modèle cinétique probable est le modèle d'ordre de réaction O<sup>n</sup> selon l'éq.20 ( Shuping et al., 2010) :

$$g(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} \quad (\text{éq.20})$$

Le modèle O<sup>n</sup> avec un exposant non entier est utilisé pour estimer d'ordre de réaction n et le facteur pré-exponentiel A. L'expression de O<sup>n</sup> permet d'obtenir l'éq.21 :

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} P(x) = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} \quad (\text{éq.21})$$

La déviation entre les énergies d'activation estimées par chaque modèle est calculée en utilisant l'éq.22, permettant ainsi de déterminer le pouvoir prédictif des modèles :

$$Deviation(\%) = \left| \left( \frac{E_a(\text{mod } 1) - E_a(\text{mod } 2)}{E_a(\text{mod } 1)} \right) \cdot 100 \right| \quad (\text{éq.22})$$

Avec E<sub>a</sub> (mod 1) et E<sub>a</sub> (mod 2) sont les énergies d'activation calculées par le modèle 1 et le modèle 2 respectivement.

Le pourcentage d'erreurs calculé entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées est déterminé en utilisant l'éq.23 :

$$\delta(\%) = \frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\alpha_{\text{exp}i} - \alpha_{\text{mod}i}}{\alpha_{\text{exp}i}} \right)}{n} \cdot 100 \quad (\text{éq.23})$$

Avec  $i$ , l'incrément du point de l'expérience,  $n$  le nombre d'expériences,  $\alpha_{exp}$  est le taux de conversion obtenu expérimentalement,  $\alpha_{mod}$  le taux de conversion obtenu par le modèle de Master plot pour une vitesse de chauffe donnée,  $\alpha_{mod\_moy}$  le taux de conversion obtenu par le modèle de Master plot correspondant à la moyenne des paramètres cinétiques pour différentes

Afin de déterminer l'énergie d'activation  $E_a$  de la pyrolyse des pneus usés en utilisant respectivement le modèle de Friedman, le modèle d'OFW et le modèle de KAS, les valeurs des températures ont été déterminées à partir des données de l'ATG et de la DTG pour un taux de conversion allant de 0,1 à 0,9 ; pour différentes vitesses de chauffe  $\beta$  égales à 2, 10, 40 et 60

°C/min (Tableau 3.4). Les pentes des tracés  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$  en fonction de  $1/T$  permettent de déterminer

$E_a$  selon le modèle de Friedman (Fig.3.27.a). L'évolution de  $\ln(\beta)$  en fonction de  $1/T$  permet de déterminer l'énergie  $E_a$  selon le modèle d'OFW (Fig.3.27.b). Tandis que le traçage de

$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  en fonction de l'inverse de  $T$  permet de calculer  $E_a$  selon la méthode de KAS

(Fig.3.24.c). Les droites présentées sont parallèles. L'énergie d'activation correspondant à chaque taux de conversion a été estimée à partir de la pente de chaque droite. Les énergies d'activation calculées, ainsi que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus sont regroupées dans le tableau 3.5.

Tableau 3.4: Températures à des taux de conversion allant de 0,1 à 0,9 de la pyrolyse des PU en TG-DTG.

$T_\alpha$ $\beta$ (°C/min)	$T_{0.1}$	$T_{0.2}$	$T_{0.3}$	$T_{0.4}$	$T_{0.5}$	$T_{0.6}$	$T_{0.7}$	$T_{0.8}$	$T_{0.9}$
2	261.22	311.74	329.41	342.61	356.67	371.75	385.33	398.31	417.21
10	288.59	333.46	350.15	361.23	372.25	385.91	402.31	420.63	441.96
40	303.62	347.61	363.97	375.76	386.14	397.96	412.66	429.99	453.34
60	315.89	353.11	368.22	380.33	391.57	404.49	419.86	437.4	463.51

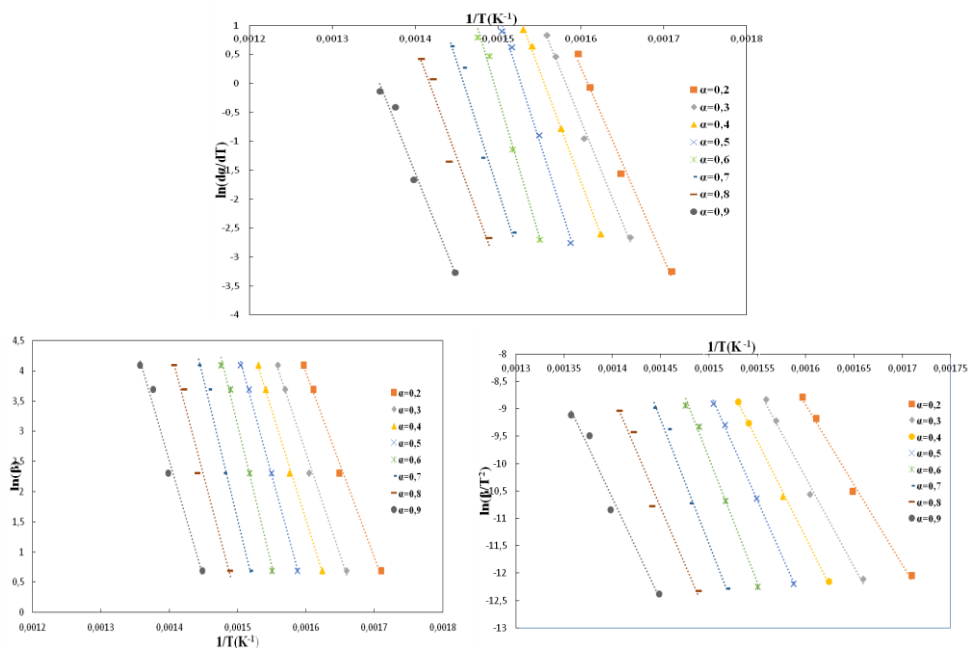


Figure 3. 27 : Estimation de l'énergie d'activation de la pyrolyse de PU par : a) le modèle de Friedman, b) le modèle d'OFW, c) le modèle de KAS

Tableau 3.5: Energies d'activation des PU et  $R^2$  déterminés pour les différents modèles.

$\alpha$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
<b>Friedman</b>									
<b>E<sub>a</sub>(kJ/mol)</b>	179.4 08	275.7 01	290.9 32	317.9 61	373.0 24	403.1 46	369.6 74	324.1 46	299.3 29
<b>R<sup>2</sup></b>	0.982	0.991	0.996	0.999	0.994	0.99	0.974	0.957	0.979
<b>E<sub>a</sub> moyenne (kJ/mol)</b>	314.813								
<b>OFW</b>									
<b>E<sub>a</sub>(kJ/mol)</b>	169.1 07	252.8 45	281.7 12	302.6 21	342.8 61	386.7 67	387.1 33	354.4 18	322.3 50
<b>R<sup>2</sup></b>	0.985	0.994	0.994	0.999	0.999	0.995	0.999	0.975	0.979
<b>E<sub>a</sub> moyenne (kJ/mol)</b>	311.090								
<b>KAS</b>									
<b>E<sub>a</sub>(kJ/mol)</b>	159.8 03	242.7 94	271.3 77	292.0 79	332.1 11	375.7 76	375.9 09	342.9 53	310.5 11
<b>R<sup>2</sup></b>	0.983	0.994	0.993	0.999	0.999	0.995	0.989	0.974	0.977
<b>E<sub>a</sub> moyenne (kJ/mol)</b>	300.368								

- ✓ L'analyse thermogravimétrique ATG des PU a permis de déterminer les paramètres cinétiques à savoir l'énergie de dégradation thermique  $E_a$ , l'ordre de la réaction  $n$  et le facteur exponentiel  $A$ .
- ✓ Les des modèles cinétiques de Friedman, de KAS, d'OFW, et Master plot ont été utilisés.
- ✓ Les profils des énergies d'activation obtenus en utilisant les trois premiers modèles sont similaires (le coefficient de détermination  $R^2 \geq 0,9$ ).
- ✓ La valeur d'énergie d'activation  $E_a$  moyenne calculée est d'environ 314 kJ/mol.
- ✓ La méthode de Master plot a été utilisée pour déterminer le facteur pré-exponentiel  $A$  et l'ordre de la réaction  $n$ .
- ✓ Le modèle d'ordre de réaction  $O^n$  est considéré le plus adéquat avec  $n$  estimé à 7 et  $A$  à  $4,45 \cdot 10^{27} \text{min}^{-1}$ .
- ✓ Ces valeurs obtenues par modélisation, en utilisant les valeurs expérimentales de l'ATG, sont similaires aux valeurs trouvées dans la littérature (203,9, 195,1 et 42,1 KJ/mol respectivement pour les trois composés, 52,2, 150,6 et 169,4 KJ/mol respectivement pour les trois réactions de décomposition (Juma et al., 2006).

En comparant les résultats obtenus pour ces 3 modèles cinétiques, j'ai constaté que (Figures 3.28-29-30 ; Tableau 3.6-3.7) :

- ✓ les modèles sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. En effet, les coefficients de corrélations ( $R^2$ ) sont proches de l'unité ( $R^2 \geq 0,9$ ), pour les différentes valeurs du taux de conversion allant de 0,1 à 0,9.
- ✓ l'énergie d'activation  $E_a$  varie entre 159–403 kJ/mol avec le taux de conversion, ce qui indique que la pyrolyse est une réaction multi-étages.
- ✓ les valeurs d'énergie d'activation obtenue par Friedman, OFW et KAS sont proches (Fig.3.28). En effet, l'évolution de l' $E_a$  pour les trois modèles suit la même allure, bien que les valeurs Friedman soient légèrement différentes de celles d'OFW et celles de KAS.
- ✓ Concernant le modèle KAS, la température maximale de dégradation thermique a été déterminée en utilisant 'Solver' de Microsoft Excel, pour différents degrés de conversion  $\alpha$  allant de 0,1 à 0,9 avec un pas de 0,1. Les évolutions numériques et expérimentales du taux de conversion en fonction de la température sont similaires (Fig.3.29). Pour des degrés de conversion variant de 0,3 à 0,9 ; la vitesse de chauffe a un effet significatif sur la température de réaction, principalement à des vitesses de chauffe élevées. L'évolution de la température en fonction du degré de conversion est une combinaison de deux courbes linéaires (Fig.3.26). A titre d'exemple, pour  $\beta = 40 \text{ }^\circ \text{C} / \text{min}$ , ces équations linéaires :
  - $0,1 < \alpha < 0,3$ ,  $T = 266,78 \alpha + 295,73$ ,
  - $\alpha > 0,3$ ,  $T = 162,58 \alpha + 313,42$ .
- ✓ Concernant le modèle de Master plot, afin de déterminer une valeur optimale de l'ordre de la réaction  $n$ , la méthode de moindre carré a été utilisée. Les valeurs de  $n$  et de  $A$  correspondant aux coefficients de corrélation  $R^2$  les plus élevés pour différentes vitesses de chauffe sont regroupées dans le tableau 3.7 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Les coefficients de corrélation sont proches de l'unité. Les paramètres cinétiques calculés dépendent de la vitesse de chauffe.



Tableau 3.6: Déviation entre les énergies d'activation obtenues via les 3 modèles cinétiques

$\alpha$		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Déviation (%)	Friedman-OFW	5.742	8.29	3.169	4.824	8.086	4.063	-	-	-
	Friedman-KAS	10.927	11.936	6.721	8.14	10.968	6.789	-	-	-
	KAS-OFW	-5.822	-4.14	-	-	-3.237	-	-	-	-

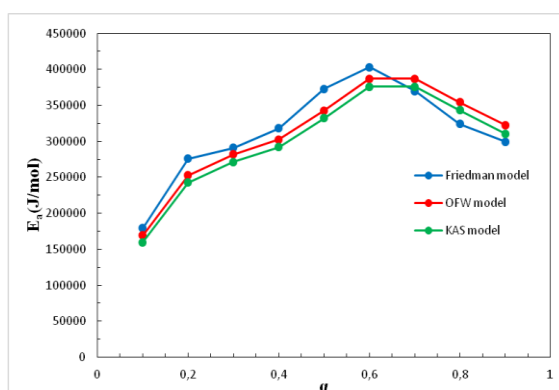


Figure 3.28 : Evolution des énergies d'activation des PU obtenues par les trois méthodes.

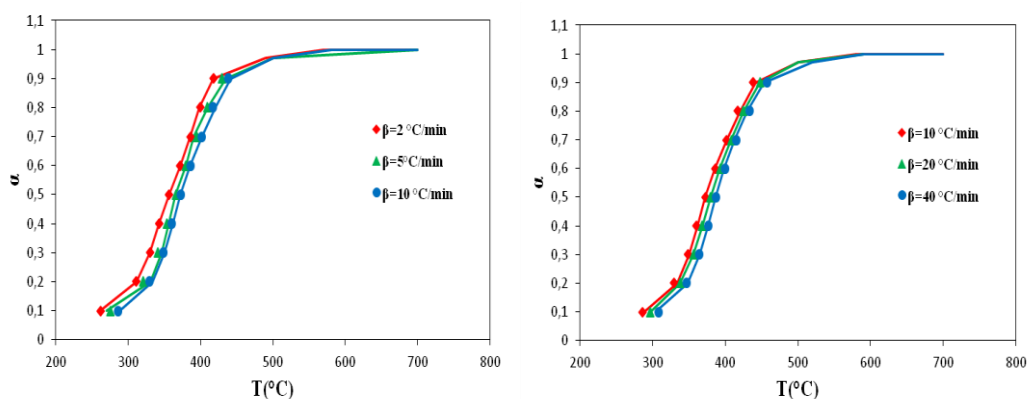


Figure 3.29 : Comparaison des valeurs du taux de conversion expérimentales et numériques calculées selon le modèle KAS pour différentes  $\beta$ .

Tableau 3.7: Paramètres cinétiques obtenus via la méthode de Master plot pour différentes vitesses de chauffe

$\beta$ (°C/min)	2	10	20	40	60	moyenne
$E_a$ (KJ/mol)	314,813					
$n$	6,8	6,5	5,9	5,6	5,9	6,18
$A$ ( $\text{min}^{-1}$ ). $10^{-27}$	1,32	5,282	1,056	1,174	1,585E+2	4,459E+27
$R^2$	0,968	0,975	0,987	0,988	0,990	0,9816

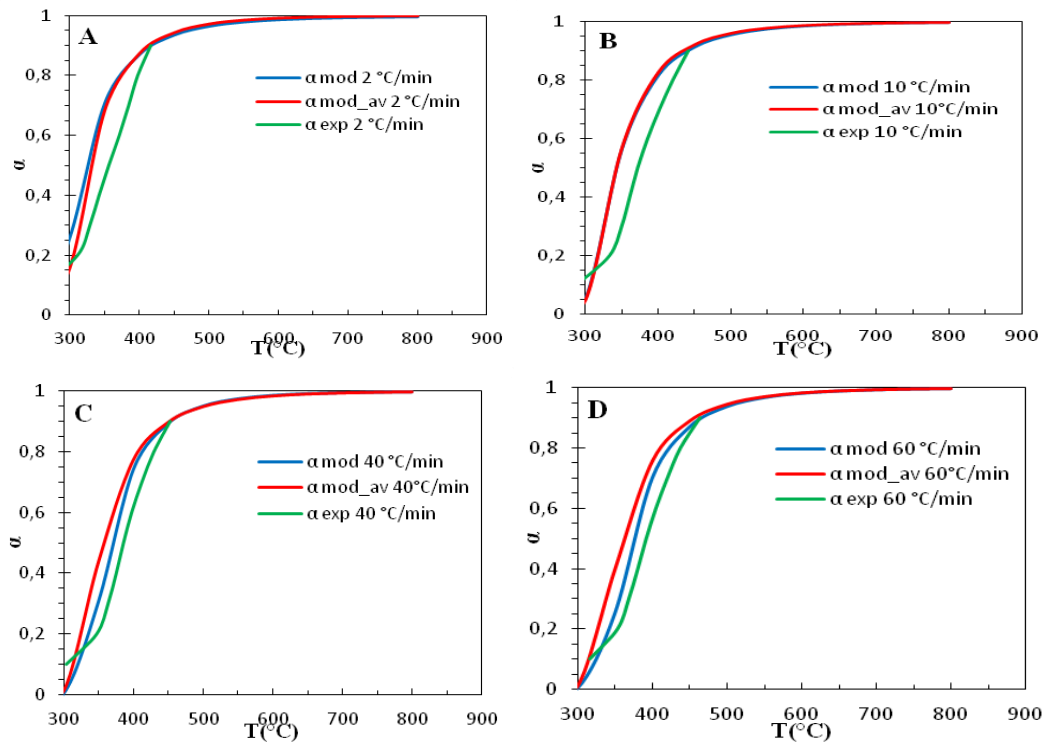


Figure 3. 30 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle de Master Plot.

### Conclusions :

Dans cette section, j'ai synthétisé un exemple d'études cinétiques d'un résidu via l'analyse thermogravimétrique ATG. L'énergie d'activation a été déterminé en utilisant plusieurs méthodes iso-conventionnelles à savoir le modèle de Friedman, d'OFW et de KAS. Une bonne accordance a été constatée entre les modèles, notamment le modèle de KAS et le modèle d'OFW, avec une déviation inférieure à 5 % (Rejeb, 2021). La valeur moyenne de l'énergie d'activation  $E_a$  des déchets de pneus usés PU est estimée à 314 kJ/mol. La méthode iso-conversionnelle de Master plot a été utilisée. Elle a permis de déterminer l'ordre de réaction  $n$  ( $n=7$ ) et le facteur pré-exponentiel  $A$  ( $A=4.18 \cdot 10^{27} \text{ min}^{-1}$ ).

### 3- Optimisations énergétiques des procédés énergétiques de valorisation des résidus (Biomasses et polymères)

#### 3.1. Exemples de valorisation des déchets de coques d'amandes sans et avec de la margine

La valorisation par voie pyrolytique des résidus de biomasses tels que les déchets de palmier-dattier, les coques d'amande, les pulpes de tomate, les marcs de raisin, les pailles de céréales, les grignons d'olive, les margines, etc... trouve son importance à la fois dans la production de biocarburants (gaz de synthèse et bio-huiles liquides) de haute valeur ajoutée et également dans la limitation de la production des flux de dioxyde de carbone.

Je me suis intéressée à la valorisation des déchets de coques d'amandes et de grignons d'olives sans et avec imprégnation avec de la margine, sans et avec additifs, dans un premier temps dans le cadre d'une collaboration entre l'IMT A et le CERTE en 2017 suite aux accueils de Monsieur Salah JELLALI et de Madame Ajmia CHOUCHE, et dans un second temps dans le cadre d'une collaboration entre l'IMT A et l'ENIG à partir de 2018 à ce jour, suite à l'accueil du prof. Ammar BEN BRAHIM. Nous avons étudié la valorisation énergétique et agricole des déchets des grignons d'olives sans et avec de la margine ; dans le cadre du projet de Master 2 de

Monsieur Riadh BALTI portant sur la valorisation énergétiques et agronomiques de biomasse, financé dans le cadre du projet PHC-UTIQUE n° 16G1119 entre le Centre de Recherches et Technologies des Eaux (CERTÉ) et l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) intitulé « Gestion durable des margines couplée à la production de biofuels et à la récupération de l'eau ». Il porte d'une part sur la valorisation énergétique et agricole de deux biomasses lignocellulosiques locales tunisiennes : coques d'amandes et grignons d'olives. Ces deux déchets ont été employés à l'état brut et imprégné de margines afin de mieux gérer ce type de déchet et également de disposer de nutriments supplémentaires, notamment le potassium, adsorbés par les biochars lors de la phase d'imprégnation. Cette étude a été suivie par un travail dans le cadre du projet de Fin d'étude PFE de madame Mansoura SALHI et de sa thèse de doctorat portant sur la « Contribution à la valorisation énergétique des grignons d'olives sans et avec margines, sans et avec catalyseurs » dont la soutenance prévue le 20 décembre 2023.

Les principaux objectifs de ces travaux sont :

- ✓ L'étude de la faisabilité et de l'efficacité de la production de biocarburants liquides (bio-huiles), gazeux (gaz de synthèse) à partir de la pyrolyse des déchets de grignons d'olives et des coques d'amandes brutes à la fois brutes et imprégnés par les margines en absence et en présence d'additifs et/ou de catalyseurs ;
- ✓ L'étude de l'effet des paramètres opératoires tel que le gradient de chauffe, le débit d'Azote, l'imprégnation par les margines, l'ajout d'additifs et/ou de catalyseurs spécifiques sur l'analyse thermogravimétrique, la pyrolyse, les rendements massiques des produits de la pyrolyse et la qualité des biocarburants produits.
- ✓ L'étude de la valorisation des biochars issus de pyrolyse pour un intérêt agricole afin d'exploiter d'une part les éléments nutritifs provenant de la phase d'imprégnation qui sont utiles pour la croissance des plantes et d'autre part connaître leurs effets sur la capacité de rétention en eau d'un sol agricole.

Le travail de PFE de Monsieur BALTI a obtenu le prix du ministère de l'agriculture tunisien. Il a fait l'objet d'un article et d'une communication orale. Le travail de madame SALHI a fait l'objet de 6 publications dont 2 conférences internationales (Salhi et al, 2022 a et b) , 2 articles dans des revues internationales (Berrich et al., 2022 ; Salhi et al., 2023) et d'un chapitre de livre édité par ELSEVIER (Salhi et al., 2023).

La valorisation énergétique a été réalisée via plusieurs séries d'expériences de pyrolyse pour ces différents déchets, en suivant instantanément la production des biogaz, des biohuiles et des biochars. Quant à la valorisation agronomique, elle a été investiguée par le suivi du relarguage des principaux cations, notamment le potassium des biochars produits ainsi que l'effet de leur utilisation comme amendements d'un sol agricole sur l'amélioration de sa capacité de rétention de l'eau.

Les principaux résultats de la valorisation énergétique des coques d'amandes et des grignons d'olives brutes et imprégnées par la margine, issus de la première étude, sont :

- ✓ Les analyses ATG ont montré que dû à leurs compositions chimiques (richesse en lignine), les grignons d'olive brutes sont plus résistants à la dégradation thermique comparées aux coques d'amandes.

- ✓ Les minéraux contenus dans la margine jouent le rôle d'un catalyseur de la dégradation thermique des biomasses. En effet, l'imprégnation des coques d'amandes et des grignons d'olives par les margines a clairement accéléré leur décomposition thermique. Ceci est engendré principalement par les minéraux qui ont été retenus par ces biomasses lors de la phase d'imprégnation tels que le potassium, le phosphore, le magnésium et le calcium.
- ✓ L'imprégnation par les margines a un effet significatif sur la dégradation thermique à des vitesses de chauffe relativement élevées (20 °C/min). Toutefois, elle n'est pas significative à des faibles vitesses de chauffe (5° C/min).
- ✓ L'augmentation de la vitesse de chauffe, lors de l'étude de la dégradation thermique des GOB et des GOI a permis d'avoir : i) des cinétiques de dégradation plus importantes, ii) une meilleure distinction des pics d'hémicellulose et de cellulose et iii) une augmentation importante de la masse résiduelle pour le cas des GO.
- ✓ Les analyses ATG ont confirmé les relations existantes entre les pics d'hémicellulose et de cellulose et la production des différents gaz pyrolytiques : L'apparition des teneurs maximales en CH<sub>4</sub> ont été quantifiées à 20% pour les CAB et à 19% pour les CAI (de même pour les teneurs en C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> qui ont été de l'ordre de 0.99% pour les CAB et 1.11% pour les CAI.). Pour des températures inférieures à 400 °C, l'émission de CH<sub>4</sub> est encore observée jusqu'à la fin de l'expérience, ce qui indique que l'émission de CH<sub>4</sub> est également liée à la dégradation de la lignine aussi qui continue à prendre lieu à des températures élevées. Les teneurs en C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, après avoir atteint des valeurs maximales, entament une phase de décroissance plus lente pour les CAI par rapport aux CAB, ce qui indique une dégradation en cours, c'est la dégradation des composés phénoliques provenant de l'imprégnation par la margine qui sont les majeurs constituants de la lignine. De plus, à la fin de la pyrolyse, seules les teneurs en C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et en CO<sub>2</sub> issus des biomasses imprégnées sont supérieures au celles du brut. L'imprégnation a favorisé le dégagement de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

En comparant les résultats des CAB et des CAI à ceux des grignons d'olives bruts GOB et imprégnés GOI, j'ai constaté que :

- ✓ Les comportements de dégradation thermique des grignons d'olives et des coques d'amande sont généralement similaires.
- ✓ Les pourcentages du CO<sub>2</sub> émis par les biomasses imprégnées sont plus élevés que ceux des biomasses brutes pour les deux biomasses. Ceci est probablement dû aux pourcentages élevés en oxygène dans la biomasse.
- ✓ Le CH<sub>4</sub> et le C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> atteignent des valeurs relativement élevées (CH<sub>4</sub> : 17,26% pour les GOB et 6,8% pour les GOI ; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> : 1.11% pour les GOB et 0.57% pour les CAI). L'émission du CH<sub>4</sub> est principalement liée à la dégradation de la lignine puisque cette émission continue même à des températures élevées (T>350 °C).
- ✓ L'imprégnation a amélioré les rendements des biochars des CAI par rapport à la biomasse brute (37.32% pour CAI et 35.18 % pour CAB).

Concernant la valorisation agronomique, je cite l'exemple des expériences de lixiviation des biochars issus de la pyrolyse des CAB (nommés B-CAB) et des CAI (nommés B-CAI) qui ont été réalisées en mode batch ou bien en réacteurs fermés d'une part par variations des concentrations des principaux cations pour les biochars issus des CAB et des CAI pour deux doses de 30 et 50 g/L. Les principaux résultats expérimentaux montrent que l'ajout de B-CAI à un sol agricole de la région de Menzel Bouzelfa en Tunisie (à raison de 4%) a amélioré la porosité du sol amendé. En effet, la porosité du sol est passée de 38,0% à 42,1% après amendement par le B-CAI. Les teneurs en eau mesurées du sol amendé avec 4% du B-CAI est plus élevée que celles du sol agricole vierge.

### ***3.2. Exemples de valorisation des déchets de grignons d'olives sans et avec imprégnation avec de la margine, sans et avec additifs***

Je me suis intéressée à la valorisation des résidus solides de l'industrie oléicole (dont les grignons d'olives) par le procédé thermique (la pyrolyse). Nous avons tout d'abord évalué par analyse thermogravimétrique sous atmosphères inerte les comportements des grignons d'olives au cours de leur dégradation thermique, en évaluant les effets de certains paramètres (vitesse de chauffe, débit d'azote, l'ajout de catalyseur et l'imprégnation des grignons d'olives par la margine). Les fractions des trois phases de pyrolyse (liquide, solide et gazeuse) varient en fonction des conditions opératoires.

- ✓ En augmentant la vitesse de chauffe, les rendements du mélange gazeux non condensables et du liquide diminuent généralement alors que le rendement du charbon augmente.
- ✓ En diminuant le débit d'azote, les rendements des gaz non condensables et du char généralement diminuent tandis que le rendement massique du liquide augmente.
- ✓ L'ajout des coquilles des huitres calcinés (CH) impacte les rendements des produits de pyrolyse. En effet, les rendements du bio-huile et des gaz non condensables diminuent tandis que le rendement du char augmente.
- ✓ Les gaz de pyrolyse (condensables et non condensables) sont essentiellement le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le dihydrogène (H<sub>2</sub>) et le méthane (CH<sub>4</sub>). Ces gaz ont de multiples applications potentielles, telles que l'utilisation directe pour la production de chaleur ou d'électricité tel que par exemple, la combustion de gaz dans les moteurs à allumage par étincelle et à allumage par compression, soit directement ou en co-combustion avec du charbon.
- ✓ La vitesse de chauffe a un effet significatif sur les caractéristiques du liquide pyrolytique. En effet, en réduisant la vitesse de chauffage, la viscosité et le pouvoir calorifique du liquide sont améliorés.
- ✓ L'ajout des coquilles des huitres calcinés (CH) entraîne une diminution de la viscosité et du pouvoir calorifique supérieur (PCS) du liquide.
- ✓ L'imprégnation des grignons d'olives avec de la margine entraîne une diminution du PCS du liquide de pyrolyse des GOI comparant au GOB.
- ✓ Les liquides produits sont essentiellement constitués de composés oxygénés tels que les dérivés du phénol. Ces derniers peuvent être utilisés dans plusieurs domaines tels que par exemple les dérivés du méthoxyphénol qui sont utilisés en parfumerie ou en tant

qu'aromatisants. Ils sont utilisés dans la formulation de substances attractives pour les insectes et d'absorbants d'UV, d'analgésiques, de biocides et d'antiseptiques. Ils sont également utilisés dans la fabrication de stabilisants et d'antioxydants pour les plastiques et les caoutchoucs.

- ✓ Les liquides obtenus ont un pouvoir calorifique supérieur (PCS) inférieur à celui des carburants à base de pétrole (diesel, kérosène), ce qui est dû à la forte teneur en oxygène des liquides pyrolytiques produits. Ceci nous a sollicité davantage à cibler des additifs à base de déchets et des catalyseurs spécifiques permettant d'améliorer la qualité et la quantité des liquides produits.
- ✓ Concernant les chars, les conditions de fonctionnement telles que la vitesse de chauffe, le débit d'azote, l'ajout de catalyseur/additif et l'imprégnation des grignons d'olives avec de la margine ont des effets significatifs sur la composition et les caractéristiques des chars produits par pyrolyse.
- ✓ En réduisant la vitesse de chauffe, le PCS des chars augmente et le taux de cendres diminue.
- ✓ En diminuant le débit d'azote, le PCS des chars augmente et la teneur en cendres diminue.
- ✓ L'ajout des coquilles des huîtres calcinées (CH) réduit le PCS des chars et augmente le taux de cendres.

Dans le travail de thèse de madame Mansoura SALHI suite à son PFE, plusieurs catalyseurs/additifs ont été testés afin d'améliorer la quantité et la qualité des biocarburants produits. Afin d'améliorer la qualité du liquide pyrolytique, principalement son PCS et sa viscosité, nous avons opté dans quelques cas d'études à faire des distillations des liquides pyrolytiques produits, à mettre une cartouche d'adsorbant à la sortie des gaz de pyrolyse du réacteur, juste avant l'entrée du condenseur. Nous avons également modifié les paramètres fonctionnels (la température et le débit d'entrée de l'eau de refroidissement), et les paramètres conceptuels des condenseurs en utilisant plusieurs types de condenseurs (tubulaire, à boules, ...) de différentes longueurs. Ces paramètres ont des effets remarquables sur la qualité et la quantité des produits pyrolytiques. Des tests moteurs ont été ensuite réalisés. Les résultats seront présentés et discutés dans le chapitre 3.

### ***3.3. Exemples de valorisation des déchets de palmiers dattiers sans et avec additifs sans et avec additifs par pyrolyse et par carbonisation hydrothermale***

Je me suis intéressée à la valorisation des déchets de palmiers dattiers sans et avec additifs sans et avec additifs par pyrolyse et par carbonisation hydrothermale dans le cadre d'une collaboration avec l'ENIG en Tunisie et dans le cadre d'un projet PHC MAGHREB en collaboration avec l'Université de Béchar en Algérie. Dans ce qui suit, je synthétise et je compare quelques principaux résultats des deux thèses encadrées, à savoir :

**Thèse** : Ilham SOLTANI – Sujet : « Contribution à la valorisation énergétique des déchets de palmiers dattiers sans et avec catalyseurs », soutenance prévue le 20 décembre 2023.

**Thèse** : Ahmed BOURAFA – Sujet : « Préparation et caractérisation des carbones issus de noyaux de fruits par voie hydrothermale et application au traitement des eaux », soutenance prévue le 11 mars 2024.

Je me suis intéressée à l'étude de la pyrolyse des résidus de palmiers dattiers, à savoir les noyaux de dattes, les rachis, les grappes de fruits vides, les feuilles et les tiges des feuilles. L'objectif principal est l'optimisation de la quantité et de la qualité des bio-huiles produites issues de ces résidus. Je me suis également intéressée à l'étude de la carbonisation thermique des noyaux de dattes pour la production de char. Les chars ont été ensuite activés par le partenaire algérien et utilisés dans des applications de traitement des NOx et de solutions aqueuses.

Les principales caractéristiques des résidus de palmiers dattiers que nous avons réalisées dans la plateforme PREVER montrent que (tableau 3.8) :

- ✓ les noyaux de dattes sont les plus riches en carbone (47,72%) et en hydrogène (6,3%) avec une teneur minimale en oxygène (45,06%),
- ✓ les rachis possèdent les teneurs les plus faibles en carbone (42,18%) et en hydrogène (4,46%) et la teneur maximale en oxygène (53,36%).
- ✓ le PCS maximal correspond à celui des noyaux de dattes (18,79 MJ/kg) et le PCS minimal est celui des rachis (16,38 MJ/kg) : Les teneurs élevées en carbone et en hydrogène avec une teneur faible en oxygène conduit à un PCS élevé (Fadhil et al., 2017),
- ✓ les taux de cendres de ces résidus (tableau 3.8) varient de 1,41% (les noyaux de dattes) à 12,20% (les rachis) : Un faible taux de cendres implique une faible teneur en matière inorganique,
- ✓ Les compositions élémentaires différents résidus de palmiers dattiers sont similaires à celles trouvées par (Bensidhom et al., 2018 ; Elmay et al., 2012 ; Fadhil et al., 2017 ; Hammani et al., 2019 ; Makkawi et al., 2019). Les écarts sont généralement dûs à l'origine des résidus.

Tableau 3.8: Caractéristiques des différents déchets de palmiers dattiers

<b>Analyses</b>	<b>Rachis</b>	<b>Noyaux de dattes</b>	<b>Grappes de fruits vides</b>	<b>Feuilles</b>	<b>Tiges de feuilles</b>
<b>Analyses élémentaires</b>					
<b>C %</b>	42,18	47,72	46,06	46,57	45,28
<b>H %</b>	4,46	6,3	5,08	5,66	5,35
<b>N %</b>	< LQ	0,92	0,29	1,01	0,69
<b>S %</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<b>O %</b>	53,36	45,06	48,57	46,76	48,68
<b>Analyses approximatives</b>					
<b>Taux de cendres %</b>	12,20	1,41	4,32	10,36	4,78
<b>PCS (MJ/kg)</b>	16,38	18,79	17,32	17,60	16,88

Les principaux résultats de la pyrolyse de ces résidus prouvent que (tableau 3.9) :

- ✓ Les rendements et les propriétés des produits issus de la pyrolyse varient essentiellement en fonction des conditions opérationnelles, telles que le type de matière première, la température finale, la vitesse de chauffe, le temps de séjour, le débit d'azote, etc. (Bridgwater et al., 2003).
- ✓ La vitesse de chauffe est étroitement liée à la température et au temps de séjour (Couhert C., 2007), et elle fait partie des paramètres les plus influents du procédé.
- ✓ La pyrolyse catalytique s'est avérée efficace pour valoriser énergétiquement la biomasse lignocellulosique de manière générale.

Les effets des paramètres fonctionnels sur la pyrolyse des résidus de palmiers dattiers : type de résidus, débit d'azote, vitesse de chauffe et ajout de catalyseurs ont été étudiés. À titre d'exemples, je regroupe dans le tableau 3.7 les rendements des produits de pyrolyse ainsi que les principales propriétés des bio-huiles, obtenues lors de la pyrolyse des différents résidus de palmiers dattiers valorisés (à une vitesse de chauffe de 10 °C/min et un débit d'Azote de 100 ml/min).

Je reviendrai dans les prochaines sections en commentaires sur les principaux résultats de ces paramètres sur les comportements thermiques de ces résidus, les rendements des produits de pyrolyse ainsi que les propriétés des produits gazeux et des bio-huiles produites. De même pour la carbonisation hydrothermale, l'effet du ratio eau/biomasse a été étudié. Je reviendrai plus en détails sur ces travaux de thèses dans les différentes sections concernant l'étude des effets des paramètres fonctionnels sur les procédés énergétiques et leurs produits, ainsi que les applications.

Tableau 3.9: Rendements de pyrolyse et propriétés des bio-huiles obtenues lors de la pyrolyse des résidus de palmiers dattiers à une vitesse de chauffe de 10 °C/min et un débit d'azote de 100 ml/min

Type de résidus	Rendements de pyrolyse			Propriétés de bio-huile		
	Liquide (%)	Char (%)	Gaz (%)	PCS (MJ/kg)	Densité (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosité (mPa.s)
<b>Rachis</b>	33,44	44,94	21,62		1060,24	
<b>Noyaux de dattes</b>	38,24	31,85	29,91	33,16	1,006	12
<b>Grappes de fruits vides</b>	25,69	38,66	35,65		1041,62	
<b>Feuilles</b>	19,98	47,74	32,28		1039,2	
<b>Tiges de feuilles</b>	29,68	40,28	30,04		1035,58	

### ***3.4. Exemples de valorisation des déchets de pneus usés sans et avec additifs par pyrolyse***

Dans le cadre de travail de thèse de madame Hiba REJEB (Rejeb, 2021), une investigation expérimentale a été réalisée pour étudier la valorisation énergétique des pneus usés PU en utilisant des catalyseurs spécifiques pour la production de gaz/carburant en grande quantité et de bonne qualité (Rejeb et al., 2019). Dans un premier temps, une caractérisation de la matière



première a été réalisée afin d'optimiser les paramètres conceptuels et fonctionnels. Des analyses physicochimiques ont permis de déterminer les différentes caractéristiques des pneus usés. En deuxième temps, des séries d'analyses par thermogravimétrie ont été effectuées pour prévoir les paramètres opérationnels de la pyrolyse à l'échelle du laboratoire et réaliser l'étude cinétique permettant de déterminer l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel et l'ordre de réaction en utilisant plusieurs modèles cinétiques. En troisième temps, des séries d'expériences de pyrolyse ont été réalisées pour produire des carburants. L'étude d'optimisation des paramètres conceptuels en utilisant deux types de pyrolyseurs a été alors réalisée. Les effets des paramètres fonctionnels à savoir la vitesse de chauffe, le débit d'azote, la nature et la quantité d'additifs ont été étudiés. Finalement, ces carburants ont été caractérisés et comparés aux carburants commercialisés.

### ***3.5. Exemples de valorisation des déchets thermoplastiques : Polypropylène, Polyéthylène haute densité, Polyéthylène basse densité sans et avec additifs par pyrolyse***

Les plastiques tels que le PP, le PEHD et le PEBD sont les constituants majeurs de nos déchets. A cause de la non-biodégradabilité des plastiques, la pyrolyse a été utilisée pour les traiter. J'ai étudié le procédé de valorisation énergétique des déchets thermoplastiques et de leurs mélanges (Berrich et al., 2018). Plusieurs facteurs influent sur ce procédé, tels que la vitesse de chauffe, le débit d'azote, les températures maximales de chauffe, l'additif/le catalyseur, le mélange d'additifs (nature/quantité), la pression, le temps de séjour, ... Le réacteur semi batch présente l'avantage de l'existence des réactions secondaires avec un rendement faible en résidu. Parmi les résultats, je cite que :

- ✓ la viscosité dynamique et le point d'éclair du liquide obtenu par pyrolyse du PEHD se situent entre l'essence et le kérosène. Ce liquide est plus riche en hydrocarbure lourds (63,16 %) que ceux légers (36,84%). Le liquide présente des propriétés intermédiaires entre le kérosène et l'essence. Ainsi, la dégradation thermique du PEHD permet d'obtenir des hydrocarbures saturés lourds.
- ✓ le liquide issu de la pyrolyse du PP a quasiment la masse volumique de l'essence alors que son pouvoir calorifique supérieur (PCS) et le point éclair sont plus proches de ceux du kérosène. La viscosité dynamique du liquide pyrolytique est supérieure à celle de l'essence et inférieure à celle de kérosène. Il présente des propriétés intermédiaires entre le kérosène et l'essence. Toutefois, ces caractéristiques sont différentes de celles du diesel. En se basant principalement sur les résultats de la GCMS, le liquide est un mélange composé de 47,63% des hydrocarbures lourds (>C<sub>15</sub>) et de 52,37% des hydrocarbures légers (C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>). Donc, la décomposition de PP favorise la production des hydrocarbures légers insaturés.
- ✓ la pyrolyse de polyéthylène permet de produire généralement un mélange liquide formé par des composés de l'essence et du Diesel. Par contre la pyrolyse du polypropylène favorise la production des composés de l'essence. Ceci est en accord avec les travaux de (Dubois, 2015). En effet, la pyrolyse des déchets dans un réacteur batch ou semi-discontinu (Guoxun et al., 2015) sous pression atmosphérique augmente généralement les rendements en essence et en diesel dans les produits liquides pyrolytiques.

- ✓ la qualité des liquides dérivés de la pyrolyse des déchets plastiques varie largement selon le mode opératoire. En effet, ces liquides possèdent la teneur en alcane la plus élevée et la stabilité la plus faible en les comparant à des combustibles commerciaux. Citons l'exemple de liquide issu de la pyrolyse du PEBD qui contient les mêmes alcanes que ceux présents dans le diesel frais alors que la teneur en alcènes est beaucoup plus élevée que celle du carburant diesel. Ces résultats sont similaires à ceux du (Feng, 2010).

#### 4- Analyses de caractérisation physico-chimiques des résidus de polymères et de biomasses

Dans cette section, je résume les principaux résultats des analyses de caractérisation physico-chimiques des résidus de polymères et de biomasses utilisés dans les différents travaux de Master 2 et de thèses encadrées.

Concernant les déchets des pneus usés :

- ✓ Ils proviennent du Centre de recyclage pneumatique des pneus "Méga pneus" à Reignac-sur-Indre, en France (Figure 3.31).
- ✓ Les déchets des pneus sont riches en carbone C ( $\approx 81\%$ ) et en oxygène O ( $\approx 11\%$ ) avec une faible teneur en azote N (0,47%). Ces résultats sont similaires aux différents résultats regroupés dans le travail de Martínez et al., (2010) dans lesquels les % de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N) et de Soufre (S) sont respectivement comprises entre [67,08% -85,90%], [6,54% - 8,10%], [0,17% - 2,30%] et [0,92% - 2,05%].
- ✓ Les rapports O/C et H/C étaient respectivement de 0,134 et 0,084. La formule empirique de PU est donc  $\text{CH}_{0,084}\text{O}_{0,134}\text{N}_{0,006}$ .
- ✓ Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) des PU est d'environ 33 MJ/kg, similaire à (Ayanoğlu and Yumrutaş, 2016). Le pouvoir calorifique relativement élevé peut être lié au carbone fixe contenu dans les pneus usés et à la faible teneur en cendre. Ces caractéristiques favorisent la valorisation des déchets de Pneus Usés (PU) par les procédés de conversion thermo-chimiques, pour la production d'énergie.

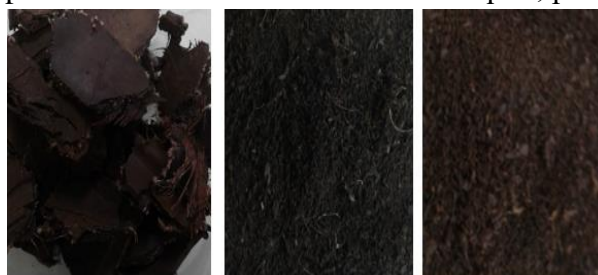


Figure 3. 31 : Les étapes de prétraitements des pneus usés.

Tableau 3.10: Caractérisation des déchets des pneus.

Analyse élémentaire	
N	0,47
C	80,82
H	6,79

<b>O</b>	10,81
<b>S</b>	1,11
<b>Analyse sommaire</b>	
<b>Carbone Fixe</b>	25
<b>Matière Volatile</b>	65
<b>Cendre</b>	10
<b>Pouvoir calorifique supérieur</b>	
<b>PCS (MJ/kg)</b>	32,57

Concernant les déchets thermoplastiques :

- ✓ Ils proviennent des grandes surfaces et des restaurants universitaires nantais.
- ✓ Les caractéristiques de PEHD ; PEBD et PP sont résumées dans le tableau 3.11.

Tableau 3.11: Propriétés des déchets thermoplastiques PEHD, PEBD et PP

	<b>PEHD</b>	<b>PEBD</b>	<b>PP</b>
<b>Types de polymère</b> (Schultz, 2000)	Linéaire	Ramifié	Linéaire
<b>Densité</b> (Greene, 2001)	0,959-0,965	0,91-0,925	0,9
<b>Masse molaire moyenne</b> (g/mol) (Greene, 2001)	250 000- 1,5 million	10 000-30 000	200 000-600 000
<b>Température de fusion</b> (°C) (Greene, 2001)	130-137	98-115	175
<b>Transition vitreuse</b> (°C) (Greene, 2001)	-100	-100	-20
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rigidité</li> <li>• résistance mécanique (Schultz, 2000)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Souplesse</li> <li>• Transparence</li> <li>• soudabilité (Schultz, 2000)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Résistance thermique jusqu'à 140 °C</li> <li>• Rigidité supérieure au PEHD (Bottin, 2014)</li> </ul>
<b>Désavantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensible aux d'oxygène,</li> <li>• Possibilité de jusqu'à 80</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>UV en présence résister à la chaleur °C (Ferry, 2012)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Translucide</li> <li>• Collage difficile</li> <li>• Inflammable (Bottin, 2014)</li> </ul>

Concernant les grignons d'olives :

- ✓ Ils proviennent du sud tunisien et du sud algérien (Figure 3.32).
- ✓ Les grignons d'olives brutes GOB et imprégnées avec de la margine GOI ont un PCS d'environ 20 MJ/kgm, similaires à Bartocci et al. (2015) : 19,3 MJ/Kg, Yaman (2004) : à 21,4 MJ/Kg et Miranda et al. (2008) : 20,6 MJ/Kg,

✓ Les GOI ont un taux de cendres plus faible comparant aux GOB car les margine sont riches en matières minérales (tableau 3.12).



Figure 3.32 : Photos des grignons d'olives brutes GOB (a) et des grignons d'olives imprégnés avec de la margine GOI (b)

Tableau 3.12: Caractéristiques des grignons d'olives brutes GOB et imprégnées avec de la margine GOI

	Grignons d'olives brutes (GOB)	Grignons d'olives imprégnées de margines (GOI)	(Zabaniotou et al., 2000)	(Chouchene et al., 2012)		(García et al., 2012)	(Şensöz et al., 2006)
				GOB	GOI		
Taux de cendres (%)	2,89	3,11	3,90	2	6,2	1,4±0,3	4,4
PCS (MJ/Kg)	20,07	20,65	21,50	19,5	19	-	20,0
C(%)	46,83	46,65	44,30	52,1	44,80	46,55	53,4
H(%)	5,94	6,14	5,85	6,70	6,07	6,33	7,5
N(%)	0,52	0,49	0,00	1,40	0,3	1,81	1,7
O(%)	46,73	46,73	49,85	39,8	48,83	45,20	37,4
S (%)	<LD	<LD	-	-	-	0,11	-

< LD : inférieur à la limite de détection (LD < 0,06 % sur CHNS-O)

Concernant **les coques d'amandes** :

- ✓ Ils proviennent du sud tunisien (Figure 3.33).
- ✓ Le PCS des coques d'amandes brutes est similaire à celui trouvé par Grioui et al. (2014) d'une valeur de 17,57 MJ/Kg. L'imprégnation des biomasses par des margines fait augmenter leurs PCS (Tableau 3.13) grâce à la rétention de la matière organique initialement contenue dans les margines.



Figure 3.33 : Photos de coques d'amandes

Tableau 3.13: les principales caractéristiques des coques d'amandes brutes CAB et imprégnées avec de la margine CAI

	Taux de cendres (%)	Pouvoir calorifique supérieur (MJ/Kg)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	S (%)
Coques d'amandes brutes	2,79	18,19	44,94	5,60	0,41	49,05	<LD
Coques d'amandes imprégnées de margines	3,18	19,87	48,51	5,87	0,46	45,16	<LD

Concernant les margines :

- ✓ Ils proviennent du sud tunisien.
- ✓ La Demande Chimique en Oxygène DCO des margines est de 190 g/L (tableau 3.14), similaire à celle trouvée par Miccio et Poletto (2009). Elle varie généralement entre 100 et 250 g/L.
- ✓ L'imprégnation par les margines augmente les teneurs en Carbone des biomasses, de 44,9% et de 47,0% à environ 48,5% et 50,2% pour les coques d'amandes et les grignons d'olives respectivement.

Tableau 3.14: Principales caractéristiques de la margine utilisée

Paramètre	Valeur
pH	4,74
Conductivité électrique (mS/cm)	10,1
Résidu Sec (g/L)	47,48
Demande Chimique en Oxygène DCO (g/L)	190
Orthophosphates (mg/L)	1,59
Nitrates (mg/L)	4,22
Nitrites (g/L)	0,185
Total phénols (g/L)	4,76

Concernant les déchets palmier dattier :

- ✓ Ils proviennent de la région de Gabès en Tunisie, l'une des principales provinces productrices de dattes en Tunisie (Figure 3.34).
- ✓ Cinq résidus de palmiers dattiers ont été utilisés (tableau 3.15) : Rachis, Noyaux de dattes, Grappes de fruits vides, Feuilles et Tiges de feuilles.
- ✓ Les noyaux de dattes sont les plus riches en carbone (47,72%) et en hydrogène (6,3%) avec une teneur minimale en oxygène (45,06%).
- ✓ Les rachis possèdent les teneurs les plus faibles en carbone (42,18%) et en hydrogène (4,46%) et la teneur maximale en oxygène (53,36%).
- ✓ Le PCS le plus élevé est celui des noyaux de dattes (18,79 MJ/kg) et le plus petit est celui des rachis (16,38 MJ/kg). En fait, des teneurs élevées en carbone et en

hydrogène avec une teneur faible en oxygène conduit à un PCS élevé (Fadhil et al., 2017).

- ✓ Les taux de cendres de ces résidus varient de 1,41% (pour les noyaux de dattes) à 12,20% (pour les rachis). Un faible taux de cendres implique une faible teneur en matière inorganique.
- ✓ Les compositions élémentaires des différents résidus de palmiers dattiers sont très proches de celles de (Bensidhom et al., 2018 ; Elmay et al., 2012 ; Fadhil et al., 2017 ; Hammani et al., 2019 ; Makkawi et al., 2019). Les faibles écarts sont dus à l'origine des biomasses.



Figure 3. 34 : Noyaux de dattes utilisés

Tableau 3.15: Caractéristiques des différents déchets de palmiers dattiers

Analyses	Rachis	Noyaux de dattes	Grappes de fruits vides	Feuilles	Tiges de feuilles
<b>Analyses élémentaires</b>					
<b>C %</b>	42,18	47,72	46,06	46,57	45,28
<b>H %</b>	4,46	6,3	5,08	5,66	5,35
<b>N %</b>	< LQ	0,92	0,29	1,01	0,69
<b>S %</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<b>O %</b>	53,36	45,06	48,57	46,76	48,68
<b>Analyses approximatives</b>					
<b>Taux de cendres %</b>	12,20	1,41	4,32	10,36	4,78
<b>PCS (MJ/kg)</b>	16,38	18,79	17,32	17,60	16,88

##### **5- Analyse thermogravimétrique des résidus de polymères et de biomasses**

Je propose dans cette section une synthèse de quelques études effectuées sur l'étude du comportement thermique des déchets de pneus usés, de grignons d'olives et de déchets dattier palmier via plusieurs séries d'analyses thermogravimétriques.

Concernant les déchets de pneus usés, une étude thermique de la pyrolyse des pneus usés a été réalisée en utilisant l'analyse thermogravimétrique ATG pour optimiser les paramètres fonctionnels de la pyrolyse. Cette étude a permis de déterminer les domaines de dégradation thermique, la température maximale de dégradation  $T_{max}$ , les zones et les durées de dégradation des PU. Les résultats ont montré que (Figure 3.35, 3.36, 3.37) :

- ✓ la plage de dégradation de PU est [200 °C - 500 °C] (tableau 3.16).

- ✓ les rendements des produits volatils et les températures maximales de dégradation  $T_{max}$ , sont en accord avec les travaux (Alkhatib, 2015).
- ✓ les profils de perte en masse ATG sont similaires quel que soit la vitesse de chauffe. Toutefois, la vitesse de chauffe a tendance à retarder les processus de dégradation thermique.
- ✓ les rendements des produits volatils est d'environ 60%.
- ✓ le taux de dégradation élevé (dmg/dt) est proportionnel à la vitesse de chauffe. Cela affecte les propriétés physicochimiques des liquides pyrolytiques.
- ✓ le débit  $N_2$  (variant entre 20 ml/mn et 100 ml/mn) n'a pas d'effet significatif sur la dégradation thermique de PU (entre 25 °C à 800 °C, et pour différentes vitesses de chauffe de 10°C/min, 20 °C/min, et 40 °C/min).
- ✓ l'ajout de catalyseur affecte la vitesse de dégradation thermique (dTG) et la température maximale de dégradation  $T_{max}$ .
- ✓ les températures de dégradation maximale de pics  $T_{max}$  se décalent de 370 à 394 °C en ajoutant 20% de ZSM5, à un débit d'Azote  $N_2$  de 40ml/min et une vitesse de chauffe  $\beta$  de 10 °C/min.
- ✓ en ajoutant des coquilles d'œufs CO calcinées (10 et 20% de CO), les températures de dégradation maximale de pics sont plus petites (par exemple,  $T_{max}$  se décale de 390 à 380 °C pour une vitesse de chauffe de 40 °C/min et un débit fixe à 40 ml/min), montrant ainsi un décalage sous l'effet de la présence de CO.
- ✓ en ajoutant des coquilles des huitres calcinées (10 et 20% de CH respectivement), la  $T_{max}$  se décale de 365 à 387 °C pour une vitesse de chauffe de 10 °C/min et un débit d'azote égal à 40 ml/min.

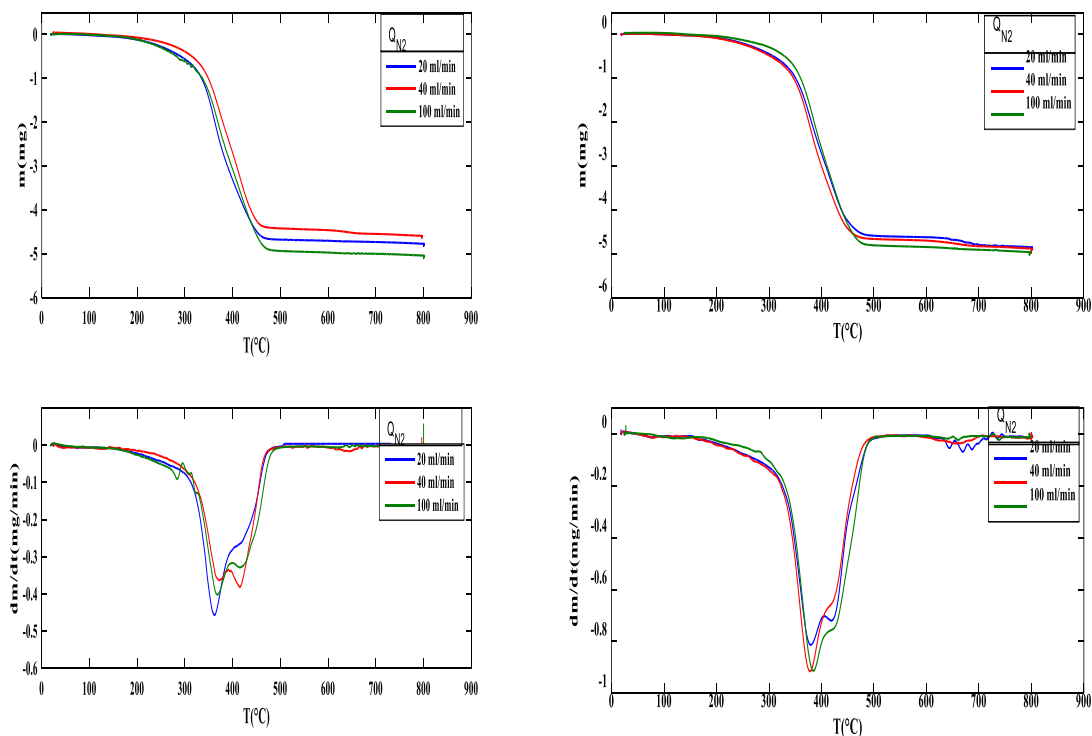


Figure 3. 35 : Evolutions de la perte de masse (ATG) et sa dérivée (DTG) des pneus en fonction de la température pour différents débits d'azote à : a) 10 °C/min, b) 40 °C/min

Tableau 3.16: Caractéristiques thermogravimétriques des PU

$\beta$ (°C/min)	$Q_{N_2}$ (ml/min)	% volatile	$\Delta T$ (°C)	$t_{pic}$ (s)	$T_{max}$ (°C)
<b>10</b>	20	63,735	[316-454]	2372	361,7
	40	60,38	[283-454]	2404	367,08
	100	63,45	[321-464]	2848	441,48
<b>20</b>	20	63,74	[227-466]	2404	367,08
	40	62,72	[270-480,04]	2926	384,73
	100	64,52	[286-508]	2403	392,56
<b>40</b>	20	63,53	[255-513]	2402	393,15
	40	63,9	[250-530]	2402	393
	100	64,51	[260-522]	2403	392,56

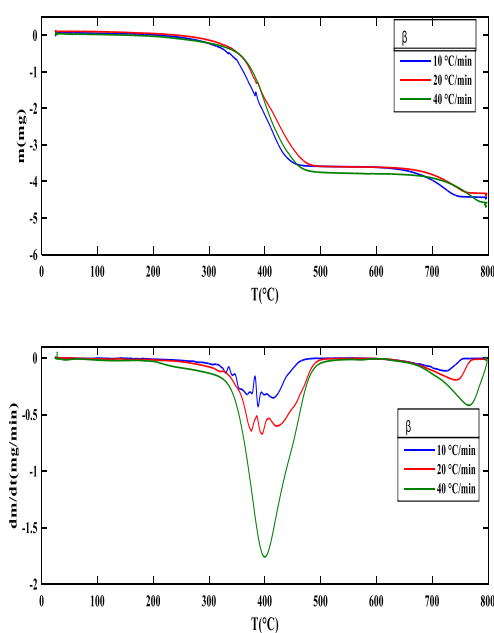


Figure 3. 36 : Evolutions de la perte de masse (ATG) et sa dérivée (DTG) des pneus usés avec 20% de CH à 40ml/min pour différentes vitesses de chauffe



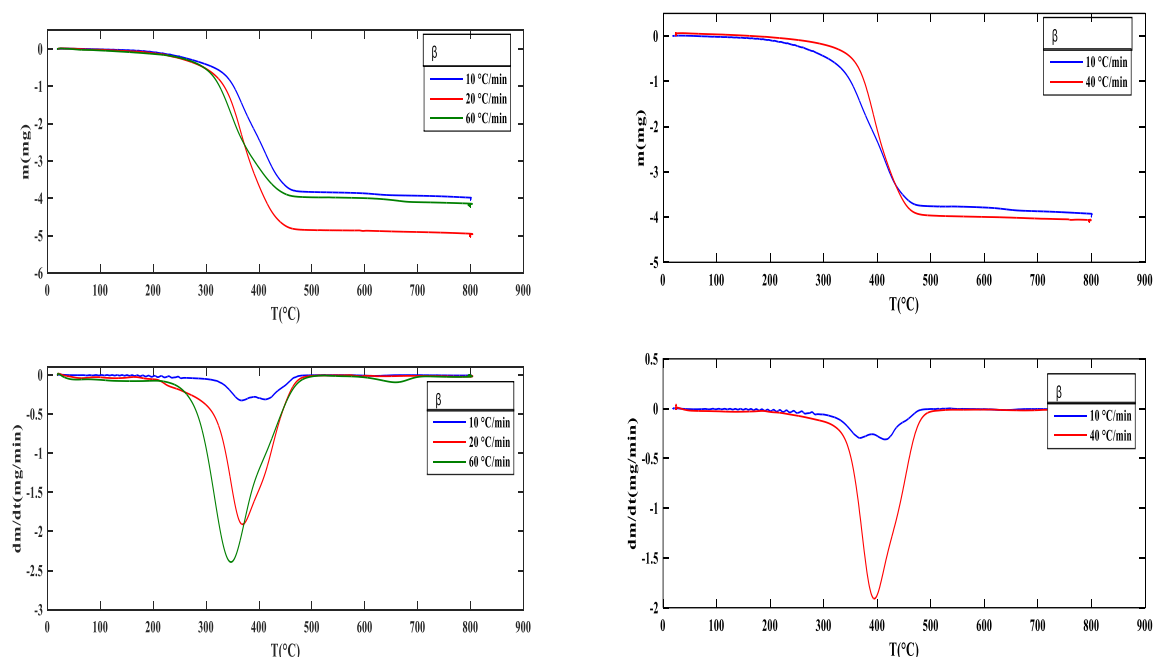


Figure 3. 37 : Evolutions de la perte de masse (ATG) et sa dérivée (DTG) des pneus usés à 40ml/min : a) avec 10% de ZSM5, b) avec 20% de ZSM5.

En ce qui concerne les déchets thermoplastiques (PEHD/PP), je résume dans le tableau 3.17 les températures de début, et de fin de chaque pic ainsi que la température maximale du pic de différents mélanges.

Tableau 3.17: ATG et DTG de différents mélanges de déchets thermoplastiques PHED+PP

Déchets thermoplastiques	Température initiale (°C)	Température maximale (°C)	Température finale (°C)
<b>50 PEHD:50 PP</b>	444,53	452,12	480,09
<b>80PEHD:20PP</b>	456,9	457,88	483,33
<b>20PEHD:80PP</b>	359,88	435,68	466,87

Dans cette section, les principaux résultats de l'étude de la dégradation thermique des grignons d'olives et des coques d'amandes par analyse thermogravimétrique sont présentés et discutés. Les principaux résultats sont :

- ✓ La perte de masse débute à peu près à la même température pour les deux biomasses d'environ 150°C, jusqu'à atteindre une perte de masses totale généralement de l'ordre de 74% et 78% pour les coques d'amandes imprégnées CAI et brutes CAB respectivement.
- ✓ Les courbes DTG de la CAB et de la CAI ont globalement la même allure.
- ✓ L'intervalle de température du premier pic est [21°C - 115°C] pour la CAB et est [25°C - 100°C] pour la CAI, avec un pic léger à 47°C pour la CAB et à 85°C pour la CAI (Tableau 3.18). Ce pic correspond à l'évaporation de l'eau résiduelle dans la biomasse.

Tableau 3.18: Intervalles de températures et de perte de masses pour chaque phase de la pyrolyse des CAB et des CAI pour une vitesse de chauffe de 5°C/min

Biomasse	Etape de pyrolyse active			Etape de pyrolyse passive		
	Intervalle	T du pic1	Perte de masse correspondante (%)	Intervalle	T du pic2	Masse résiduelle à 800°C (%)
<b>CAB</b>	123°C à 350°C	309°C	43%	>350°C	pas de pic	22,35
<b>CAI</b>	124°C à 350°C	308°C	41%	>350°C	pas de pic	26,26

- ✓ Une deuxième chute de masse beaucoup plus importante est détectée, caractérisant une vitesse maximale de perte en masse de 43% pour la CAB et de 41 % pour CAI. Ce comportement est dû à la décomposition d'hémicellulose et de cellulose qui s'étend entre [123°C à 350°C] pour la CAB et entre [124°C à 350°C] pour la CAI. La valeur maximale de vitesse de perte de masse a été obtenue à 309°C pour la CAB et à 308°C pour la CAI. Cette zone est la zone dite active (Kumar et al., 2008).
- ✓ Une troisième phase de perte de masse, avec une vitesse plus lente que la deuxième phase, correspond à la réaction de dégradation thermique de la lignine qui se décompose dans une large gamme de température et en absence d'un pic clair de perte de masse. Cette phase qui se déclenche au-dessus de 350°C pour la CAB et également la CAI jusqu'à une température de 800°C, est « la zone passive ». Órfão et Figueiredo (2001) ont dégagé des observations similaires pour la décomposition thermique de la lignine. Par contre, d'autres gammes de températures de dégradation thermique de la lignine plus larges ont été signalés par Attala et al. (2001) : [250-550°C] et par Yang et al.(2007) : [160°-900°C]. Ces auteurs ont souligné également que la lignine est le principal composé responsable de la production du char.
- ✓ La CAB et la CAI ont montré un comportement de perte de masse globalement similaire, sauf que les masses résiduelles à 800 °C de la CAI sont un peu plus élevées que celles de la CAB. Ce résultat pourrait être dû à la structure des composés organiques contenues dans les margines qui ont été retenus par la biomasse étudiée. Ces composés seraient riches en lignine (51%) qui manifestent généralement une grande résistance au craquage thermique (Miranda et al., 2008; Orfão et al., 1999).

Je me suis également intéressée à l'étude de l'effet de l'imprégnation par les margines sur la dégradation thermique de la biomasse tels que des coques d'amandes brutes (CAB) et imprégnées (CAI) et des grignons d'olives brutes (GOB) et imprégnées (GOI) par de la margine. Dans cette section, je synthétise, interprète et compare quelques principaux résultats obtenus (tableau 3.19) :

- ✓ Les courbes DTG (figure III.4) de la CAB et de la CAI présentent un décalage notable des intervalles de températures de dégradation des matières lignocellulosique.

- ✓ La perte de masse finale de la CAB (79%) est plus importante que celle de la CAI (67%), pour une vitesse de chauffe de 20 °C/min.
- ✓ Une première chute de masse au cours de laquelle l'humidité résiduelle est évacuée s'est produite, à titre d'exemples pour une vitesse de chauffe de 20 °C/min :
  - Pour la CAB : entre 32°C et 131°C,
  - Pour la CAI : entre 41°C et 126°C,
- ✓ Les courbes DTG (Figure III.4) illustrent la présence de deux pics distincts correspondants à la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose. Ces deux pics se produisent sur l'intervalle de température suivant :
  - Pour la CAB : entre [130°C-380°C]
  - Pour la CAI : entre [124°C-360°C]
- ✓ Le premier pic est relatif à la dégradation thermique de l'hémicellulose, qui est un composant de fraction relativement légère. Il se décompose dans une région à basses températures :
  - pour la CAB : entre 135°C et 300°C
  - pour la CAI : entre 132°C à 287°C
- ✓ Ces deux pics sont centrés :
  - pour la CAB : à 288°C (correspondant à une perte de masse de 25%)
  - pour la CAI : à 270°C (correspondant à une perte de masse de 18%)
- ✓ Le deuxième pic correspond à la dégradation thermique de la cellulose qui se décompose à température plus élevée que l'hémicellulose :
  - pour la CAB : de 296 à 380°C
  - pour la CAI : de 291 à 360 °C
- ✓ La température maximale de dégradation est :
  - pour la CAB : à 333 °C (correspondant à une perte de masse 17%)
  - pour la CAI : à 322°C (pour une perte de masse de 17%)
- ✓ La cinétique de dégradation de la lignine est plus lente que celle de l'hémicellulose et de la cellulose. Elle se décompose jusqu'à une température d'environ 700 °C. Selon la biomasse, la dégradation thermique commence à des températures supérieures :
  - pour la CAB : à 380°C
  - pour la CAI : à 360°C
- ✓ L'imprégnation des coques d'amandes par les margines n'a pas induit seulement à des pertes de masse presque totales mais aussi à accélérer la cinétique de dégradation thermiques de la biomasse. Ceci est probablement dû aux minéraux présents dans la margine tels que le potassium, le phosphore, le magnésium et le calcium. Ces composés

jouent le rôle de catalyseurs lors de la dégradation thermique de la biomasse. Ce résultat est en accord avec celui de Haddad et al. (2017) lors de son étude portant sur la décomposition thermique de la sciure de bois de cyprès imprégnée par du potassium et du sodium.

Tableau 3.19: Domaines de dégradation thermiques des CAB et CAI pour une vitesse de chauffe de 20 °C/min (pic1: hemicellulose; pic2: cellulose; pic3: lignine)

Biomasse	Etape de pyrolyse active					Etape de pyrolyse passive		
	Intervalle	T pic1 (°C)	Perte de masse relative(%)	Tpic2 (°C)	Perte de masse relative(%)	intervalle	T pic3 (°C)	Masse résiduelle à 700°C (%)
<b>CAB</b>	130°C à 380°C	288°C	25%	333 °C	17,04%	>380°C	pas de pic	20,64
<b>CAI</b>	124°C à 360°C	270°C	18%	322°C	16,8 %)	>360°C	pas de pic	32,83

Je me suis intéressée à l'étude de l'effet d'un déchet liquide (la margine) sur la dégradation thermique des grignons d'olives. Quelques principaux résultats sont (Figures 3.38-3.3.40) :

- ✓ Les évolutions des vitesses de pertes de masses de GOB et de GOI (dTG) ont quasiment le même profil.
- ✓ Les taux de conversion sont de l'ordre de 63.1% et 63.5% pour les grignons d'olives imprégnés et brutes respectivement, pour une vitesse de chauffe de 5°C/min.
- ✓ Pour les GOB, la phase active commence à 195°C jusqu'à 340 °C, caractérisée par deux pics : un petit pic à 222°C puis un deuxième à 310°C correspondant à une perte de masse 28.2% (tableau 3.20).
- ✓ Pour les GOI, la phase active commence à 194 jusqu'à 350 °C, caractérisée par un léger pic à 217°C et un deuxième à 317°C correspondant à une perte de masse 29,2%.
- ✓ La dégradation thermique de lignine est lente. Elle débute à des températures supérieures à 350°C.

Tableau 3.20: Domaines de dégradation thermique des grignons d'olives brutes et imprégnées pour une vitesse de chauffe de 5°C/min

Biomasse	Etape de pyrolyse active					Etape de pyrolyse passive		
	Intervalle	T pic1 (°C)	Perte de masse relative (%)	Tpic2 (°C)	Perte de masse relative (%)	Intervalle	T pic3	Masse résiduelle à 700°C (%)
GOB	195 à 340°C	222°C	**	310°C	28,2%	>350°C	Pas clair	36,9%
GOI	194 à 350 °C	217°C	**	317°C	29,2%	>350°C	Pas clair	36,5%

- ✓ Sous l'effet de la présence de minéraux dans les grignons d'olives issus de la phase d'imprégnation par les margines, une accélération de la vitesse de dégradation a été notée (Tableau 3.21).

Tableau 3.21: Domaines de dégradation thermiques des GOB et GOI pour une vitesse de chauffe de 20 °C/min (pic1 : hémicellulose ; pic2 : cellulose ; pic3 : lignine)

Biomasse	Etape de pyrolyse active					Etape de pyrolyse passive		
	Intervalle	T pic1 (°C)	Perte de masse relative (%)	Tpic2 (°C)	Perte de masse relative (%)	intervalle	T pic3	Masse résiduelle à 700°C (%)
<b>GOB</b>	194 à 360 °C	268	11%	318	12,3%	>360	Pas clair	41,4%
<b>GOI</b>	138°C à 366°C	256	15%	329	27,6%	>360	Pas clair	32,2%

En comparant les résultats de la dégradation thermique des grignons d'olives bruts et imprégnés par les margines à ceux des coques d'amandes bruts et imprégnés par les margines pour un gradient de chauffe de 20°C, j'ai constaté que :

- ✓ Les coques d'amandes brutes sont facilement dégradées comparés aux grignons d'olives bruts. En effet, le taux de conversion des CAB est de 20,64% alors que celui des GOB est de 41,4%.
- ✓ Les vitesses de dégradation (dTG) des CAB sont plus élevées que celles des GOB. Ceci est dû à la composition intrinsèque des GOB qui contiennent plus de lignine que les CAB.
- ✓ L'imprégnation par des margines induit une accélération et une augmentation de vitesses de dégradation, que ce soit pour les CA ou bien les GO. Ceci est dus aux minéraux fixés sur ces biomasses lors de la phase d'imprégnation.
- ✓ Les profils de l'ATG et de la DTG sont similaires à ceux décrit dans la littérature (Ounas et al., 2011 Guida et al., 2016).

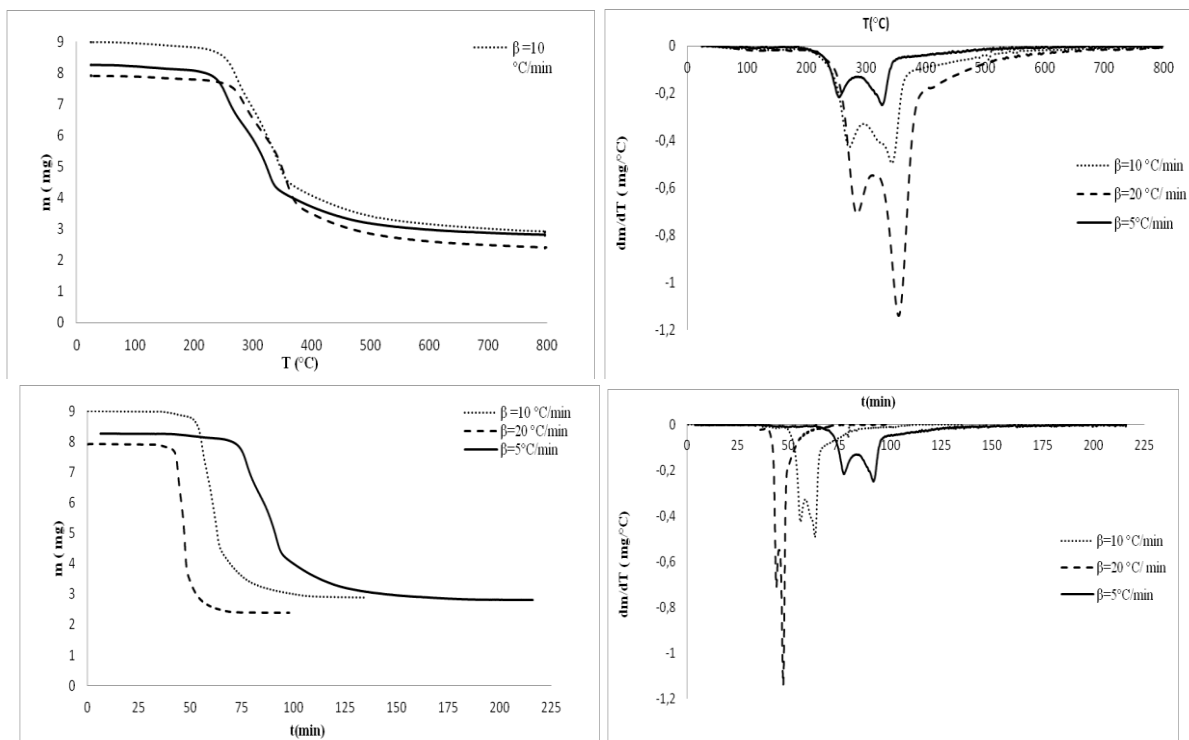


Figure 3. 38 : Evolutions de la perte de masse (ATG) et sa dérivée (DTG) à différentes vitesses de chauffe (5, 10 et 20 ° C / min) des GOB en fonction de : a) la température, b) du temps

Tableau 3.22.: Les températures des pics de dégradation thermique des GOB à  $N_2 = 60$  ml/min et à différentes vitesses de chauffe

Vitesse de chauffe (°C/min)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>11</sub> (°C)	T <sub>12</sub> (°C)	T <sub>13</sub> (°C)	$\Delta t$ (min)	Résidu Carboné à 800°C (%)	
5	225	252	325	685	90	34	
10	250	275	350	735	49	32	
20	252	285	352	748	25	30	
(Guida et al., 2016)	5	221	273	333	750	-	-
	10	250	279	338	660	-	-
	20	250	291	350	600	-	-

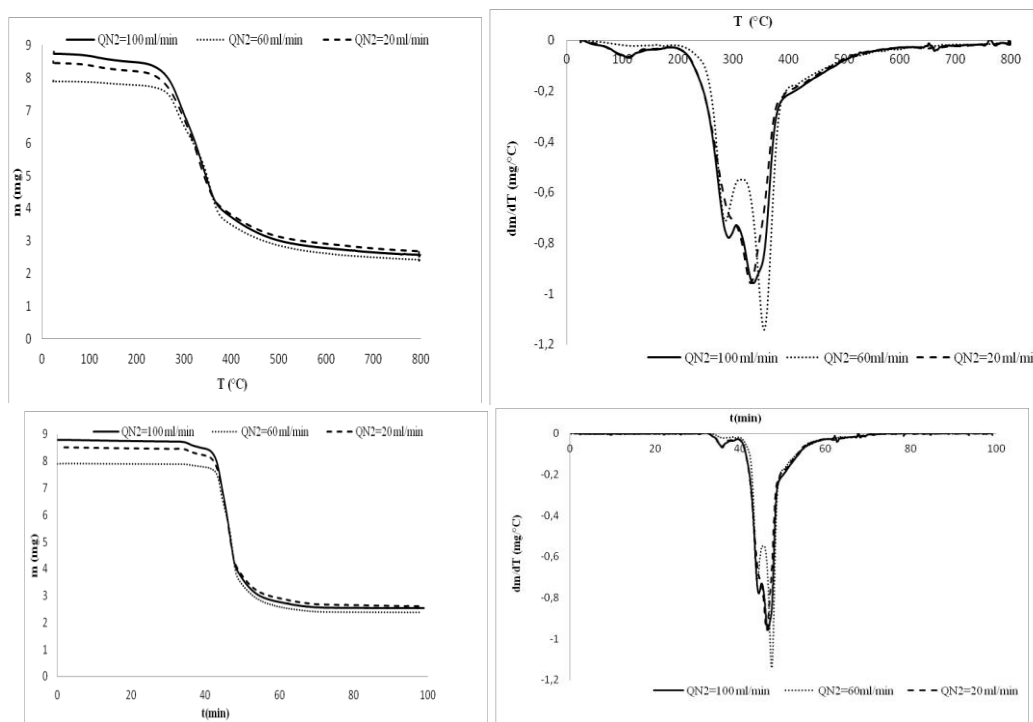


Figure 3. 39 : Evolutions de la perte de masse (ATG) et sa dérivée (DTG) à différents débits d'azote N<sub>2</sub> (20, 60,100 ml / min) des GOB à β=20 °C/min en fonction de : a) la température, b) du temps

Tableau 3.23: Les températures des pics de dégradation thermique des GOB à β=20 °C/min pour différents débits de N<sub>2</sub>

Débit d'azote (ml/min)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>11</sub> (°C)	T <sub>12</sub> (°C)	T <sub>13</sub> (°C)	Δt (min)
20	220	-	325	720	24
60	252	285	352	748	25
100	225	295	330	700	22

- ✓ Le comportement des GOI est similaire à celui des GOB. En effet, en absence ou en présence de la margine, la dé-volatilisation s'est produite entre 220°C et 350 °C. Cette étape caractérise l'élimination de la matière volatile et la formation de char (Chouchene et al., 2010 ; Chouchene 2010 ; Jeguirim et al., 2022). Dans cet intervalle de la température, les deux processus de décomposition sont distingués. Elles correspondent à la dégradation de l'hémicellulose et la cellulose, respectivement.
- ✓ Les températures caractéristiques de la pyrolyse des GOB et des GOI sont très proches (tableau 3.22). Le résidu carboné produit à la fin de la pyrolyse des GOI (29.8%) est légèrement supérieur à celui-ci produit à la fin de la pyrolyse des GOB (28.5%).
- ✓ Le débit d'azote n'a pas un effet significatif sur les différentes températures caractéristiques et même sur la durée de la pyrolyse à l'exception de celle pour N<sub>2</sub> de 20ml/min, caractérisé par la présence d'un seul pic caractéristique (tableau 3.23).

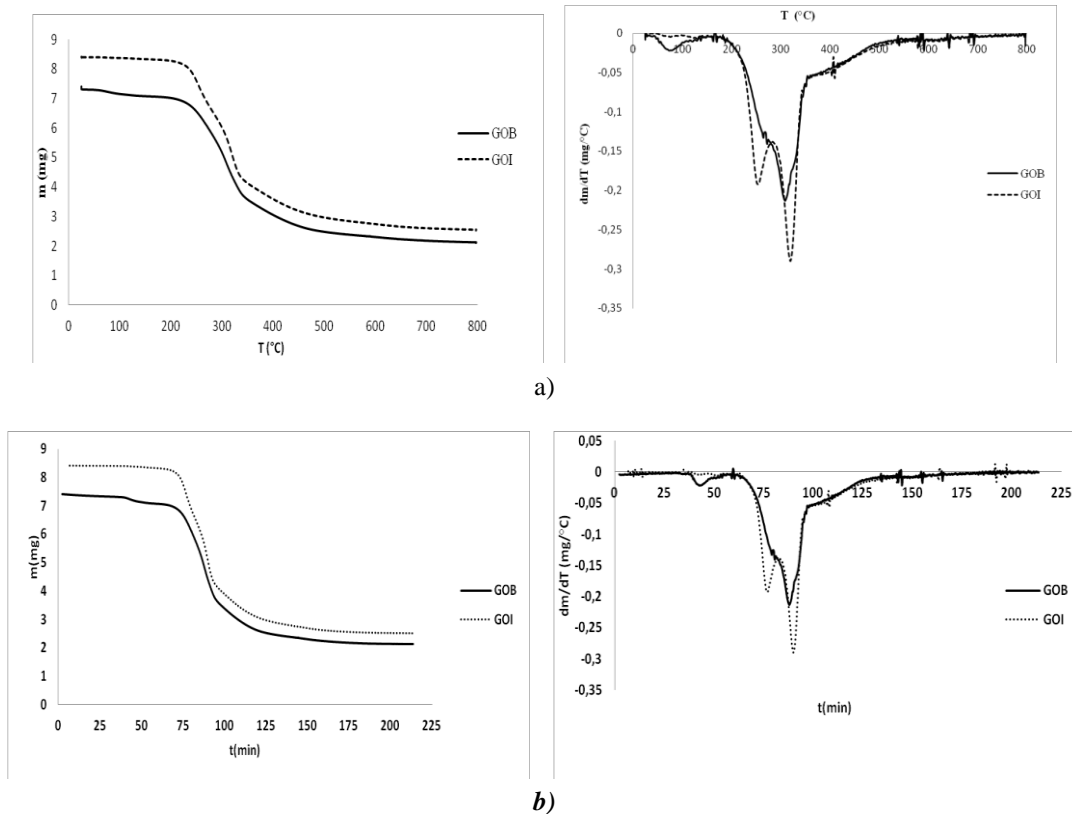


Figure 3. 40 : Evolutions de la dégradation thermique des GOB et des GOI (TG) et de leurs dérivées (dTG) à  $\beta=5\text{ °C/min}$  et à  $Q_{N_2}=40\text{ml/min}$  : a) en fonction de la température, b) en fonction du temps

Tableau 3.24: Les températures caractéristiques de la dégradation thermique des GOB et des GOI pour  $\beta=5\text{°C/min}$  et  $Q_{N_2}=40\text{ml/min}$

$\beta=5\text{ °C/min}$ $Q_{N_2}=40\text{ ml/min}$		$T_{10}\text{(°C)}$	$T_{11}\text{(°C)}$	$T_{12}\text{(°C)}$	$T_{13}\text{(°C)}$	$\Delta t$ (min)	Résidu Carboné à $800\text{°C}$ (%)
	GOB	222	-	305	640	83	28,5
GOI	220	265	325	660	89	29,8	
$\beta=5\text{ °C/min}$ $Q_{N_2}=216.66\text{ ml/min}$ (Chouchene et al., 2012)	GOB	225	237,5	306	475	-	24
	GOI	200	273	-	437,5	-	30

J'ai également étudié l'effet de la présence d'un additif à base de déchets sur la dégradation thermique de la biomasse. A titre d'exemple, je présente et synthétise dans cette section quelques résultats de l'effet de la présence des coquilles des huitres (CH) sur la dégradation thermique des grignons d'olives (Figure 3.41, tableau 3.25) :

- ✓ Le CH peut jouer le rôle d'un catalyseur (CH). En effet, la dégradation thermique des GOB pour une vitesse de chauffe  $\beta=5\text{ °C/min}$  et  $Q_{N_2}=40\text{ml/min}$  par exemple commence après  $\Delta t=1\text{h}11\text{min}$  de chauffe à une température  $T_{10}=222\text{°C}$ . <sup>2</sup>Alors qu'en présence de CH, la dégradation thermique des GOB commence après  $\Delta t=1\text{h}7\text{min}$  de chauffe à une température  $T_{10}=215\text{°C}$ .
- ✓ La dégradation thermique de l'hémicellulose et de la cellulose se produit entre  $225\text{°C}$  et  $350\text{°C}$  pour les GOB sans CH et entre  $215\text{°C}$  et  $343\text{°C}$  pour les GOB avec CH.



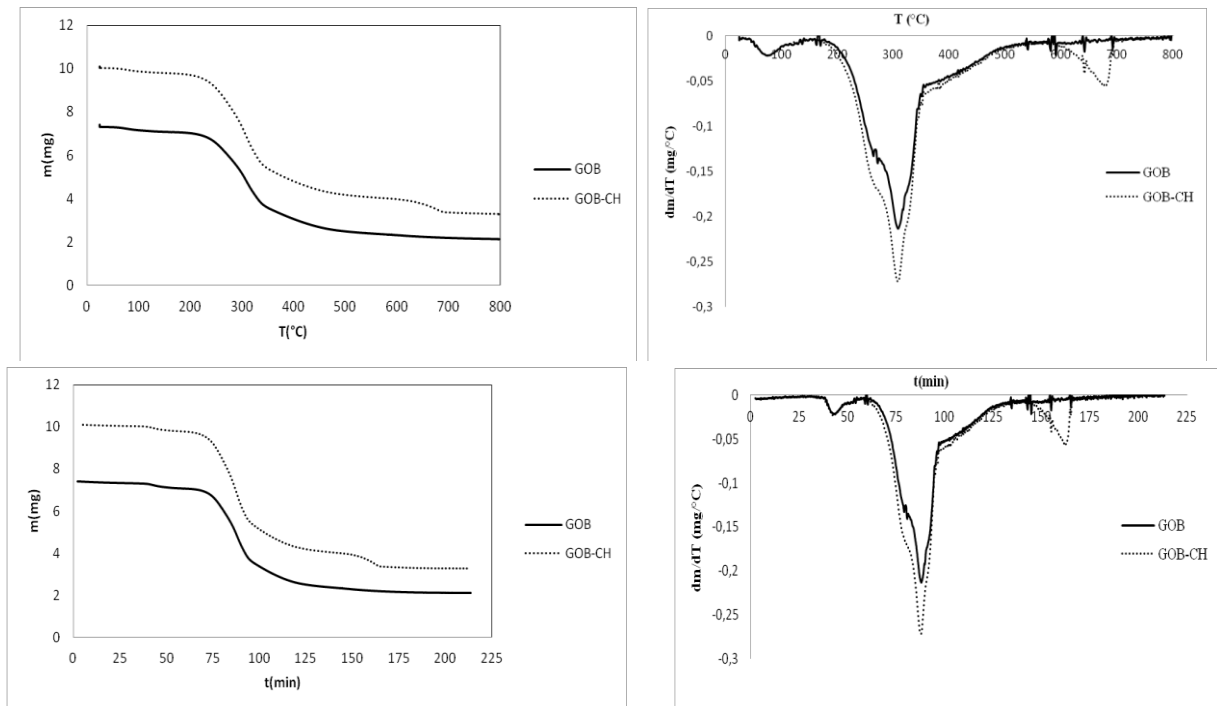


Figure 3. 41 : Evolution de la dégradation thermique de GOB et de la dérivée (DTG) en présence des coquilles des huitres CH à  $\beta=5$  °C/min et  $Q_{N_2}=40$ ml/min en fonction : a) de la température, b) du temps

Tableau 3.25: Les températures caractéristiques de la dégradation thermique des CAB et des CAI pour  $\beta=5$ °C/min et  $Q_{N_2}=40$ ml/min sans et avec des coquilles des huitres CH

Déchet/Température	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>11</sub> (°C)	T <sub>12</sub> (°C)	T <sub>13</sub> (°C)	$\Delta t$ (min)
<b>GOB sans CH</b>	222	-	305	640	83
<b>GOB avec CH</b>	215	-	305	680	100

Concernant les mélanges biomasses/déchets plastiques, je présente dans cette section les principaux résultats de séries d'analyses ATG du diesel, de l'huile issus de la pyrolyse de PEHD à haute pression (2 bars), de la bio-huile produite à partir de la pyrolyse du mélange 50%GO/50%PEHD et des mélanges M1 et M2, sachant que M1 correspond à un mélange de 75% Diesel/25% Huile de pyrolyse du PEHD et que M2 correspond à un mélange de 75% Diesel/25% huile pyrolytique du mélange 50%GO/50%PEHD. Ces séries d'analyses ont été réalisées dans le cadre de la thèse en cotutelle IMT Atlantique-Université de Béni MELLAL (Maroc) de Monsieur Hicham DAHMAN, financée dans le cadre d'un PHC MAGHREB.

Les principaux résultats sont (Figure 3.42) :

- ✓ Le diesel : La plage de dégradation thermique est comprise entre 64 °C à 225 °C. Le pic de dégradation est à 160 °C. À titre d'exemple, à une vitesse de chauffe de 5 °C/min, le taux de conversion est d'environ 98 %.
- ✓ L'huile pyrolytique du PEHD : La plage de dégradation thermique est comprise entre 35 à 236°C. Le pic de dégradation est à 110°C. À 5°C/min, le taux de conversion est d'environ 93%.

- ✓ L'huile pyrolytique du mélange GO/PEHD : Il existe trois régions de réactions distinctes. La première région de réaction se produit entre les températures de 25 et 60 °C, ce qui correspond principalement à la dégradation d'huile du GO, et la deuxième région de réactions se produit entre les températures de 74 et 275 °C, ce qui correspond principalement à la dégradation d'huile de PEHD. La troisième région se produit entre les températures de 390 et 500 °C. Le taux de conversion est d'environ 93,65 %.
- ✓ Mélange M1 : La plage de dégradation thermique est comprise entre 47,92 à 216,34°C. Le pic de dégradation maximale est à 156°C. À 5°C/min, le taux de conversion est d'environ 97,64%.
- ✓ Mélange M2 : La plage de dégradation thermique est comprise entre 52 à 218.84 °C. Le pic de dégradation maximale est à 156.59°C. À 5°C/min, le taux de conversion est d'environ 95,92%.
- ✓ Les évolutions de la perte en masse (ATG) et de sa dérivées (dTG) en fonction de la température des mélanges M1 et M2 sont similaires à celle du diesel.
- ✓ Ces résultats obtenus pour le Diesel sont similaires à ceux trouvés par (Kok and Topa 2016).

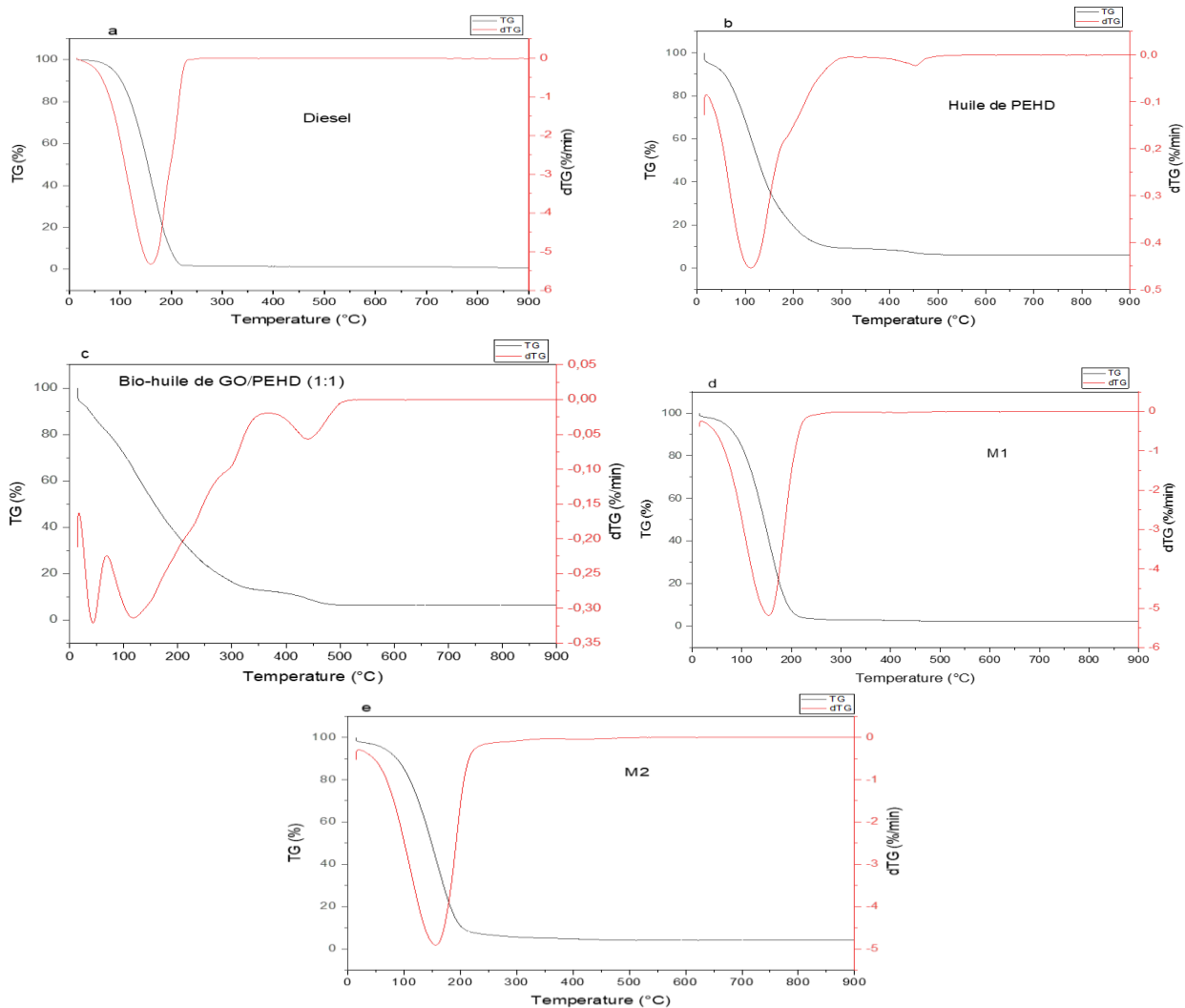


Figure 3. 42 : Evolutions de la perte de masse (ATG) et sa dérivée (DTG) en fonction de la température à 5°C/min et à N<sub>2</sub> de 20 ml/min : a) diesel, b) PEHD, c) GO/PEHD, d) M1 et e) M2.

## 6- Description des installations de production de carburants/biogaz/biochars

J'ai contribué à la conception, la mise en place et l'utilisation de quelques installations de valorisation de déchet parmi lesquelles :

### 6.1. Description du premier dispositif de pyrolyse

L'installation est constituée principalement d'un réacteur a pour dimensions : 17 cm de diamètre et 17 cm de hauteur cylindrique (Figure 3.43). De la laine de verre a été utilisée pour l'isolation thermique du réacteur. Le réacteur est purgé à l'aide d'un débit d'azote pour assurer un système inerte (conditions de pyrolyse). Ceci a été vérifié par analyse de chromatographie sur micro-gaz. Les gaz volatils produits sortent du réacteur vers le condenseur à contre-courant. Les gaz condensables sont récupérés dans un flacon tri-col équipé d'un thermomètre et d'une sortie pour les gaz non condensables. Les produits gazeux ont été analysés par micro-GC au cours des séries d'expériences. Des échantillons de gaz sont prélevés toutes les 5 à 10 minutes et à chaque phénomène observé (première goutte du liquide, changement de la couleur du liquide...). Un chauffage électrique externe (5) a été utilisé pour le chauffage. La température a été contrôlée à l'aide de trois thermocouples :  $T_0$ , température de la paroi externe du réacteur ;  $T_1$ , température au fond du réacteur (température des solides) et  $T_2$  à la mi-hauteur du réacteur (température des gaz). La température maximale de pyrolyse est choisie en se basant sur les résultats des analyses thermogravimétriques TG. Le dispositif d'acquisition (4) enregistre l'évolution temporelle des températures ( $T_0$ ,  $T_1$  et  $T_2$ ) et de la pression des gaz. Ceci permet de contrôler les profils instantanément tout au long des expériences. Le liquide collecté dans le ballon de récupération (12) est caractérisé par sa viscosité, sa densité, sa valeur calorifique supérieure (PCS) et par GCMS...

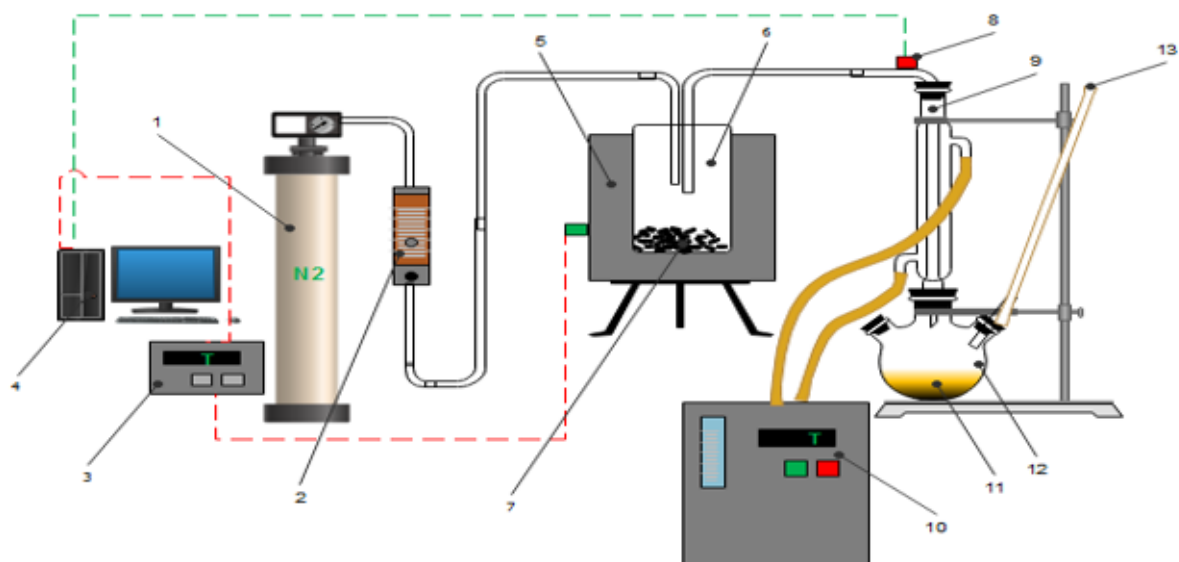


Figure 3. 43 : Schéma descriptif de l'installation de pyrolyse (PR).

### 6.2. Description du deuxième dispositif de pyrolyse

La deuxième installation (Figure 3.44) est principalement composée d'un réacteur dont le volume est de 5 litres. Afin de purger le réacteur, un flux d'azote y est injecté. Le système, entouré d'un isolant thermique (7), est chauffé à l'aide d'une résistance électrique (4) de puissance maximale 5 KW. La puissance de chauffage est contrôlée à l'aide d'un système de

régulation PID. Une résistance électrique supplémentaire (4) enrobe la colonne du catalyseur pour contrôler la température du catalyseur. Les températures du réacteur et de la colonne, mesurées par des thermocouples de type N, sont enregistrées à l'aide d'un ordinateur par l'intermédiaire d'une unité d'acquisition. A l'aide d'un collecteur (6), les vapeurs pyrolytiques sont dirigées vers un condenseur à eau (9) où la température de l'eau est contrôlée à l'aide d'un groupe frigorifique.

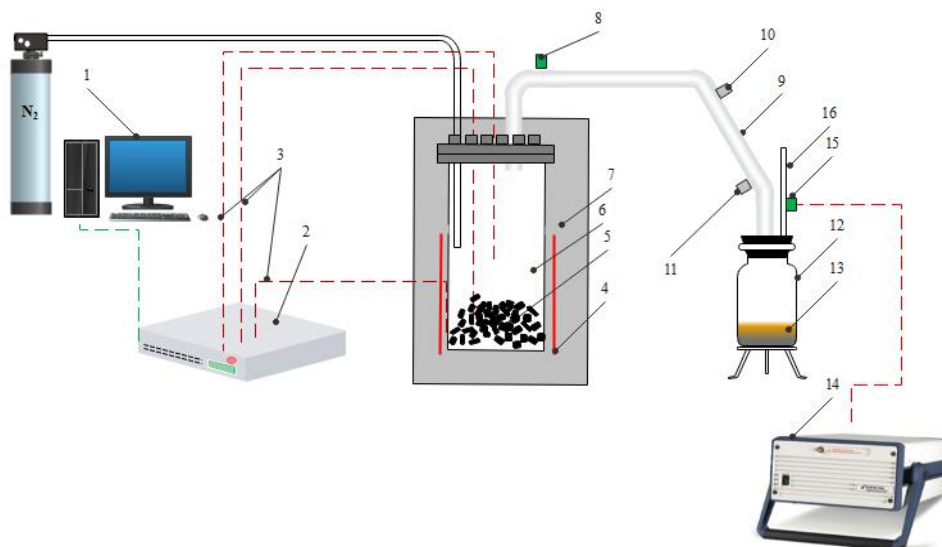


Figure 3. 44 : Schéma descriptif de l'installation de pyrolyse de l'EMN Nantes (GR).

Je me suis également intéressée à la pyrolyse sous pression. Le dispositif expérimental (Figure 3.45) permet de réaliser des expériences de pyrolyse sous pression allant 1 bar à 10 bars. Des séries d'expériences de pyrolyse de biomasse (grignons d'olives) et de déchets thermoplastiques (PEHD) et leurs mélanges ont été réalisées sous une pression de 2 bars et de 10 bars. Le dispositif expérimental (Figure 4) est composé d'un autoclave simple, en acier inoxydable, d'un volume de 280 ml, d'un four tubulaire permettant de chauffer l'autoclave, d'un système de contrôle de pression, d'un système de sécurité (pastille d'éclatement en acier) et d'un système de régulation permettant de contrôler la température. Il est muni d'un thermocouple chromel-alumel, qui permet d'assurer une vitesse de montée de température régulière.

Ce dispositif a permis d'étudier l'effet de la température maximale de pyrolyse sous pression des GO, du PEHD et de leur mélange et l'effet du temps de résidence sur le procédé et sur les produits de pyrolyse sous pression (liquides et solides). En effet, deux séries d'expériences de pyrolyse sous pression ont été réalisées :

- ✓ Série d'expériences de pyrolyse sous pression à un temps de résidence de 30 minutes et à différentes températures maximales de pyrolyse, à savoir 350, 400, 450, 500, 550 et 600°C.
- ✓ Série d'expériences de pyrolyse sous pression à la température optimale de chaque échantillon (GO, PEHD et leur mélange (1:1)), à différents temps de résidence, à savoir 30, 45, 60 et 120 minutes.

Le réacteur a été refroidi à environ 0°C à l'aide d'un bain de glace, après chaque expérience de pyrolyse. Les produits gazeux ont d'abord été évacués, puis le contenu du réacteur a été filtré pour séparer les phases solide et liquide.



Figure 3. 45 : Dispositif expérimental de la pyrolyse sous pression.

## ***7- Etude de l'effet des paramètres opératoires sur les procédés de production des carburants***

### ***7.1. Étude de l'effet de la vitesse de chauffe sur les procédés de production des carburants / biogaz / chars***

Plusieurs facteurs impactent la quantité et la qualité des produits de pyrolyse (la température, la vitesse de chauffe, le type du réacteur, le temps de séjour et la taille des particules). La vitesse de chauffe est un paramètre clé pour la pyrolyse des déchets tels que la biomasse ou les pneus usés (PU).

Concernant la pyrolyse des pneus usés, des séries d'analyses préliminaires, d'expériences de pyrolyse des déchets de pneus usés et d'analyses de caractérisation des produits ont été réalisées dans le cadre de la thèse de madame Hiba REJEB. Ils ont permis d'optimiser la quantité et la qualité des carburants produits. En effet, dans le travail de thèse de madame REJEB portant sur la valorisation des pneus usés, des broyats de pneus usés puis des sciures de pneus usés ont été utilisées pour minimiser la teneur en Soufre de ce déchet afin de pouvoir le valoriser en carburant sans effet corrosif sur les moteurs.

- ✓ Les résultats des analyses thermogravimétriques ATG prouvent que l'augmentation de la vitesse de chauffe impacte les évolutions de la dégradation de la masse du déchet en fonction de la température et du temps.
- ✓ Les principaux résultats de pyrolyse ont montré qu'une augmentation de la vitesse de chauffe entraîne une augmentation du rendement du mélange pyrolytique gazeux de 13% à 20% et une diminution du rendement du liquide pyrolytique de 39% à 26% ; tandis que l'augmentation du débit d'azote entraîne une augmentation du rendement du liquide de 30% à 39%.
- ✓ La composition chimique d'un carburant, produit par pyrolyse des déchets de pneus usés, adéquat pour les moteurs de véhicules routiers est d'environ 87% de C, 11% de H, 1% de

O et 1% de S. La teneur en Soufre doit être basse car il conduit à la production de l'acide sulfurique pendant la combustion. Cet acide entraîne une corrosion sur les parois des cylindres du moteur.

Je détaille dans ce qui suit les principaux résultats de l'effet de la vitesse de chauffe sur la pyrolyse d'une des biomasses étudiées, à savoir des grignons d'olives :

- ✓ Les profils de la température du chars  $T_1$  et de la température du gaz pyrolytique  $T_2$  pendant la pyrolyse des grignons d'olives GO en fonction du temps de séjour sont illustrés (Figure 3.46)
- ✓ Pour une vitesse de chauffage de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , la condensation a lieu et la première goutte du liquide pyrolytique tombe à une température de pyrolyse de  $252^\circ\text{C}$ , après 45 minutes de chauffage. Elle devient très lente (une goutte chaque 38 secondes), après environ deux heures de chauffage. Les températures maximales de pyrolyse et du gaz pyrolytique atteintes à la fin de l'expérience sont respectivement  $553$  et  $360^\circ\text{C}$ .
- ✓ Pour une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , la condensation a lieu et la première goutte de liquide tombe à une température de pyrolyse de  $285^\circ\text{C}$ , après 23 minutes de chauffage. Elle devient lente (une goutte chaque 30 secondes) après environ 1h35 minutes de chauffage. Les températures maximales de pyrolyse et du gaz pyrolytique atteintes en fin d'expérience sont respectivement de  $554$  et  $371^\circ\text{C}$ .
- ✓ Pour une vitesse de chauffe de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , la condensation a lieu et la première goutte de liquide tombe à une température de pyrolyse de  $292^\circ\text{C}$ , après 17 minutes de chauffage. Les températures maximales de pyrolyse et du gaz pyrolytique atteintes, après 55 minutes (en fin de la pyrolyse) sont respectivement de  $585$  et de  $268^\circ\text{C}$ .
- ✓ En augmentant la vitesse de chauffage, la température à laquelle la condensation se déclenche et la température de pyrolyse maximale atteinte en fin de pyrolyse augmentent. Ce résultat est en accord avec celui de l'ATG. En effet, l'augmentation de la vitesse de chauffe déplace le processus de dégradation thermique vers une zone de températures plus élevée.

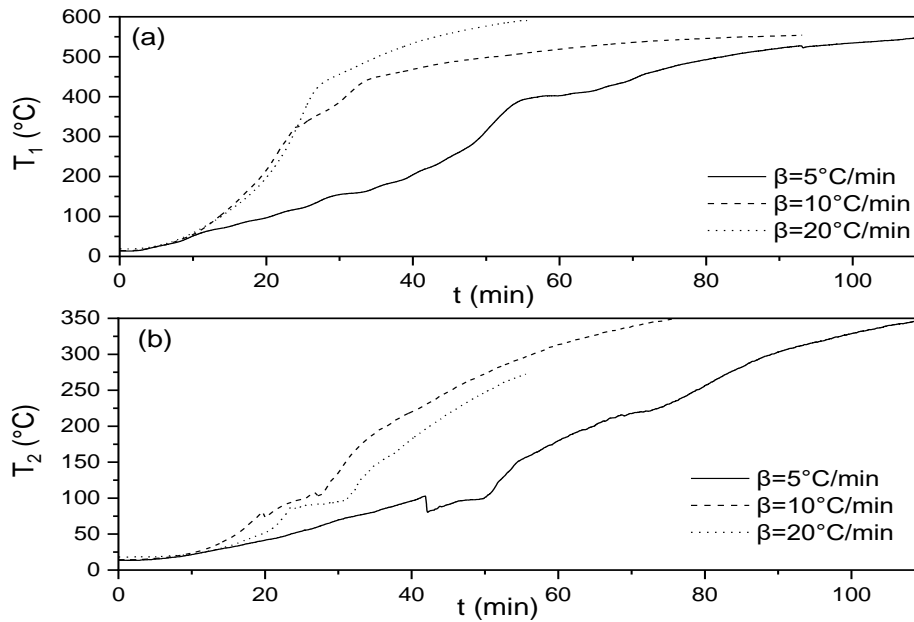


Figure 3. 46 : Evolution temporelle des températures  $T_1$  (a) et de  $T_2$  (b) pour différentes vitesses de chauffe

Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant la vitesse de chauffe de 5 à 20°C/min (figure 3.46, tableau 3.26) :

- ✓ le rendement en biochar diminue de 35,7 à 31,5 %. Ceci est en accord avec les résultats trouvés par l'analyse thermogravimétrique.
- ✓ le rendement en bio-huile augmente de 36,4 à 38,6 %. Le rendement élevé en liquide est dû aux réactions de craquage qui sont favorisées par un taux de chauffage plus élevé (Mohan, Pittman, and Philip 2017).
- ✓ le rendement en gaz pyrolytique augmente de 27,9 à 29,9 %.
- ✓ Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux étudiant l'effet de la vitesse de chauffage sur les rendements des produits de pyrolyse des biomasses tels que ceux trouvés par (C. Wu et al. 2014) pour la pyrolyse de la sciure de bois et ceux de (Demirbas 2004a) pour la pyrolyse de l'écorce de hêtre et ceux de (Nanda et al. 2014) pour la pyrolyse de différents types de biomasses (paille de blé, fléole des prés et bois de pine). En effet, C. Wu et al. (2014) ont trouvé que l'augmentation de la vitesse de chauffage de 5 à 20°C entraîne une diminution du rendement en chars de 25,45 à 21,21% et une augmentation du rendement en bio-huile de 53,94 à 58,18%. Demirbas (2004a) ont constaté que l'augmentation de la vitesse de chauffage de 5 à 20 °C entraîne une diminution du rendement en chars de 36,4 à 32,6 % et une augmentation du rendement en bio-huile de 29,6 à 30,4 %. Nanda et al., (2014) ont trouvé qu'une pyrolyse lente (2°C/min) produit de faibles rendements de bio-huile et une grande quantité de bio-chars, alors qu'une vitesse de chauffe élevée (450°C/min) produit une quantité importante de bio-huiles avec des faibles rendements en bio-chars.

Tableau 3.26: Rendements massiques des produits de pyrolyse des GO à 550°C à un débit de N<sub>2</sub> de 60 ml/min et différentes vitesses de chauffe

Rendements massiques (%)	Vitesse de la chauffe (°C/min)		
	5	10	20
<b>Char</b>	35,7	32,6	31,5
<b>Liquide</b>	36,4	39,5	38,6
<b>Gaz<sup>b</sup></b>	27,9	27,9	29,9

<sup>b</sup> : par différence

Les principaux résultats concernant les gaz pyrolytiques sont (Figures 3.47-3.49) :

- ✓ Les évolutions des fractions volumiques des principaux gaz issus de la pyrolyse des grignons d'olives, à savoir le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le monoxyde de carbone (CO), le dihydrogène (H<sub>2</sub>) et les hydrocarbures légers tels que le méthane (CH<sub>4</sub>), l'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), l'éthène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), le propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), en fonction du temps et de la température de pyrolyse T<sub>1</sub> pour trois vitesses de chauffe 5, 10 et 20°C/min ont été illustrés et comparés (figures (3.11), (3.12) et (3.13)).
- ✓ Pour les différentes vitesses de chauffe, tous les gaz suivent le même profil.
- ✓ Le CO<sub>2</sub> et le CO sont les premiers gaz pyrolytiques apparus. En effet, pour une température inférieure à 250 °C, un brouillard est observé à la fiole de récupération du liquide. Elle est principalement composée du CO<sub>2</sub> et du CO.
- ✓ À une vitesse de chauffe de 5°C/min, le CO<sub>2</sub> et le CO commencent à apparaître après environ 35 et 39 minutes de chauffe, à des températures d'environ 170 et 203 °C, respectivement. Les pourcentages volumiques du CO<sub>2</sub> et du CO augmentent jusqu'à une valeur maximale de 55% pour le CO<sub>2</sub> (après 48 minutes, à 280 °C) et de 28% pour le CO (après 50 minutes, à 314 °C), puis diminuent jusqu'à la fin de pyrolyse (figure (3.11)).
- ✓ À 10 °C/min, le CO<sub>2</sub> et le CO commencent à apparaître après 20 minutes de chauffe, à une température plus élevée de 220 °C. Ceci est en accord avec les résultats trouvés par (C. Wu et al. 2014). Les pourcentages volumiques maximums atteints sont du même ordre de grandeurs mais à des températures plus élevées. Par exemples, le CO<sub>2</sub> atteint un pourcentage volumique maximum de 52 % après 24 minutes de chauffe, à 324 °C ; le CO atteint- un pourcentage volumique maximum de 27 % après 25 minutes, à 336 °C.
- ✓ À 20 °C/min, le CO<sub>2</sub> et le CO commencent plus tôt, après 18 minutes de chauffe, à une température de 172 °C. Les pourcentages volumiques maximums sont atteints plus tôt par rapport à celles pour le cas d'une vitesse de chauffe de 5°C/min. En effet, le CO<sub>2</sub> atteint 55 % après 24 minutes à 313 °C ; le CO atteint 25 % après 24 minutes, à 313 °C.
- ✓ La quantité élevée du CO<sub>2</sub> libérée est probablement dû à la forte teneur en oxygène dans les grignons d'olives, environ 46 %. Ce résultat est en accord avec celui de Makkawi et al., (2019). La formation du CO<sub>2</sub> et du CO est principalement due à la décomposition et à la reformation des groupes carbonyle (C=O) et carboxyle (-COOH)



dans les composés de l'hémicellulose et de la cellulose (El-Hendawy 2006; S. Wu et al. 2020; Yang et al. 2007).

- ✓ Les pics correspondants aux dégagements maximums du CO<sub>2</sub> et du CO apparaissent à des températures proches, avec une différence de moins de 40 degrés de celle des pics correspondant à la dégradation maximale de l'hémicellulose (entre 275 et 299°C) et celle de la cellulose (entre 338 et 362°C) en se basant sur les résultats des analyses thermogravimétriques. Cette différence est probablement liée à la différence masse et de taille des échantillons, et aux dimensions et configurations des réacteurs et donc aux transferts de chaleur entre les particules.
- ✓ La production du méthane CH<sub>4</sub> et du dihydrogène H<sub>2</sub> commencent lorsque la production du CO<sub>2</sub> et du CO diminue, quel que soit la vitesse de chauffe.
- ✓ L'évolution de la production du CH<sub>4</sub> est proportionnelle à la température jusqu'à atteindre une valeur maximale, quel que soit la vitesse de chauffe. Cette valeur dépend de la vitesse de chauffe. Au-delà de cette valeur, elle devient inversement proportionnelle (figure (3.12)).
- ✓ À 5°C/min, le CH<sub>4</sub> et le H<sub>2</sub> commencent à se libérer après 46 minutes de chauffe, à 261°C. Ils atteignent un pourcentage volumique maximum respectivement de 24,2% à 482°C, après 1h17 minutes de chauffe ; et de 18,3% à 533°C, après 1h39.
- ✓ À 10°C/min, le CH<sub>4</sub> et le H<sub>2</sub> commencent à se libérer après 23 minutes de chauffe, à 285°C. Ils atteignent respectivement un pourcentage volumique maximum de 22,6% à 504°C, après 53 minutes de chauffe ; et de 20% à 533°C, après 1h08 minutes.
- ✓ À 20°C/min, le CH<sub>4</sub> et le H<sub>2</sub> commencent à se libérer après 24 minutes de chauffe, à 313°C. Ils atteignent un pourcentage volumique maximum respectivement de 23% à 497°C, après 35 minutes de chauffe ; et de 25% à 534°C après 40 minutes.
- ✓ La production du H<sub>2</sub> augmente significativement avec l'augmentation de la température jusqu'à la fin de la pyrolyse, quel que soit la vitesse de chauffe.
- ✓ Ces résultats sont en accord avec ceux de Yang et al., (2007). En effet, ils ont prouvé que la production du CH<sub>4</sub> et du H<sub>2</sub> augmente significativement avec l'augmentation de la température. Ceci est probablement dû au craquage des hydrocarbures à des températures plus élevées.
- ✓ Les gaz pyrolytiques C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> évoluent proportionnellement avec la température jusqu'à atteindre une valeur maximale chacun, puis diminuent. Ils sont libérés en quantités négligeables tout au long de la pyrolyse, comparant aux gaz pyrolytiques CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> et le H<sub>2</sub>.
- ✓ Le pourcentage volumique maximum atteint du C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est respectivement, à 5°C/min, de 5,35%, après 1h12min ; à 10°C/min, de 3,75% après 53 minutes et, à 20°C/min, de 4,2% après 34 minutes.

- ✓ Le total des pourcentages volumiques maximums des gaz pyrolytiques  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_3H_8$  respectivement à 5, 10 et  $20^\circ C/min$  est égal à 2,36 ; 2,24 et 1,72%.
- ✓ En augmentant la vitesse de chauffe, la température correspondant à la libération maximale des gaz pyrolytiques diminue. Ceci est probablement dû à l'augmentation des limites du transfert thermique (C. Wu et al. 2014). Ces résultats sont en accord avec les résultats des analyses thermogravimétriques.

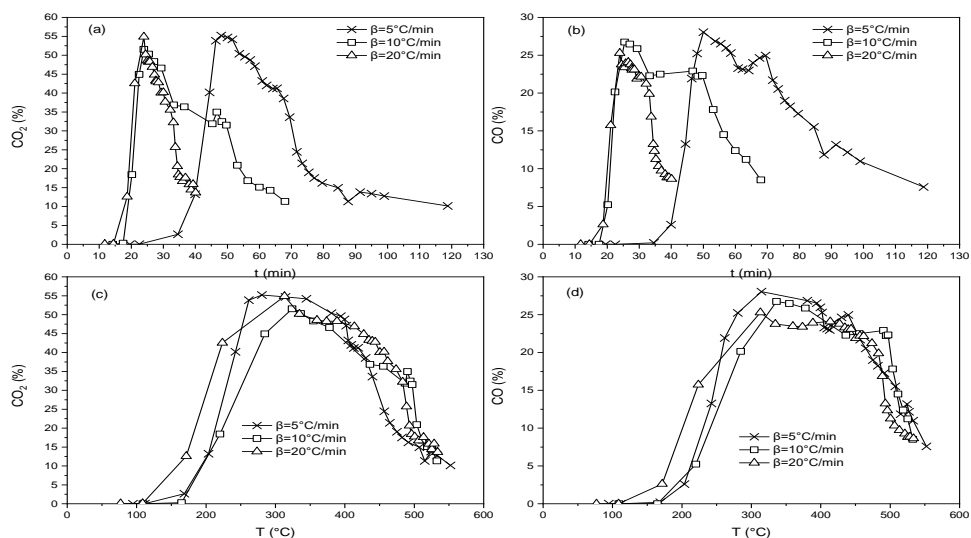


Figure 3. 47 : Évolutions des pourcentages volumiques du CO<sub>2</sub> et du CO pour différentes vitesses de chauffe : a) en fonction du temps, b) en fonction de la température

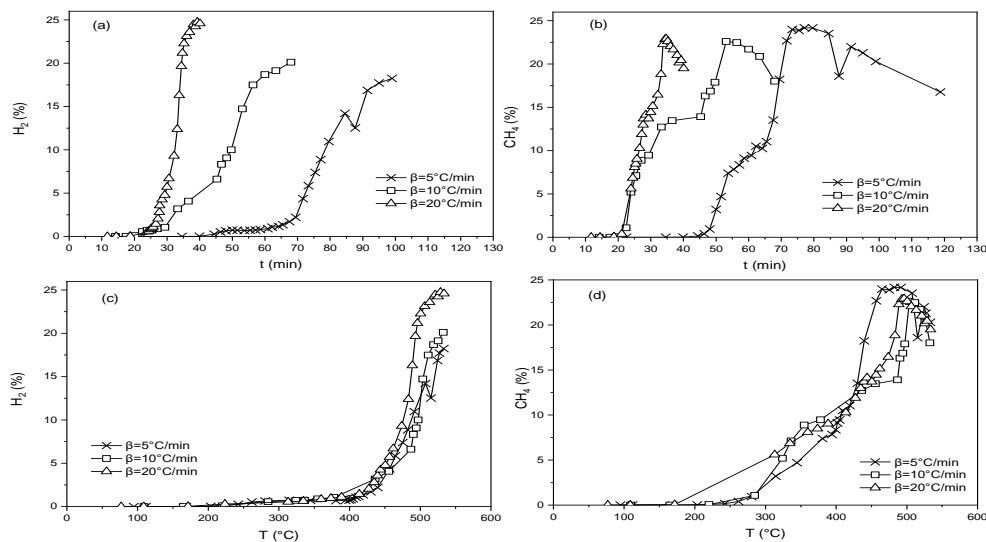


Figure 3. 48 : Évolutions des pourcentages volumiques du H<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> pour différentes vitesses de chauffe : a) en fonction du temps, b) en fonction de la température

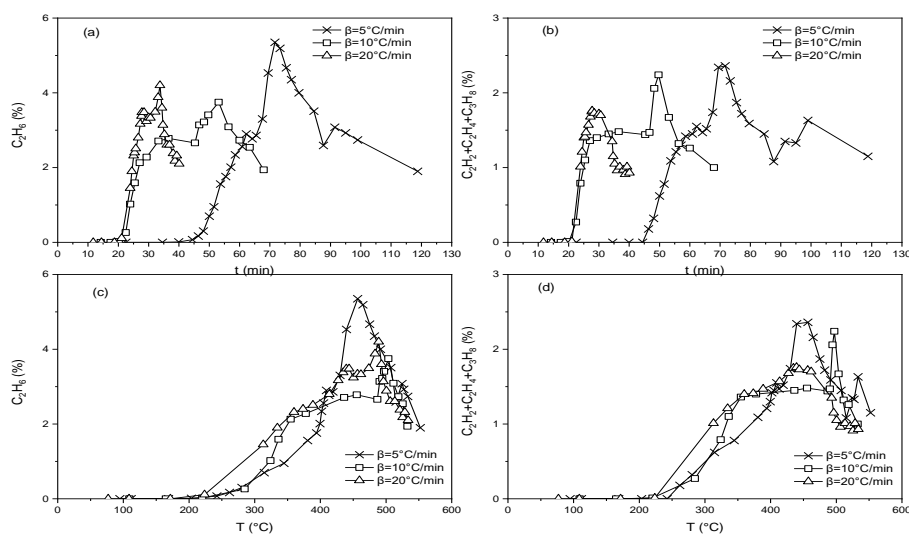


Figure 3. 49 : Évolutions des pourcentages volumiques du  $C_2H_6$  et des hydrocarbures mineurs pour différentes vitesses de chauffe : a) en fonction du temps, b) en fonction de la température

Les principaux résultats concernant les liquides pyrolytiques sont (tableau 3.27) :

- ✓ Les liquides issus de la pyrolyse des grignons d'olives sont généralement des liquides relativement marrons foncés à noirs, épais et parfois goudronneux, selon les paramètres fonctionnels et conceptuels.
- ✓ Ils sont composés de deux fractions : une phase aqueuse et une phase organique. Elles sont fréquemment séparées en utilisant le solvant trichlo-méthane comme solvant.
- ✓ Les bio-huiles issues de la pyrolyse de GO contiennent des quantités importantes de carbone (55,8-60,6 %), des quantités modérées d'hydrogène (6,5 - 7,7 %) et de l'oxygène (30,5 -36,6 %) avec de petites quantités d'azote (0,5 à 2,2 %) (tableau 3.6).
- ✓ La densité moyenne de ces bio-huiles est généralement égale à  $1049 \text{ kg/m}^3$ .
- ✓ Le pouvoir calorifique supérieur PCS varie de 22,5 à 26,6 MJ/kg.
- ✓ Ces caractéristiques sont similaires à ceux trouvées par (Fadhil and Kareem 2021; Jeguirim, Mejdj, Tamosiunas 2020). En effet, Jeguirim et al. (2020) ont trouvé que l'huile pyrolytique de grignons d'olive imprégnée avec de la margine contient généralement 60,5 % de carbone, 8,5 % d'hydrogène, 28,9% d'oxygène et 2,0% d'azote avec une densité et un PCS élevé respectivement de  $1024,5\text{kg/m}^3$  et  $26,0\text{MJ/kg}$ . Fadhil and Kareem (2021) ont montré que l'huile pyrolytique des noyaux d'olives contient généralement 65,69 % de carbone, 7,88 % d'hydrogène, 25,55 % d'oxygène et 0,88 % d'azote avec une densité et un PCS élevé respectivement de  $958,8 \text{ kg/m}^3$  et de  $28,95\text{MJ/kg}$ . La différence dans l'ordre de grandeurs des différentes valeurs est probablement due à la différence dans le type de matière première, son origine ou les paramètres fonctionnels et conceptuels de la pyrolyse.

- ✓ Les rapports atomiques (H/C, O/C, N/C) des bio-huiles ont été calculés afin de déterminer leurs formules empiriques. Les formules empiriques des huiles pyrolytiques produites respectivement à :
  - 5°C/min :  $\text{CH}_{1,6}\text{O}_{0,47}\text{N}_{0,03}$
  - 10°C/min :  $\text{CH}_{1,450}\text{O}_{0,49}\text{N}_{0,01}$
  - 20°C/min :  $\text{CH}_{1,52}\text{O}_{0,37}\text{N}_{0,02}$
- ✓ L'augmentation de la vitesse de chauffe de 5 à 20°C/min entraîne :
  - une augmentation du PCS de la bio-huile de 23,9 à 26,6 MJ/kg,
  - une augmentation des teneurs en carbone et en hydrogène,
  - une diminution des teneurs en oxygène et en azote,
  - Des résultats similaires ont été constatés par (Debdoubi et al. 2006; Nanda et al. 2014; Onay 2007b).

Tableau 3.27: Caractéristiques des huiles de pyrolyse des GO produits par pyrolyse à différentes vitesses de chauffe

Vitesse de la chauffe (°/min)	Analyse élémentaire (%massique)				H/C	O/C	N/C	PCS (MJ/kg)	Masse Volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Rendement en phase organique (%m)	Rendement En phase Aqueuse (%m)
	C	H	N	O <sup>b</sup>							
<b>5</b>	55,8	7,4	2,2	34,6	1,60	0,47	0,03	23,9	1041,0	10,7	25,7
<b>10</b>	56,4	6,5	0,5	36,6	1,40	0,49	0,01	22,5	1047,4	11,2	28,3
<b>20</b>	60,6	7,7	1,2	30,5	1,52	0,37	0,02	26,6	1059,2	9,6	29,0

<sup>b</sup>: par différence

Concernant l'effet de la vitesse de chauffe sur la dégradation thermique des noyaux de dattes, je synthétise et compare les principaux résultats, pour un débit d'azote de 100 ml/min, dans ce qui suit (Figure 3.50, tableau 3.28) :

- ✓ Les évolutions de la perte de masse (ATG) et sa vitesse (DTG) en fonction de la température et du temps suivent la forme typique de la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique (El may et al., 2011). Elles sont caractérisées par la présence de deux pics correspondant à la décomposition thermique de l'hémicellulose et de la cellule et un pic plus large correspondant à la décomposition thermique de la lignine.
- ✓ La vitesse de chauffage affecte la dégradation thermique des noyaux de dattes. Les températures et les horaires correspondant aux pics de dégradation ont été déterminés et comparés.
- ✓ Une augmentation de la vitesse de chauffe déplace les courbes DTG vers des températures plus élevées. Ceci est probablement dû à l'augmentation des limites du transfert thermique (Ahmad et al., 2017 ; Müsellim et al., 2018). Les profils DTG montrent que l'augmentation de la vitesse de chauffe entraîne une augmentation du taux maximum de perte de masse.

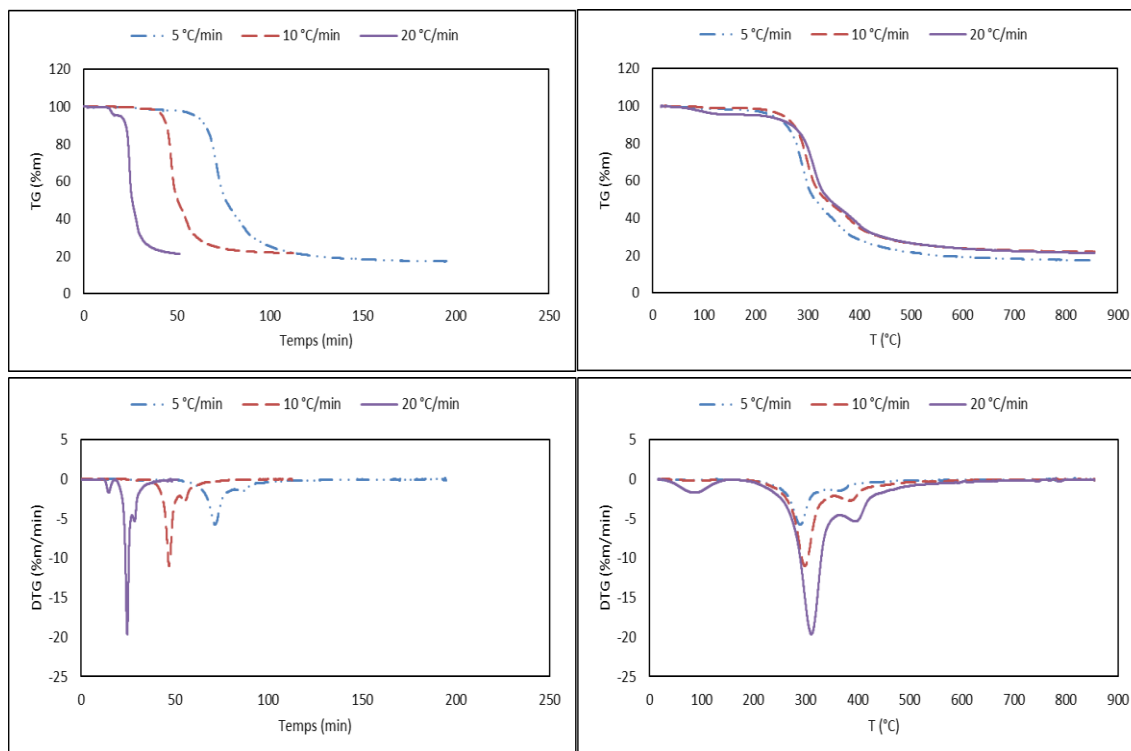


Figure 3. 50 : Courbes TG et dTG des noyaux de dattes pour différentes vitesses de chauffe

Tableau 3.28: Les pics caractéristiques de dégradation thermique des noyaux de dattes à différentes vitesses de chauffe

	5 °C/min	10 °C/min	20 °C/min
<b>T<sub>pic1</sub> (C°)</b>	289,5	298,9	311,1
<b>t<sub>pic1</sub> (min)</b>	71,53	47,08	24,67
<b>T<sub>pic2</sub> (°C)</b>	366	389,4	395,7
<b>t<sub>pic2</sub> (min)</b>	85,77	55,34	28,66

L'effet de la vitesse de chauffe sur la dégradation thermique des noyaux de dattes a été étudié. Les principaux résultats sont (Figure 3.51) :

- ✓ L'évolution des pourcentages volumétriques des gaz pyrolytiques produits, en fonction de la température et du temps, sont similaires (pour les vitesses de chauffe testés, à savoir 5 et 10 °C/min et un débit d'azote constant de 100 ml/min).
- ✓ Les CO<sub>2</sub> et CO sont toujours les premiers gaz à apparaître. L'augmentation de la vitesse de chauffe généralement décale les évolutions des pourcentages volumétriques de ces gaz vers des températures plus élevées : En augmentant la vitesse de chauffe, le temps de séjour de la biomasse à une température donnée diminue, réduisant ainsi sa dégradation (Pannase et al., 2020). Par conséquent, l'échantillon a besoin d'une température plus élevée pour atteindre la même conversion obtenue à des faibles vitesses de chauffe.

- ✓ À 5 °C/min :
  - la condensation commence à 254,7 °C, après environ 46 min de chauffe,
  - les pourcentages maximums atteints sont de 62,83% (à 307,8 °C) et 17,91% (à 336,2 °C) respectivement pour le CO<sub>2</sub> et le CO.
- ✓ À 10 °C/min :
  - la condensation commence à une température plus élevée de 313,4 °C, après environ 30 min de chauffe.
  - des pourcentages légèrement supérieurs sont atteints, mais à des températures plus élevées : 62,9% de CO<sub>2</sub> (à 331,6 °C) et 19,11% de CO (à 427 °C).

Ces résultats sont en accord avec ceux de Williams et al. (1996) qui ont étudié la pyrolyse lente du bois de pin.

- ✓ La quantité élevée du CO<sub>2</sub> dans le mélange gazeux est principalement due à la teneur élevée en oxygène dans les noyaux de dattes (environ 45,06 %, Makkawi et al., 2019). Les rejets maximaux des CO<sub>2</sub> et CO sont généralement liés aux pics de dégradation d'hémicellulose et cellulose.
- ✓ Les écarts entre les températures des pics de dégradation lors de l'ATG et lors de la pyrolyse sont généralement dû aux différences de masses et de tailles des échantillons des biomasses, aux dimensions des réacteurs et donc au transfert thermique entre les particules.

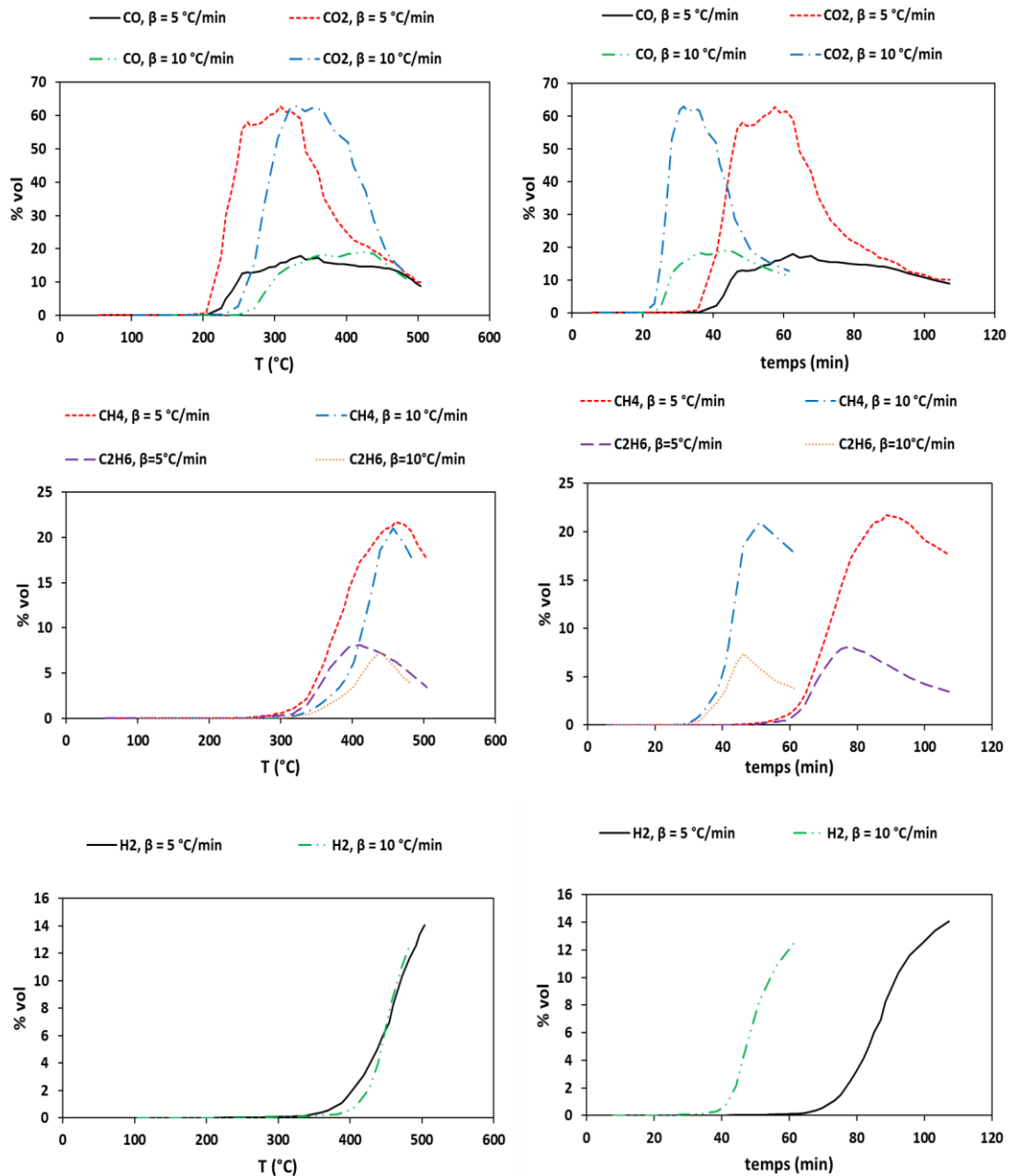


Figure 3. 51 : Evolutions des pourcentages volumétriques des principaux gaz issus de la pyrolyse des noyaux de dattes, à différentes vitesses de chauffe, en fonction de la température et du temps de résidence.

Concernant les gaz  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{H}_2$  :

- ✓ La libération de ces gaz débute entre 300 et 400 °C (figure 3.51). Plus particulièrement,  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  se libèrent à des températures et temps proches, tandis que  $\text{H}_2$  est toujours le dernier à se produire à des températures plus élevées. Son rendement augmente avec la température jusqu'à la fin de la pyrolyse (Yang et al., 2007).
- ✓ L'augmentation de la vitesse de chauffe entraîne un déplacement de toutes les évolutions des pourcentages volumiques des gaz pyrolytiques à des températures légèrement plus élevées.

- ✓ À 10 °C/min, les pourcentages volumiques maximaux de CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub>, sont respectivement égaux à 21,01 %, 7,34 % et 12,54 %,
- ✓ À 5 °C/min, ces taux sont légèrement plus élevés, ils sont respectivement égaux à 21,74 %, 8,13 % et 14,05 %.
- ✓ Ces constatations sont similaires à ceux de (Guo et al., 2014 ; Weldekidan et al., 2020).

Concernant l'effet de la vitesse de chauffe sur les rendements des produits de la pyrolyse des déchets palmiers dattiers et sur les caractéristiques des bio-huiles produites à partir de ces déchets, je présente dans cette section quelques principaux résultats (tableau 3.29) :

- ✓ Une diminution de la vitesse de chauffe de 10 °C/min à 5 °C/min entraîne une augmentation du rendement en liquide de 38,24 à 40,83% (tableau 3.29). Toutefois, les rendements en char et en gaz diminuent de 31,85 à 30,05% et légèrement de 29,91 à 29,12%, respectivement. La diminution de vitesse de chauffe augmente le temps de séjour de la biomasse dans le pyrolyseur, conduisant ainsi à sa dégradation thermique supplémentaire. Ceci induit une diminution de la production du biochar et une production plus conséquente du liquide pyrolytique. Ces résultats sont en accord avec ceux de Ben Hassen Trabelsi et al. (2014) et Pannase et al. (2020).
- ✓ Les bio-huiles produites contiennent principalement du carbone (>70%), de l'oxygène (16-18%), de l'hydrogène (9-10%), des traces d'azote (<2%) et de soufre (<0,06%) (tableau 3.29). Ces valeurs sont proches de celles rapportées par Fadhil et al. (2017).
- ✓ Une augmentation de la vitesse de chauffe (de 5 à 10 °C/min) entraîne une diminution des teneurs en carbone et en hydrogène et une augmentation de celles en oxygène et en azote. Par conséquent, le PCS de bio-huile diminue légèrement de 33,56 à 33,16 MJ/kg (Chang et al., 2018 ; Fadhil et al., 2017).

Tableau 3.29: Rendements et propriétés des bio-huiles produites pyrolyse des noyaux de dattes à N2 de 100 ml/min et à différentes vitesses de chauffe

$\beta$ (°C/min)	Rendements de pyrolyse			Propriétés de bio-huile							
	Liquide (%)	Char (%)	Gaz (%)	Analyse élémentaire (%)					PCS (MJ/kg)	Densité (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosité (mPa.s)
				C	H	N	O	S			
5	40,83	30,05	29,12	72,59	9,96	1,02	16,43	<LD	33,56	1,026	10,8
10	38,24	31,85	29,91	71,95	9,28	1,18	17,62	<LD	33,16	1,006	12



## ***7.2. Étude de l'effet du débit d'azote sur les procédés de production des carburants/biogaz/chars***

Le gaz de balayage sert à éliminer les produits gazeux de la zone chaude afin de réduire les réactions secondaires telles que le craquage thermique, la repolymérisation et la recondensation, et de favoriser la production de liquides (González et al. 2001 ; Guedes, Luna, and Torres 2018 ; Pütün, Uzun, and Pütün 2006). L'azote est le gaz de balayage le plus couramment utilisé en pyrolyse parce qu'il est un gaz inerte, bon marché et facilement accessible. Je synthétise et compare dans cette section les principaux résultats de l'effet du débit d'azote sur la pyrolyse des biomasses.

Concernant, la pyrolyse des grignons d'olives, à titre d'exemples, je commente ci-dessous les principaux résultats pour une vitesse de chauffe constante de 10°C/min, et trois différents débits d'azote respectivement 60,100 et 200ml/min (Figure 3.52) :

- ✓ Pour un débit d'azote de 60 ml/min (3,6 l/h) :
  - La condensation commence après 23 minutes de chauffe.
  - La première goutte apparaît à une température de 285°C. Cette température correspond à celle du pic maximum de dégradation de l'hémicellulose selon l'ATG.
  - La condensation devient lente Après environ 1h35 minutes : Une goutte chaque environ 30 secondes.
  - Les températures maximales de pyrolyse et des gaz pyrolytique atteintes en fin de pyrolyse sont respectivement de 554 et 371°C.
- ✓ Pour un débit d'azote de 100 ml/min (6l/h) :
  - La condensation se déclenche à une température de 240 °C.
  - La première goutte apparaît après 33 min de chauffe.
  - Une diminution immédiate de la température (de 240 à 185 °C) caractérise le début de la condensation. Ceci est dû aux réactions endothermiques qui consomment de la chaleur.
  - La condensation ralentit après 1h12min de chauffe.
  - Une goutte tombe chaque 22 s.
  - Les températures maximales de la pyrolyse et des gaz à la fin de la pyrolyse sont respectivement 552 et 296 °C.
- ✓ Pour un débit d'azote de 200ml/min (12l/h) :
  - La condensation commence après 29min de chauffe, à 247°C.
  - Les températures maximales de pyrolyse et des gaz, à la fin de la pyrolyse, après 1h09 min de chauffe, sont dans le même ordre que celles obtenues avec 100 ml/min, soit 552 °C et 305 °C respectivement.

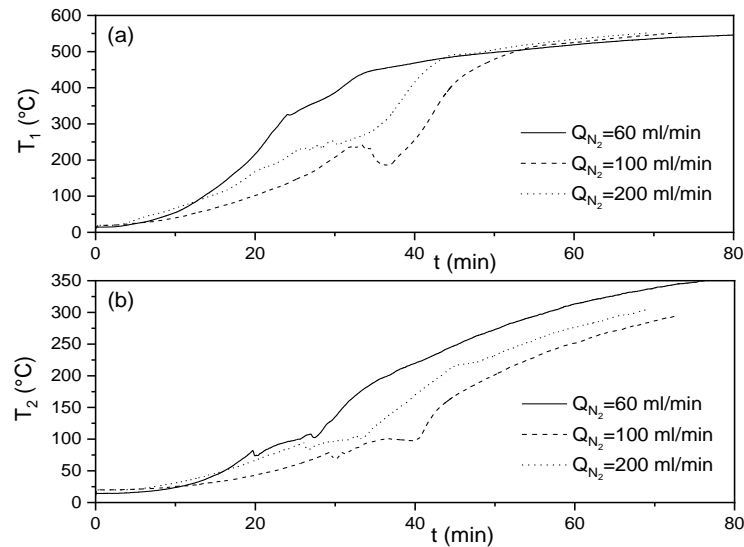


Figure 3.52 : Evolution temporelle de  $T_1$  (a) et de  $T_2$  (b) pour des différents débits d'azote

- ✓ En augmentant le débit d'azote de 60 à 100 ml/min, une légère amélioration du rendement en liquide pyrolytique (de 39,5 à 40,7%) se produit (tableau 3.30).
- ✓ Un débit d'azote élevé de 200ml/min (tableau 3.30) entraîne une légère baisse de la production du liquide pyrolytique. Un débit d'azote élevé réduit généralement le temps de résidence du mélange gazeux dans le réacteur et par conséquent dans le condenseur. Ainsi, la condensation incomplète du mélange gazeux entraîne un rendement de gaz plus favorable et moins favorable en liquide (Açikalın, Karaca, and Bolat 2021; Tuan et al. 2021). Un débit d'azote élevé favorise donc la formation des produits gazeux par rapport à la production de bio-huile qui diminue. Ceci justifie le rendement maximum du gaz (28.9%) atteint avec le débit d'azote de 200ml/min. Des observations similaires ont été rapportées par (Auta, Ern, and Hameed 2014; Pattiya, Sukkasi, and Goodwin 2012; Pütün, Uzun, and Pütün 2006).

Tableau 3.30: Rendements massiques des produits de pyrolyse des GO à 550°C à une vitesse de chauffe de 10 °C/min et à différents débits d'azote

Rendements massiques (%)	Débit d'azote (ml/min)		
	60	100	200
<b>Char</b>	32,6	32,6	31,4
<b>Liquide</b>	39,5	40,7	39,7
<b>Gaz<sup>b</sup></b>	27,9	26,7	28,9

Concernant l'effet du débit d'azote sur les gaz pyrolytiques, les principaux résultats sont :

- ✓ Toutes les évolutions des pourcentages volumétriques des différents gaz ( $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  (figures 3.53),  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$  (figures 3.54) et  $\text{C}_2\text{H}_6$  et autres gaz mineurs (figures 3.55) en fonction du temps et de la température suivent les mêmes profils quel que soit le débit débits d'azote (60, 100, 200 ml/min).

- ✓ L'augmentation du débit d'azote retarde généralement la libération des gaz pyrolytiques et par conséquent retarde le début de la condensation.
- ✓ Le CO<sub>2</sub> et le CO sont les premiers gaz à apparaître. Ils ont des profils similaires. La quantité générée du CO est environ la moitié de celle du CO<sub>2</sub>. Ceci est en accord avec les résultats de (Silao Esperance Senga kiese 2013).
- ✓ Le CO<sub>2</sub> et le CO sont libérés à des températures proches et avec des quantités comparables, en augmentant le débit d'azote :
  - 60 ml/min : leurs taux maximums sont respectivement de 52,3% à 246°C et de 27,3% à 249°C.
  - 200 ml/min : leurs taux maximums sont respectivement de 50,4% à 244°C et de 23,0% à 261°C.
- ✓ Ces résultats sont en accord avec ceux de la DTG : les deux pics correspondant à la dégradation thermique maximale de l'hémicellulose (à 286°C) et de la cellulose (à 352°C) sont superposables avec les différents taux maximums du CO<sub>2</sub> et du CO.
- ✓ La production du CO<sub>2</sub> et du CO est due principalement à la dégradation thermique de l'hémicellulose et de la cellulose (Branca, Di Blasi, and Galgano 2016; Yang et al. 2007). Les écarts sont généralement dû aux différences de masse et de taille de l'échantillon introduit, aux dimensions et aux configurations du réacteur et donc au transfert de chaleur entre les particules.

Concernant les gaz énergétiques H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> générés par la pyrolyse des GO :

- ✓ Lorsque le CO<sub>2</sub> et le CO chutent, le dihydrogène H<sub>2</sub> et le méthane CH<sub>4</sub> commencent à se libérer, généralement à une température supérieure à 280 °C.
- ✓ La libération du H<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température supérieure à 500°C en raison du craquage des produits hydrocarbonés (Yang et al. 2007).
- ✓ Le dégagement du CH<sub>4</sub> augmente jusqu'à une valeur maximale puis diminue en augmentant la température.
- ✓ L'augmentation du débit d'azote (de 60 à 200 ml/min), entraîne une diminution du taux maximum du H<sub>2</sub> de 20% (à 541°C) à 13.5% (à 544°C). Cependant, une légère diminution de moins de 1% est illustré pour le taux maximum du CH<sub>4</sub>.

Concernant les hydrocarbures légers tels que l'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), éthyne (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), éthène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) et le propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) :

- ✓ Ils évoluent proportionnellement à la température jusqu'à atteindre des pourcentages volumiques maximums, puis diminuent.
- ✓ Ils sont rejetés en quantités négligeables comparant aux CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> :

- Les pourcentages volumiques  $C_2H_6$  maximums atteints, à 60, 100 et 200 ml/min, sont respectivement 3,9%, 3,7% et 4,3%.
- Le pourcentage volumique maximum atteint pour le mélange  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_3H_8$ , ne dépasse pas 2% quel que soit le débit d'azote.

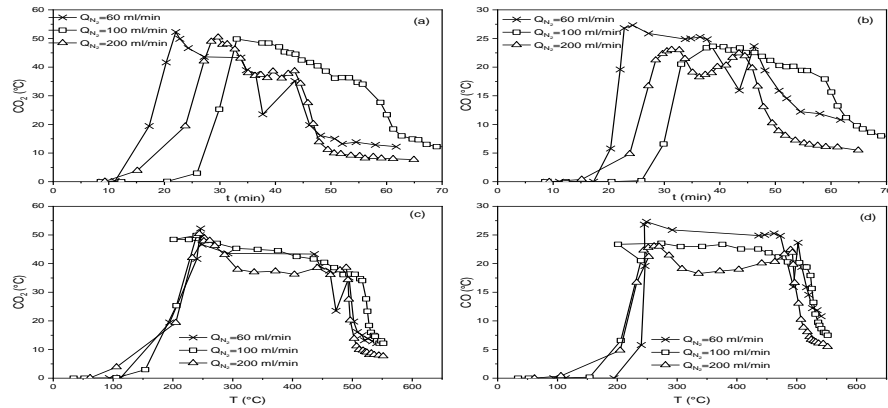


Figure 3.53 : Evolutions des pourcentages volumiques du CO<sub>2</sub> et du CO en fonction du temps et de la température à différents débits d'azote

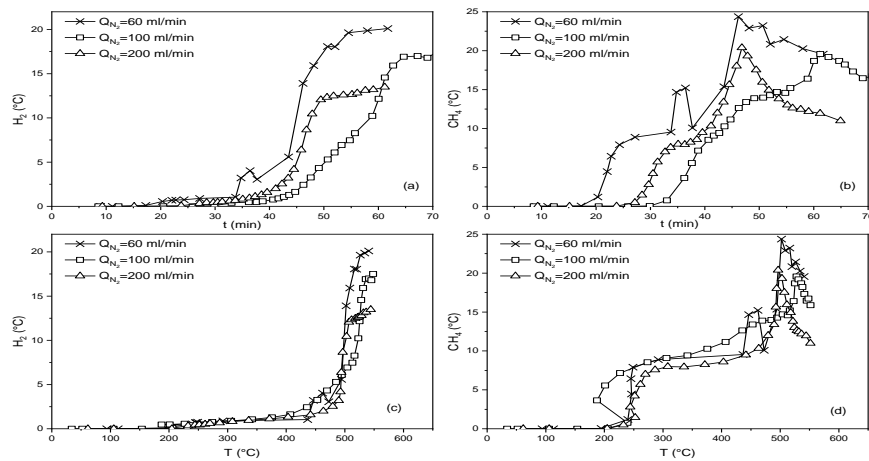


Figure 3.54 : Evolutions des pourcentages volumiques du H<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> en fonction du temps et de la température à différents débits d'azote

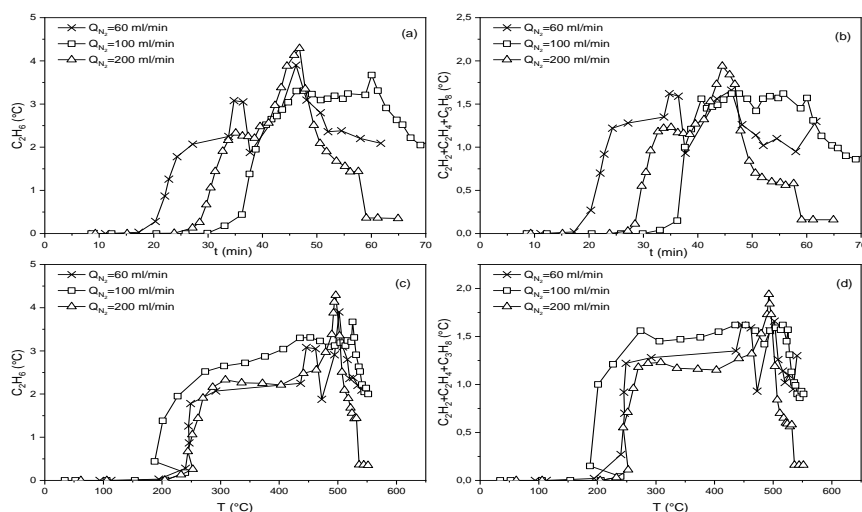


Figure 3.55 : Evolutions des pourcentages volumiques du  $C_2H_6$  et des hydrocarbures mineurs en fonction du temps et de la température à différents débits d'azote

Concernant l'effet du débit d'azote sur les huiles pyrolytiques produit à partir de la pyrolyse des grignons d'olives (tableau (3.8)) :

- ✓ Les bio-huiles produites sont principalement composées de carbone (55,2-56,9 %), d'oxygène (34,9-36,6 %), d'hydrogène (6,5-7,1 %), de faibles teneurs en azote (0,5-2,3 %) et de valeurs négligeables en soufre (moins de 0,06 %). Ces compositions sont similaires à celles trouvés par (E. A. Christoforou et al. 2018) pour les bio-huiles issues de la pyrolyse des déchets solides de moulin d'olive ; celles de Mishra, Kumar, and Mohanty 2020) issues de la pyrolyse des graines d'Albizia saman et celles de (Q. Zhang et al. 2007) pour les bio-huiles issues de la pyrolyse des résidus de bois.
- ✓ La teneur en oxygène des bio-huiles diminuent (34,9-36,6%) comparant à celle de la biomasse (environ 46%). Leurs PCS sont compris entre 22,5 et 23,8MJ/kg. Ils sont légèrement supérieures à celles des huiles pyrolytiques produits par pyrolyse de bagasse de canne à sucre (20,07 MJ/kg)(M. N. Islam et al. 2005), de graines de coton (20,97 J/kg)(Fadhil 2021) et de résidus de bois (16-19 MJ/kg)(Q. Zhang et al. 2007). Ils sont inférieurs à celui de l'huile de palme de datte (30,12 MJ/kg)(Fadhil and Kareem 2021). Cette différence est probablement dû aux différences dans la composition des biomasses essentiellement les teneurs en oxygène et en carbone ainsi que les conditions opératoires.
- ✓ Les densités des bio-huiles produits augmentent de 1047,4 à 1062,3 kg/m<sup>3</sup>. Ceci améliore sa qualité en tant que carburant.
- ✓ Les rapports atomiques (H/C, O/C, N/C) permettent de déterminer la formule empirique. Les formules empiriques des huiles pyrolytiques produits respectivement pour un débit d'azote de 60ml/min, 100ml/min et 200ml/min sont respectivement  $CH_{1,40}O_{0,49}N_{0,01}$ ,  $CH_{1,60}O_{0,50}N_{0,04}$ , et  $CH_{1,50}O_{0,46}N_{0,02}$ .
- ✓ L'augmentation du débit d'azote permet d'améliorer la qualité de la bio-huile. En effet, l'augmentation du débit d'azote de 60 à 200ml/min, permet d'augmenter les

teneurs en carbone, en hydrogène et en azote de la bio-huile résultant de la pyrolyse de GO et de diminuer sa teneur en oxygène. Par conséquent, le pouvoir calorifique augmente. Il atteint une valeur maximale de 23,8MJ/kg pour le débit d'azote le plus élevée de 200ml/min. Ceci est dû à la diminution de la teneur en oxygène de bio-huile (de 36,6 à 34,9%). Cependant, pour 200 ml/min, le rendement en fraction organique est le plus faible (10,5 %) et le rendement en fraction aqueuse est le plus élevé (29,2 %). Ainsi, le 100ml/min est considéré comme le débit d'azote optimal, qui améliore à la fois la qualité et la quantité de bio-huile.

Concernant l'effet du débit d'azote sur la pyrolyse des noyaux de dattes, quelques principaux résultats sont (Figures 56-57) :

- ✓ L'évolution des pourcentages volumétriques des différents gaz issus de la pyrolyse des noyaux de dattes à différents débits d'azote, en fonction de la température et du temps, suivent quasiment les mêmes profils.
- ✓ En augmentant le débit d'azote (de 60 à 100 ml/min), la dégradation thermique des noyaux de dattes est généralement retardée. Ceci entraîne une libération plus tardive des gaz pyrolytiques, à des températures plus élevées. A titre d'exemples, des écarts d'environ 5 minutes et 50 °C sont observés entre ces deux débits. Concernant la condensation, elle débute à 247 °C après environ 24 min de chauffage avec un débit de 60 ml/min, mais à une température plus élevée de 313,4 °C après environ 30 min de chauffage avec un débit de 100 ml/min. Ceci est probablement dû à une dilution des gaz pyrolytiques suite à l'augmentation de débit d'azote, réduisant ainsi leurs concentrations dans le mélange gazeux.
- ✓ En augmentant le débit d'azote de 100 à 160 ml/min, l'effet inverse est constaté. En effet, les profils des pourcentages volumiques des gaz se déplacent vers des températures plus basses à des horaires plus faibles. La condensation débute à 240,9 °C après environ 21 min de chauffage avec un débit de 160 ml/min. Ceci est probablement dû à une amélioration de la répartition de chaleur à l'intérieur du réacteur.
- ✓ À un débit d'azote de 60 ml/min, la production de tous les gaz est la plus importante. A titre d'exemple, pour le CH<sub>4</sub> et le H<sub>2</sub> respectivement, elle est de 25,88% (à 422,9 °C ; à 49,43 min) et de 21,51% (à 485,3 °C ; à 68,02 min). Ceci est probablement dû à une dilution des concentrations des gaz suite à l'augmentation du débit d'azote.

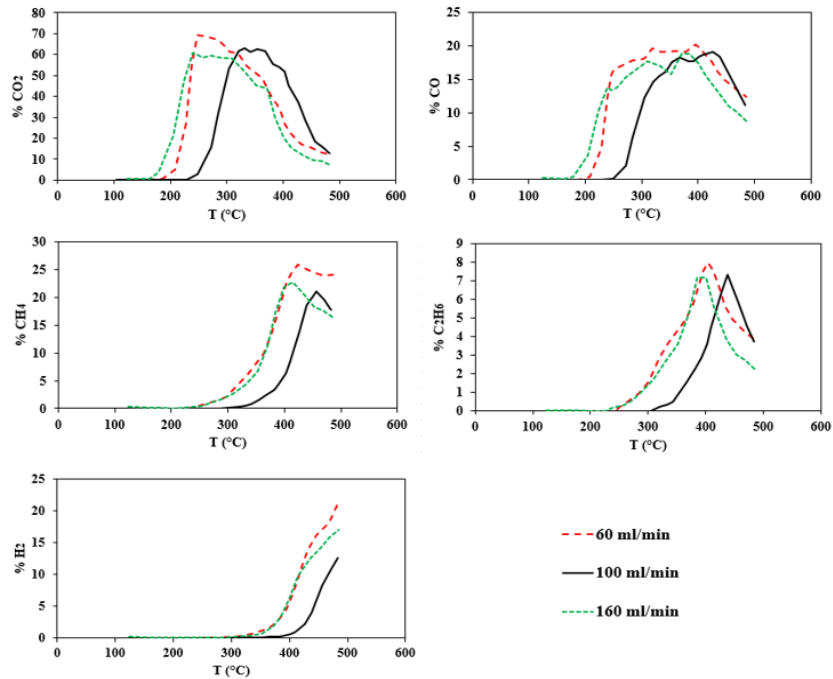


Figure 3. 56 : Evolutions des pourcentages volumétriques des gaz issus de la pyrolyse des noyaux de dattes, à différents débits d'azote en fonction de la température

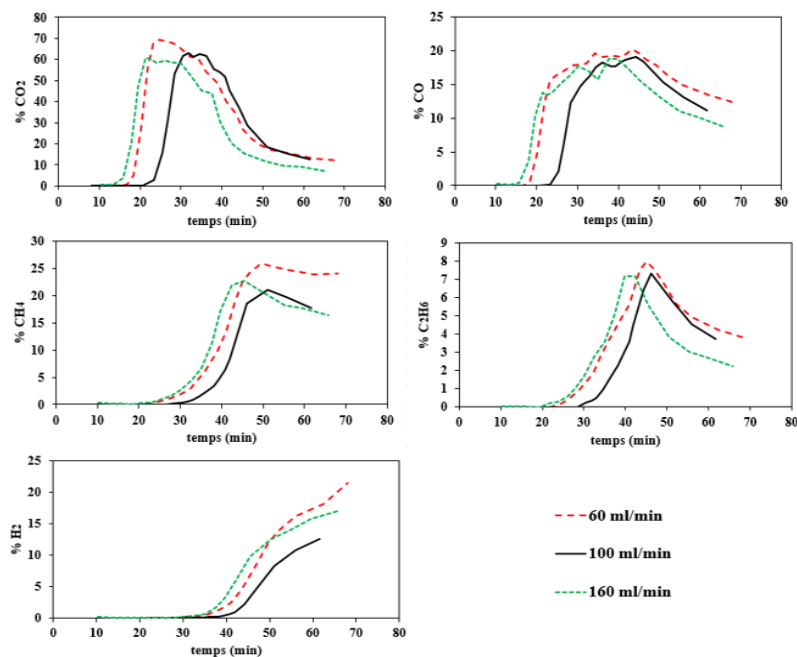


Figure 3. 57 : Evolutions des pourcentages volumétriques des gaz issus de la pyrolyse des noyaux de dattes, à différents débits d'azote en fonction du temps de résidence.

Concernant l'effet du débit d'azote sur les rendements des produits de pyrolyse et les principales propriétés des bio-huiles produites par les noyaux de dattes, les résultats montrent que (tableau 3.31) :

- ✓ en augmentant le débit d'azote de 60 à 100 ml/min, le rendement en liquide augmente de 36,36 à 38,24%. Toutefois, en l'augmentant à 160 ml/min, le rendement diminue légèrement à 37,92%.
- ✓ le débit d'azote impacte les propriétés physico-chimiques des bio-huiles :

- Le PCS augmente de 32,50 à 33,16 MJ/kg en augmentant le débit d'azote de 60 à 100 ml/min. Il diminue à 32,58 MJ/kg en augmentant le débit à 160 ml/min.
- La densité de la bio-huile varie de 1,006 g/cm<sup>3</sup> à 1,027 g/cm<sup>3</sup>. Elle est minimale (1,006 g/cm<sup>3</sup>) à 100 ml/min.
- La viscosité diminue (de 12,9 mPa.s à 10,8 mPa.s) en augmentant le débit d'azote. Ces valeurs de densité et viscosité sont proches de celles de Fadhil et al. (2017) et (Joardder et al. (2012), pour les huiles de pyrolyse des noyaux de dattes.

Tableau 3.31: Effet de débit d'azote sur les rendements de pyrolyse des noyaux de dattes et les propriétés des bio-huiles produites.

$\beta$ (°C/min)	$Q_{N_2}$ (ml/min)	Rendements de pyrolyse			Propriétés de bio-huile		
		Liquide (%)	Char (%)	Gaz (%)	PCS (MJ/kg)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosité (mPa.s)
10	60	36,36	28,58	35,06	32,50	1,015	12,9
10	100	38,24	31,85	29,91	33,16	1,006	12
10	160	37,92	28,29	33,79	32,58	1,027	10,8

### 7.3. Étude de l'effet de la nature et de la quantité d'additifs sur les procédés de production des carburants/biogaz/chars

J'ai étudié l'effet de la nature et de la quantité d'additifs sur les procédés de production des carburants/biogaz/chars comme par exemples les coquilles des huitres et les coquilles d'œuf (Figure 3.58).

Les coquilles des huitres, sont des déchets dominants des fermes conchylicoles, ils sont remarquables sur le plan écologique. Ces déchets peuvent poser des problèmes de pollution, ils peuvent dégager une odeur désagréable à cause de la pourriture du reste de chair attaché à l'huître ou de la décomposition microbienne des sels en gaz, tels que NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S. Les coquilles d'huîtres (Figure 3.58) sont composées de CaCO<sub>3</sub> (environ 96%) et d'autres minéraux en quantités négligeables. Les coquilles d'œufs représentent des quantités conséquentes de déchets ménagers, pouvant dégager des odeurs nocives. Les coquilles d'œufs ES sont riches en CaCO<sub>3</sub> (Quina et al., 2016). Les coquilles sont calcinées à 500 °C. Généralement, les résultats de pyrolyse obtenus sont comparables à ceux issus de la pyrolyse des déchets obtenus en ajoutant du CaCO<sub>3</sub> et sont encourageant pour l'utilisation de ces coquilles comme additifs lors de la pyrolyse des déchets.

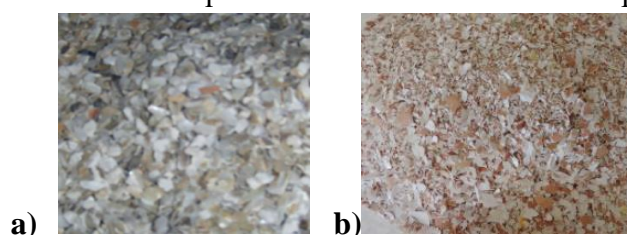


Figure 3. 58 : Quelques exemples d'additifs utilisés : a) Coquille des huitres, b) Coquille d'œufs.



#### 7.4. Étude de l'effet d'ajout des additifs sur la production des carburants/biogaz/chars à partir de la valorisation énergétique des résidus

En comparant les caractéristiques des différents carburants produits dans le cadre de la thèse de madame Hiba REJEB, à partir de séries de pyrolyse des pneus usés en absence et en présence du ZSM5 ou des coquilles des huitres (CH) ou des coquilles d'œufs (CO), pour la même vitesse de chauffe de 10 °C/min et le même débit d'azote de 40 ml/min, les principaux résultats sont :

- ✓ Le pouvoir calorifique PCS est respectivement égal à 43,86 MJ/kg en absence d'additif. Il est égal :
  - à 44,12 MJ/kg en ajoutant 10 % de ZSM5 et à 42,6 MJ/kg avec 20 % de ZSM5,
  - à 42,54 MJ/kg en ajoutant 10 % de CH et à 44,46 MJ/kg avec 20 % de CH,
  - à 43,34 MJ/kg en ajoutant 10 % de CO, à 42,2 MJ/kg avec 20 % de CO.
- ✓ Les PCS et les points d'éclair des carburants produits par pyrolyse des pneus usés en ajoutant 10% de ZSM5 ou en ajoutant 10% de CH sont similaires à ceux de l'essence.
- ✓ L'ajout de 10 % en poids de ZSM-5 aux pneus usés entraîne une augmentation de la production de la bio-huile pyrolytique d'environ 3 % (Rejeb et al. 2020).

Dans le cadre de la thèse de doctorat de madame Mansoura SALHI dont le sujet est intitulé « Contribution à la valorisation énergétique des grignons d'olives sans et avec margines, sans et avec catalyseurs », nous avons étudié l'effet de l'ajout de plusieurs additifs et/ou catalyseurs sur la pyrolyse des déchets palmier dattier. Je synthétise dans cette section quelques principaux résultats.

Nous avons étudié l'effet des additifs sur les rendements et sur les propriétés des produits de pyrolyse des grignons d'olives. Nous avons également étudié l'effet d'un mélange d'additifs sur la pyrolyse des grignons d'olives. A titre d'exemples, je présente dans ce qui suit quelques résultats pour les mélanges d'additifs suivants :

- mélange 1 (10% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),
- mélange 2 (10% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+10% MgO),
- mélange 3 (10% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),
- mélange 4 (10% MgO+10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),
- mélange 5 (10% MgO+10% ZSM-5),
- mélange 6 (10% ZSM-5+10% CaCO<sub>3</sub>).

Les profils de température du char T<sub>1</sub> ainsi que la température du gaz pyrolytique T<sub>2</sub> pendant la pyrolyse du GO en l'absence et en présence de mélanges d'additifs en fonction du temps de séjour sont illustrés dans la figure (3.59). Nous avons constaté que :

- ✓ en absence d'additif, après 33 minutes de chauffage, la première goutte de liquide apparaît et la condensation commence à la température de 240 °C. Une chute de température de pyrolyse de 240 à 185 °C a lieu immédiatement après le début de la condensation. Ce comportement est dû à la présence de réactions endothermiques qui consomment de la chaleur. Après 1h12min de chauffage, la condensation devient très

lente (Une goutte chaque 22 secondes environ). Les températures maximales de la pyrolyse et des gaz sortants en fin de pyrolyse sont respectivement de 552 et 296 °C.

- ✓ l'ajout des mélanges 1, 4 et 5 accélère le début de la décomposition thermique des GO qui se produit à une température plus élevée que celle obtenue absence d'additif. En effet, en absence d'additif, la condensation commence après 33 minutes de chauffage à 240 °C, alors qu'elle commence respectivement après 31 minutes (à 255 °C), après 28 minutes (à 261 °C) et après 28 minutes (à 250 °C) en présence des mélanges 1, 4 et 5 respectivement. L'ajout des mélanges 1 et 5 ralentit la pyrolyse des GO. En effet, la pyrolyse des GO sans additifs se termine après 1h15min alors qu'elle se termine après 1h35min avec le mélange 1 et après 1h50min avec le mélange 4 respectivement.
- ✓ l'ajout des mélanges 2 et 3 entraîne un comportement assez similaire à celui obtenu en absence d'additif concernant la présence des réactions endothermiques immédiatement après le début de la condensation. En effet, la température du char diminue de 211 à 105 °C en présence du mélange 1 et de 239 à 150 °C en présence du mélange 3. L'ajout du mélange 2 accélère le début de la pyrolyse des GO (après 26 min, à 211 °C), alors que l'ajout du mélange 3 le retarde (après 38 min à 239 °C). L'ajout des mélanges d'additifs entraîne une diminution de la température de pyrolyse maximale (en fin de pyrolyse). Elle est respectivement égale à 526 et à 503 °C en présence du mélange 2 ou du mélange 3 comparant à celle en absence d'additif (552 °C), alors qu'une légère augmentation des températures maximales des gaz pyrolytiques est enregistrée en présence du mélange 2 (312 °C) ou du mélange 3 (299 °C).
- ✓ l'ajout du mélange 6 déplace les courbes des évolutions temporelles de  $T_1$  et de  $T_2$  vers une zone de température plus élevée et accélère le début de la dégradation thermique. Ce comportement est probablement dû aux limitations du transfert de chaleur causées par la non-homogénéité de la matière première GO introduite (sous forme de graines) et du mélange d'additifs ajoutés (sous forme de poudre). En effet, le début de la condensation a lieu à 297°C après 22 minutes de chauffage, alors qu'en absence d'additif, elle a lieu à 240°C après 33 minutes de chauffage. En plus, les températures maximales  $T_1$  et  $T_2$  atteignent des valeurs plus élevées respectivement de 563 et 347°C par rapport à celles en absence d'additif (552°C et 296°C).

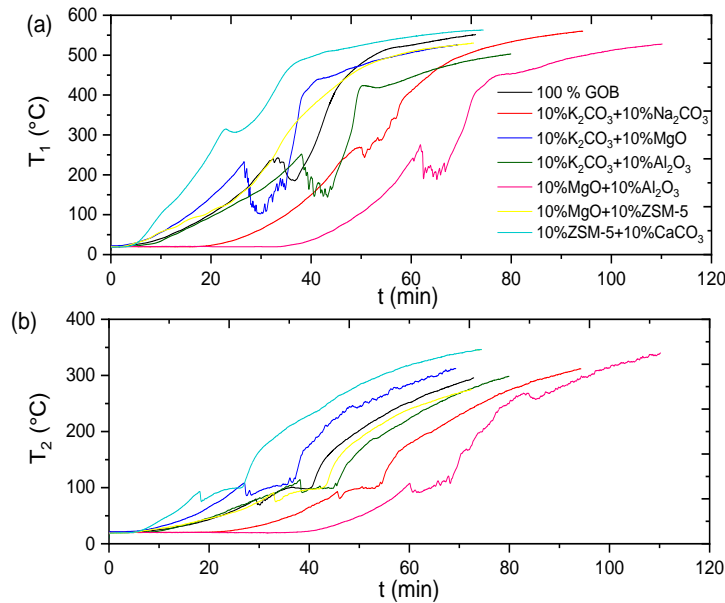


Figure 3. 59 : Evolution temporelle de  $T_1$  (a) et de  $T_2$  (b) lors des pyrolyses des grignons d'olives en présence d'additifs ou de mélanges d'additifs

Je présente ci-dessous l'effet de la présence de mélange d'additifs sur les rendements des chars, liquides et gaz issus de la pyrolyse des grignons d'olives (tableau 3.32). Les principaux résultats sont :

- ✓ L'ajout d'un des mélanges 1, 2, 3, 4 et 5 favorise la production des gaz pyrolytiques. A titre d'exemple, un rendement maximal de 36,3% est atteint en présence du mélange 1 (10%  $K_2CO_3$ +10%  $Na_2CO_3$ ). Ceci est probablement dû au fait que ces mélanges favorisent le craquage et le reformage des produits liquides primaires, ce qui entraîne une réduction du rendement du liquide accompagnée d'une augmentation du rendement du gaz (Aljbour 2018).
- ✓ Le rendement du liquide le plus élevé (42,3%) est atteint en ajoutant le mélange 6 (10% ZSM-5+10%  $CaCO_3$ ). Ceci est essentiellement dû à l'ajout du catalyseur ZSM-5 puisque l'ajout du  $CaCO_3$  seul a entraîné une légère diminution du rendement du bio-huile, d'environ 1%. Ces résultats sont en accord avec les résultats de (Rejeb et al. 2020; Zhu et al. 2021). Toutefois, l'ajout d'un des mélanges 1, 2, 3, 4 et 5, entraîne une réduction de la production des liquides.
- ✓ Le rendement du char augmente sous l'effet de l'ajout d'additifs, allant de 31,1 % pour la pyrolyse des GO sans additifs à 37,0 %, en présence du mélange 5 (10 %  $MgO$ +10 % ZSM-5). L'augmentation du rendement du char est peut-être liée aux dépôts de coke sur l'additif produit par les réactions catalytiques. Ces augmentations peuvent être attribuées principalement à l'ajout d'oxyde de magnésium  $MgO$ , qui favorise la formation de char. Des effets similaires du catalyseur  $MgO$  sur les rendements des produits de pyrolyse ont été mentionnés par (E. A. Christoforou et al. 2018; Stefanidis et al. 2016). Cependant, le rendement du char diminue légèrement en présence du mélange 1 (environ 3 %) ou du mélange 6 (environ 2 %) par rapport à la pyrolyse des

GO non catalytique. L'ajout de  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  ou du ZSM-5 réduit la production du char.

Tableau 3.32: Rendements massiques des produits de pyrolyse de GO à 550°C : Avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min et un débit d'azote 100 ml/min : effet de l'ajout d'un mélange d'additifs

	Rendements massiques (%)		
	En char	En liquide	En gaz <sup>b</sup>
<b>GO BRUT</b>	31,1	40,5	28,4
<b>10% <math>K_2CO_3</math>+10%<math>Na_2CO_3</math></b>	27,9	35,8	36,3
<b>10%<math>K_2CO_3</math>+10%<math>MgO</math></b>	34,4	29,6	36,0
<b>10%<math>K_2CO_3</math>+10%<math>Al_2O_3</math></b>	32,5	31,6	35,9
<b>10%<math>MgO</math>+10%<math>Al_2O_3</math></b>	35,1	33,8	31,1
<b>10%<math>MgO</math>+10%ZSM-5</b>	37	33,6	29,4
<b>10%ZSM-5+10%<math>CaCO_3</math></b>	29,4	42,3	28,3

J'illustre dans ce qui suit les évolutions des pourcentages volumétriques de  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  et des gaz mineurs issus de la pyrolyse des grignons d'olives bruts en absence et en présence de mélanges d'additifs en fonction : i) du temps de séjour et ii) de la température. Les principaux résultats sont (Figures 3.60-3.62) :

- ✓ Tous les gaz pyrolytiques suivent les mêmes profils.
- ✓ L'ajout de mélanges 2 (10%  $K_2CO_3$ +10% $MgO$ ) ou du mélange 6 (10% ZSM-5+10% $CaCO_3$ ) permettent d'accélérer la libération des gaz pyrolytiques.
- ✓ Les additifs ZSM-5,  $CaCO_3$  et  $MgO$  jouent le rôle de catalyseurs qui accélèrent la pyrolyse des GOB. En effet, sans additifs, les principaux gaz pyrolytiques  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  et  $C_2H_6$  commencent à se libérer respectivement après 26 min pour le  $CO_2$ , après 30 min pour le  $CO$ , après 33 min pour le  $H_2$  et le  $CH_4$  et après 38 min pour le  $C_2H_6$ . En présence des mélanges 2 et 6, ils commencent à se libérer respectivement après 21 et 17 min pour le  $CO_2$ , après 25 et 17 min pour le  $CO$ , après 29 et 19 min pour le  $H_2$ , après 29 et 19 min pour le  $CH_4$  et après 32 et 23 min pour le  $C_2H_6$ . Cependant, l'ajout d'un des mélanges 1, 3 et 4, retarde la libération des principaux gaz pyrolytiques, respectivement d'environ [40-50min], [30-40min] et [50-60min] par rapport à ceux libérés en absence d'additifs. L'ajout du mélange 5 (10% ZSM-5+ 10%  $MgO$ ) conduit à décaler légèrement les courbes des évolutions temporelles des gaz pyrolytiques.
- ✓ Le  $CO_2$  et le  $CO$  sont les premiers gaz pyrolytiques libérés, à une température inférieure à 200°C. Leurs libérations se produisent à des températures proches de celles obtenues en absence d'additifs. Toutefois, la présence d'un des mélanges 2 ou 3 favorise la libération du  $CO_2$  et du  $CO$  à basse température.
- ✓ La présence d'un des mélanges 1, 2, 3 et 4 entraîne la production de  $H_2$ ,  $CH_4$  et de  $C_2H_6$  à plus basse température comparant à la pyrolyse des GO en absence d'additif. Alors que la présence d'un des mélanges 5 ou 6 entraîne la libération de l'dihydrogène, du

méthane et de l'éthane soit à des températures proches ou plus élevées que celles en cas d'absence d'additif.

- ✓ En ce qui concerne les vecteurs énergétiques le dihydrogène, le méthane et l'éthane, la production de H<sub>2</sub> est proportionnelle à la température. Ceci est dû au craquage des hydrocarbures à des températures plus élevées, tandis que la production du CH<sub>4</sub> et du C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> augmentent jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température d'environ 500 °C, puis diminue. Ces résultats sont en accord avec ceux de (Yang et al. 2007).
- ✓ L'ajout d'un mélange d'additifs améliore généralement la qualité de gaz de synthèse : i) Il permet d'augmenter la teneur en gaz énergétiques tels que le H<sub>2</sub>, le CH<sub>4</sub> et le C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, sauf dans le cas de présence du mélange 5 pour lequel la quantité de dihydrogène rejetée diminue comparant au cas de pyrolyse en absence d'additifs. En effet, le taux maximal de H<sub>2</sub> libéré lors de la pyrolyse des GO sans et avec additifs varie entre 13,8 et 30,1%. Un rendement maximal en H<sub>2</sub> de 30,1 % est obtenu en ajoutant le mélange 1. Le rendement le plus faible en H<sub>2</sub> libéré de 13,8 % est obtenu en ajoutant le mélange 5. ii) Concernant la production de méthane, elle augmente légèrement en ajoutant les mélanges d'additifs pour atteindre respectivement : en l'ajoutant le mélange 1 (23,2 %), le mélange 2 (22,6 %). iii) Concernant la production d'éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, l'ajout de mélanges d'additifs l'améliore. En effet, le taux maximum augmente de 3,7 (en cas d'absence d'additif) à 6,9 % en ajoutant le mélange 1 ; 6,3 % avec le mélange 2 ; 7,2 % avec le mélange 3 et à environ 4,5 % avec les mélanges 4, 5 et 6.
- ✓ En ce qui concerne les quantités des gaz nocifs rejetées : i) tous les mélanges testés entraînent la production de CO<sub>2</sub>, sauf le mélange 6. En effet, le taux maximal de CO<sub>2</sub> libéré par la pyrolyse du GOB sans additif est de 50,8 %, alors qu'il atteint respectivement 65,8 % en présence du mélange 1, 65,6% en présence du mélange 2, 65,3% en ajoutant le mélange 3, 60,2% en ajoutant le mélange 4, 52,1% en ajoutant le mélange 5 et 48,4% en présence du mélange 6. Les additifs K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgO et ZSM-5 sont les additifs dominants dans les mélanges utilisés, imposant leurs impacts individuels tout en favorisant la production de CO<sub>2</sub> par les réactions de cétonisation 'Ketonisation' et réactions de déplacement eau-gaz 'Water-gas shift reaction' avec les additifs (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgO) et en réduisant sa formation en présence du ZSM-5. ii) Concernant la production du monoxyde de carbone CO (figure (3.23)), la présence d'un mélange d'additifs, à l'exception du mélange 2, entraîne une légère augmentation de la quantité de CO rejetée allant de 1% à 4 %. En effet, le taux maximal de CO atteint en absence d'additifs est de 23,7 %, tandis que le taux le plus bas et le plus élevé sont respectivement de 22,8 % (avec le mélange 2) et de 27,4 % (avec le mélange 1).
- ✓ Pour les gaz pyrolytiques mineurs C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, les évolutions des gaz sont similaires à celles du CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> malgré leurs faibles pourcentages de production qui ne dépassent pas 3 %, même en présence d'additifs.

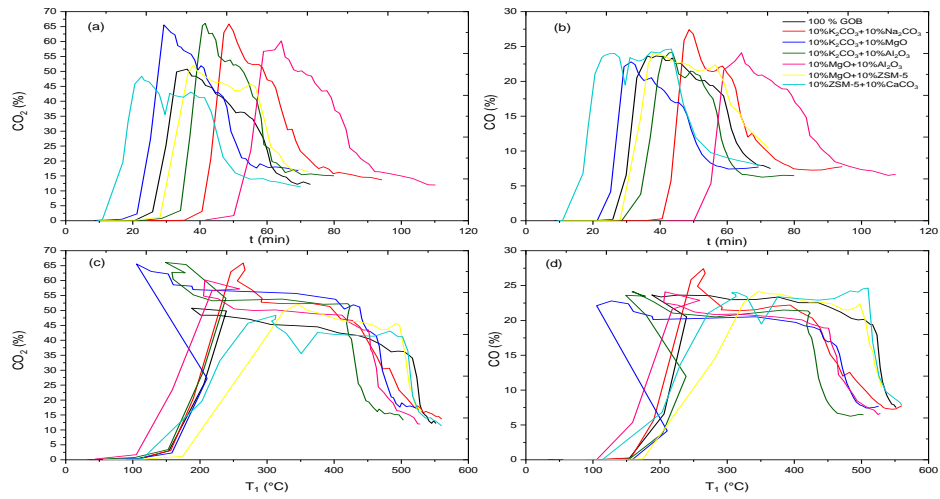


Figure 3. 60 : Evolution des pourcentages volumiques du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CO}$  produits en ajoutant plusieurs additifs en fonction du temps et de la température

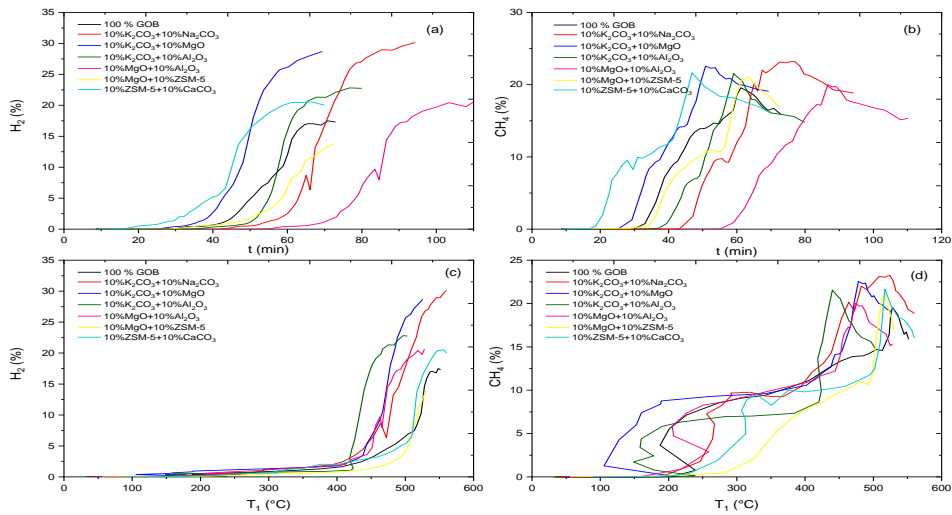


Figure 3. 61 : Evolution des pourcentages volumiques du  $\text{H}_2$  et de  $\text{CH}_4$  produits en ajoutant plusieurs additifs en fonction du temps et de la température

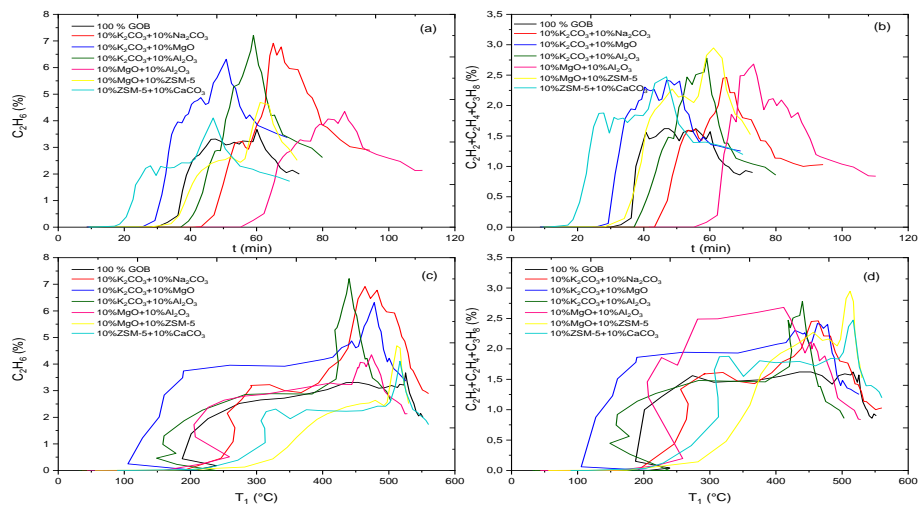


Figure 3. 62 : Evolution des pourcentages volumiques du  $\text{C}_2\text{H}_6$  et des hydrocarbures produits en ajoutant plusieurs additifs en fonction du temps et de la température

Concernant l'effet de l'ajout de mélange d'additifs sur les caractéristiques des huiles pyrolytiques, je présente à titre d'exemple les principaux résultats pour le cas de la pyrolyse des grignons d'olives à une vitesse de chauffe de 10°C/min, un débit d'azote de 100 ml/min et une température maximale de 500°C en absence et en présence de mélange d'additifs :

- ✓ La teneur en carbone varie de 55,2 à 68,5%, la teneur en oxygène de 22,7 à 36,3 %, la teneur en hydrogène de 6,9 à 8,1% et celle de l'azote de 0,4 à 2,3 %. Ces valeurs sont similaires à celles rapportés pour les bio-huiles dérivées des résidus solides d'huile d'olives (Fadhil and Kareem 2021; Guida et al. 2016 ; Jeguirim, Mejdi, Tamosiunas 2020).
- ✓ L'ajout des mélanges d'additifs augmente généralement les teneurs en carbone et en hydrogène et réduit la teneur en oxygène. Les PCSs sont généralement supérieurs à celui obtenu en absence d'additifs. En effet, en ajoutant un des mélanges 1, 2, 3 ou 4, le PCS augmente respectivement de 22,8 (GO bruts) à 27,0MJ/kg (mélange 1), à 31,0MJ/kg (mélange 2), de à 29,2MJ/kg (mélange 3) et 22,8 à 27,6MJ/kg (mélange 4). En ajoutant le mélange 5 ou 6, il y' a une légère augmentation du PCS d'environ 2 MJ/kg. Ceci est due à la diminution de la teneur en oxygène de la bio-huile en présence d'additifs.
- ✓ En présence du catalyseur, les atomes d'oxygène donnent du H<sub>2</sub>O à basse température et du CO et CO<sub>2</sub> à haute température (Williams and Nugranad 2000). Les résultats de la Mico-GC prouvent que les rendements en CO et CO<sub>2</sub> libérés dans les mélanges gazeux pyrolytiques augmentent en présence des additifs. Ainsi, la réduction de la teneur en oxygène de la bio-huile peut être attribuée principalement à la libération du CO<sub>2</sub> et du CO dans la fraction gazeuse.
- ✓ Le rendement de la fraction aqueuse diminue en présence d'un des mélanges 2, 3, 4 et 5, passant respectivement de 28,4 (GO bruts) à 24,4 % (mélange 2), à 25,5 % (mélange 3), à 27,5 % (mélange 4) et à 23,3 % (mélange 5) (tableau 12). Ceci est probablement dû à la libération du H<sub>2</sub>O dans les gaz pyrolytiques. Ceci explique ainsi la diminution de la teneur en oxygène de la bio-huile. En revanche, le rendement de la fraction organique diminue de manière significative en présence d'additifs, à l'exception du mélange d'additifs 6. Tous les additifs utilisés défavorisent la production de la fraction organique, à l'exception du CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZSM-5.
- ✓ Les pouvoirs calorifiques supérieurs PCS des huiles produits par pyrolyse des grignons d'olives varient de 22,8 à 31,0MJ/kg. Les combustibles fossiles conventionnels du pétrole se composent principalement de carbone (85,4%), d'hydrogène (11,4%) avec des teneurs en azote et en oxygène négligeable d'environ 0,2% (Aissaoui et al. 2021). En comparant les PCSs des GO aux PCSs des combustibles fossiles conventionnels du pétrole, on constate que les huiles pyrolytiques produits contiennent moins de carbone et d'hydrogène que le diesel et ont donc un pouvoir calorifique inférieur. Cela peut être dû à l'abondance des composants oxygénés et d'eau dans les liquides produits.
- ✓ Le rapport molaire atomique H/C des bio-huiles issues de la pyrolyse des GO en absence et en présence des mélanges d'additifs varie entre 1,38 et 1,57. Ils peuvent être classer

entre les combustibles fossiles légers et lourds (Al-Layla, Saleh, and Fadhil 2021; Aldobouni, Fadhil, and Saied 2015; Fadhil 2021).

Je compare dans ce qui suit quelques principaux résultats obtenus par de Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CG/SM) (tableau 3.33) :

- ✓ La GCMS révèle les variations suivantes dans la composition des liquides pyrolytiques en absence ou en présence de mélange d'additifs : La teneur en acide varie de 3,83 à 12,43%, la teneur en esters de 5,60 à 16,66%, la teneur en aldéhydes de 0,19 à 9,67%, la teneur en acétones de 0,58 à 5,82%, la teneur en alcools de 2,66 à 17,99%, la teneur en composés azotés de 0,11 à 8,25%, la teneur en composés phénoliques de 19,14 à 28,82% et la teneur en hydrocarbures de 0,01 à 0,43%.
- ✓ Tous les mélanges d'additifs utilisés permettent de diminuer la concentration d'acides. Ceci permet d'éviter la corrosion des moteurs. En effet, l'ajout du mélange 1 (10%  $K_2CO_3$  + 10%  $Na_2CO_3$ ) ou du mélange 2 (10%  $K_2CO_3$  + 10%  $MgO$ ) permet de produire des biocarburants à faibles concentrations d'acides (respectivement 4,67 % et 5,37 %).
- ✓ La diminution de la concentration en acides dans les biohuiles pyrolytiques suite à l'ajout d'un mélange d'additif est accompagné par une augmentation de la teneur en esters, passant de 5,60 (GO bruts) à 10,10 % (mélange 1), à 16,66 % (mélange 2), à 14,31 % (mélange 3), à 8,28 % (mélange 4), et à 8,71 % (mélange 5). Cette augmentation est probablement due à la conversion des acides en esters par des réactions d'estérification.
- ✓ L'ajout des mélanges d'additifs, à l'exception du mélange 1, permet de réduire la concentration des aldéhydes et les composés azotés, qui affectent la stabilité des liquides.
- ✓ L'ajout des mélanges d'additifs entraîne une augmentation de la concentration en alcools de 2,66 (GO bruts) à 7,18% (mélange 1), à 10,36% (mélange 2), à 12,36% (mélange 3), à 17,99% (mélange 4), et à 6,76% (mélange 5). Les mélanges d'additifs utilisés lors de la pyrolyse des grignons d'olives inhibent généralement la formation de lévoglucosane (LVG) en favorisant des réactions telles que l'isomérisation, la décarboxylation et la décarboxylation de la cellulose. Ces réactions entraînent la conversion de la cellulose en composés alcooliques, ce qui explique cette augmentation de concentration (Alcazar-Ruiz et al. 2021; Salhi et al. 2023).
- ✓ L'ajout d'un mélange d'additifs conduit généralement à une réduction de la concentration en composés phénoliques ainsi qu'en hydrocarbures dans les biohuiles pyrolytiques. En effet, les biohuiles issues de la pyrolyse des grignons d'olives bruts ont des concentrations plus élevées en composés phénoliques (28,28 %) et en hydrocarbures (0,43 %) comparant aux biohuiles issues de la pyrolyse des GOs en présence d'un mélange d'additifs.



Tableau 3.33: Composition qualitatifs des liquides pyrolytiques issus de la pyrolyse des grignons d'olives sans et avec melanges d'additifs à une température de 550°C.

	Acides	Esters	Aldéhydes	Acétones	Alcools	Composés azotés	Composés phénoliques	Hydrocarbures	Autres
<b>GO BRUT</b>	12,43	5,60	3,61	3,94	2,66	3,9	28,82	0,43	38,6
<b>10%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	4,67	10,10	9,67	0,58	7,18	8,25	22,91	0,01	36,6
<b>10%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +10%MgO</b>	5,37	16,66	1,18	5,82	10,36	0,81	19,14	0,10	40,6
<b>10%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,21	14,31	1,92	2,34	12,36	0,80	26,97	0,20	34,9
<b>10%MgO +10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,08	8,28	2,54	5,29	17,99	0,11	21,06	0,29	37,4
<b>10%MgO +10%ZSM-5</b>	3,83	8,71	0,19	3,90	6,76	2,10	26,84	-	47,7

Dans le cadre de la thèse de madame Ilham SOLTANI dont le sujet est intitulé « Contribution à la valorisation énergétique des déchets de palmiers dattiers sans et avec catalyseurs », et dont la soutenance est prévue le 20 décembre 2023, nous avons étudié l'effet de l'ajout de plusieurs additifs et/ou catalyseurs sur la pyrolyse des déchets palmier dattier. Je résume dans cette section les principaux résultats.

Concernant l'effet de l'ajout de Zéolite ZSM-5 : prenons l'exemple de la pyrolyse des noyaux de dattes avec 20 % de ZSM-5, à des vitesses de chauffage de 5 et 10 °C/min et un débit d'azote de 100 ml/min. Les principaux résultats sont :

- ✓ Les évolutions de TG et DTG en fonction du temps de séjour et de la température en absence et en présence de ZSM-5 sont assez semblables (Figures 3.63-3.65).
- ✓ L'ajout de ZSM-5 n'a pas d'effet significatif sur les pics de dégradation d'hémicellulose et cellulose, une légère déviation vers une température plus basse à 10 °C/min est illustrée. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Kim et al. (2016) et Li et al. (2013).

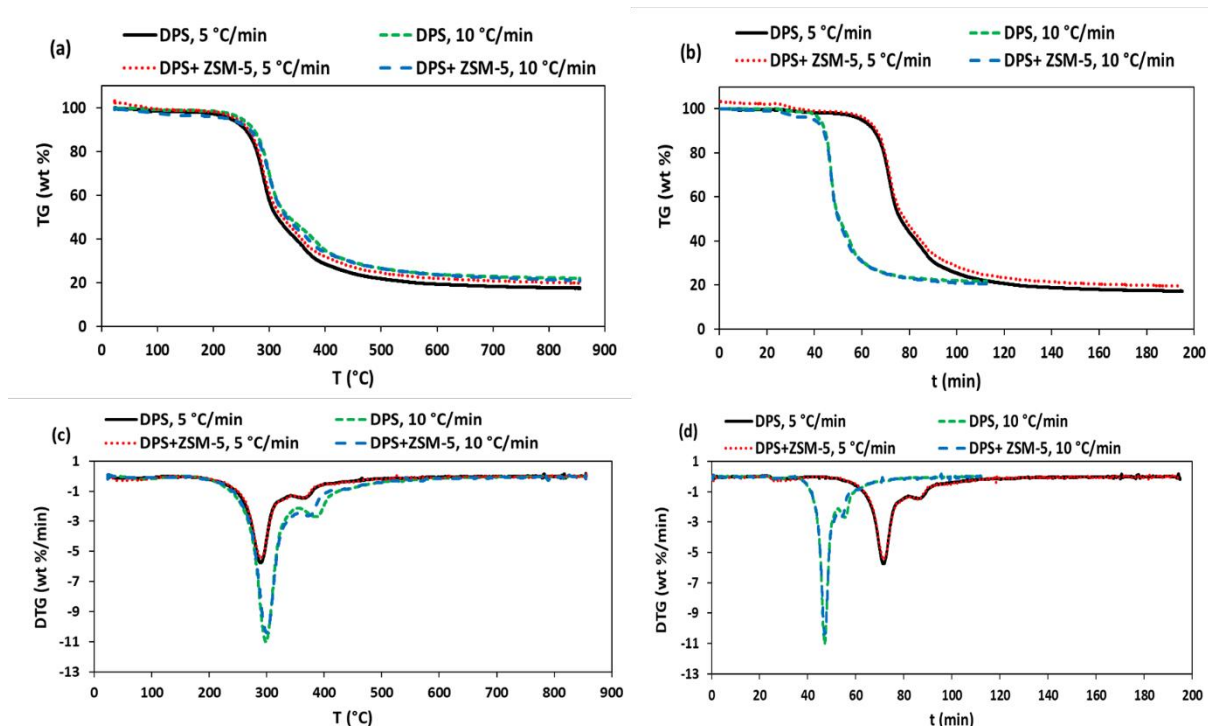


Figure 3. 63 : Evolutions de la perte de masse TG et sa dérivée DTG des noyaux de dattes, sans et avec ZSM-5, à différentes vitesses de chauffe (5, 10 °C/min) : en fonction de température ((a), (c)) et en fonction du temps ((b), (d))

- ✓ En présence du ZSM-5, les gaz produits par pyrolyse des noyaux de dattes et dont les pourcentages volumiques sont mesurés par micro-GC, se libèrent à des temps et à des températures plus faibles (Figures 3.64 et 3.65).
- ✓ Le ZSM-5 joue le rôle du catalyseur qui accélère le procédé de pyrolyse. À titre d'exemple, les gaz CO<sub>2</sub> et CO commencent à apparaître après environ 14 et 19 minutes de chauffage à des températures d'environ 160 et 200 °C respectivement pour la pyrolyse catalytique à 10 °C/min. À 5 °C/min, la production de ces gaz commence avant environ 10 minutes en présence de ZSM-5 dans la plage de température de 150 à 160 °C.
- ✓ Une différence d'environ 70 °C entre les températures d'apparition des gaz CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub> de la pyrolyse catalytique et celles de la pyrolyse non catalytique est illustrée, et environ 7 minutes entre leurs temps d'apparition, à 10 °C/min. Des différences de l'ordre de 80-90 °C et de 14-18 minutes sont enregistrées entre la pyrolyse catalytique et non catalytique à 5 °C/min.
- ✓ En présence du ZSM-5, la condensation démarre à des températures inférieures de 264,1 et 207,8 °C et à des temps de séjour inférieurs de 25 et 36 minutes respectivement à 10 et 5 °C/min.

- ✓ L'ajout du ZSM-5 améliore la qualité du syngas produit : i) il réduit la teneur en gaz nocifs. En effet, la production maximale du CO<sub>2</sub> diminue d'environ 13% et celle du CO diminue d'environ 2% en ajoutant du ZSM-5 ; ii) il favorise la production du H<sub>2</sub> augmente d'environ 1,87% et d'environ 4,50% respectivement pour une vitesse de chauffe de 10 °C/min et de 5 °C/min. Cette constatation concernant l'effet favorable de l'ajout du ZSM-5 sur la qualité d'un syngas est en accord avec celles de Onwudili et al. (2018) qui ont constaté que la teneur en H<sub>2</sub> augmente d'environ 9,50% lors de l'ajout du ZSM-5 pour la pyrolyse d'un mélange de plastiques.
- ✓ Une augmentation du rendement des bio-huiles et une diminution des rendements des biochars et des syngas sont illustrées lors de l'ajout du ZSM-5 (tableau 3.34). Le ZSM-5 favorise le craquage des macromolécules des noyaux de dattes. La diminution du rendement des syngas est probablement due à la diminution des pourcentages de production du CO<sub>2</sub> en présence du ZSM-5. Ces résultats sont en accord avec plusieurs travaux antérieurs utilisant différents types de biomasses (Liu et al., 2014 ; Zhu et al., 2021). Par exemple, Zhu et al. (2021) ont montré que la pyrolyse de l'écorce d'orange en utilisant du ZSM-5 induit à une augmentation du rendement de la bio-huile (son rendement massique passe de 25,7 à 30,5%) et une diminution du rendement du biochar. Toutefois, le rendement massique du syngas augmentait de 26 à 32,4%.
- ✓ En ce qui concerne l'effet de la présence du catalyseur ZSM-5 sur les propriétés de la bio-huile, l'ajout du ZSM-5 améliore généralement la qualité de la bio-huile issus de la pyrolyse des noyaux de dattes (tableau 3.34). Il entraîne l'augmentation des teneurs en carbone et en hydrogène de la bio-huile et une diminution de sa teneur en oxygène. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par Zhu et al. (2021). En effet, ces derniers ont constaté que l'utilisation du catalyseur ZSM-5 entraîne une augmentation des teneurs en carbone et en hydrogène de l'huile pyrolytique de peau d'orange respectivement d'environ 24,17% (de 54,2 à 67,3%) et 8,33% (de 7,2 à 7,8%), et une diminution de la teneur en oxygène de 52,15% (de 37,2 à 17,8%) par rapport à la bio-huile non catalytique.

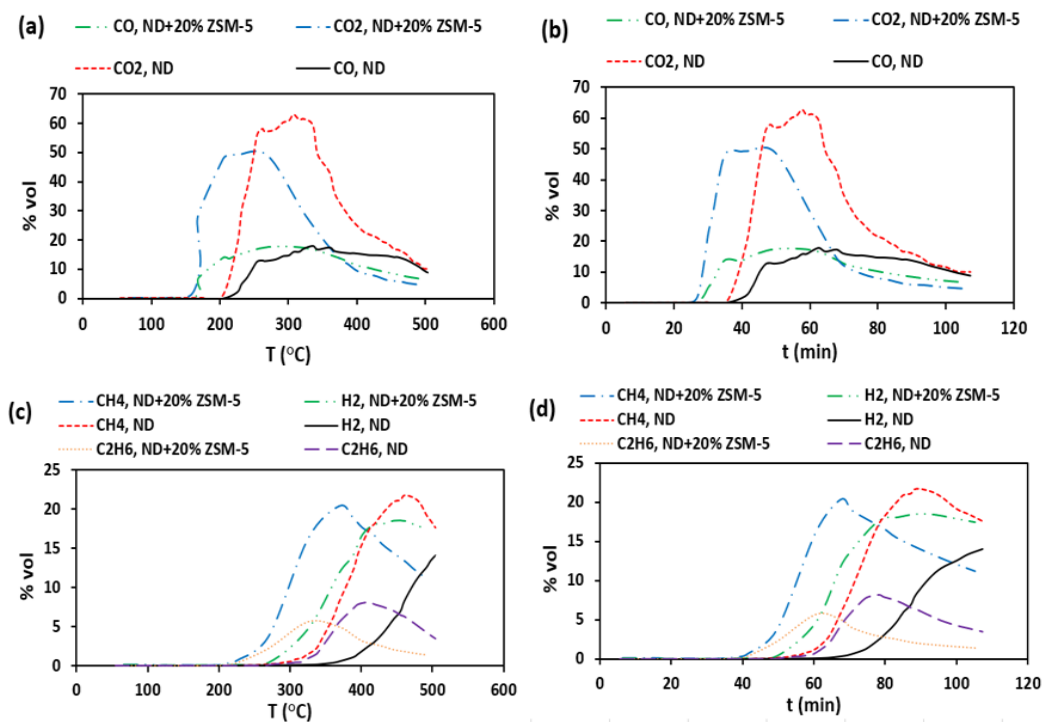


Figure 3. 64 : Evolutions des pourcentages volumétriques des gaz issus de la pyrolyse des noyaux de dattes, sans et avec du ZSM-5, à une vitesse de chauffe de 5 °C/min en fonction de la température ((a), (c)) T et en fonction du temps ((b), (d))

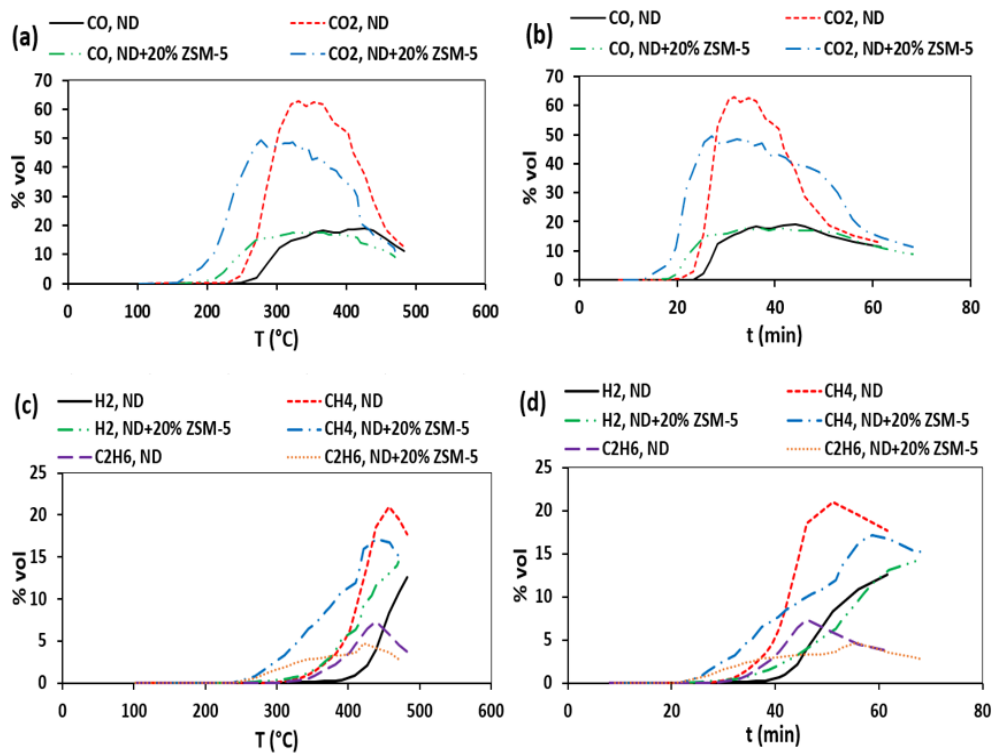


Figure 3. 65 : Evolutions des pourcentages volumétriques des gaz issus de la pyrolyse des noyaux de dattes, sans et avec ZSM-5, à une vitesse de chauffe de 10 °C/min en fonction de la température ((a), (c)) et en fonction du temps ((b), (d)).

- ✓ Le Pouvoir Calorifique Supérieur PCS de la bio-huile augmente, il atteint une valeur maximale de 34,37 MJ/kg lors de la pyrolyse catalytique du DPS à 5 °C/min (tableau 3.34). Ces résultats sont similaires à ceux de Zhu et al. (2021) qui ont constaté une augmentation significative du PCS de la bio-huile issue de la pyrolyse de peau d'orange en présence du ZSM-5 pour atteindre une valeur maximale de 32,2 MJ/kg (de 22,1 à 32,2 MJ/kg).
- ✓ Lors de la pyrolyse catalytique en présence du catalyseur le ZSM-5, ce dernier convertit l'oxygène en H<sub>2</sub>O à des températures plus basses et en CO et CO<sub>2</sub> à des températures plus élevées. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Williams et al., (2000).
- ✓ Les proportions du CO et du CO<sub>2</sub> dans les gaz issus de la pyrolyse des noyaux de dattes en présence du ZSM-5 sont réduites. L'oxygène contenu dans les noyaux de dattes est converti en H<sub>2</sub>O. Ceci entraîne la diminution de la viscosité de la bio-huile. Ce résultat est en accord avec le résultat de Cai et al. (2018) qui ont également constaté que la présence du ZSM-5 lors de la pyrolyse de la balle de riz entraîne une diminution de la viscosité de la bio-huile.
- ✓ La densité de la bio-huile issue de la pyrolyse des noyaux de dattes en présence du catalyseur ZSM-5 diminue (tableau 3.34). Des effets similaires de l'ajout du catalyseur ZSM-5 sur la composition élémentaire de la bio-huile et sur son pouvoir calorifique supérieur (PCS) ont été trouvés par d'autres auteurs (Williams et al., 2000 ; Zhu et al., 2021).

Tableau 3.34: Effet de l'ajout du Zéolite ZSM-5 sur les rendements de pyrolyse et les propriétés des bio-huiles à un débit N<sub>2</sub> de 100 ml/min et à des vitesses de chauffe de 5 et 10°C/min

$\beta$ (°C/min)	Catalyseurs	Rendements de pyrolyse			Propriétés de bio-huile								
		Liquide (%)	Char (%)	Gaz (%)	Analyse élémentaire (%)					PCS (MJ/kg)	Densité (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosité (mPa.s)	
					C	H	N	O	S				
5	Sans ZSM-5	40,83	30,05	29,12	72,59	9,96	1,02	16,43	<LD	33,56	1,026	10,8	
5	Avec ZSM-5	43,48	30,08	26,44	73,58	10,63	0,9	14,89	<LD	34,37	1,020	8,54	
10	Sans ZSM-5	38,24	31,85	29,91	71,95	9,28	1,18	17,62	<LD	33,16	1,006	12	
10	Avec ZSM-5	42,09	30,68	27,23	72,84	10,13	1,52	15,51	<LD	34,02	0,995	10,16	

Concernant l'effet de l'ajout de des oxydes métalliques, les principaux résultats sont (Figures 3.66-3.68) :

Les évolutions de TG et DTG en fonction du temps de séjour et de la température en absence et en présence des oxydes métalliques sont assez semblables (Figures 3.67-3.68).

- ✓ En ajoutant du CaO ou d'alumine activée, la dégradation des noyaux de dattes est accélérée, entraînant ainsi une libération anticipée des gaz pyrolytiques et à des températures plus basses. Ces comportements sont attribués aux capacités de ces additifs

à accélérer les réactions chimiques qui se produisent en pyrolyse. C'est le rôle des catalyseurs. En effet, en présence de ces catalyseurs, le CO<sub>2</sub> et le CO se libèrent après environ 10-15 min de chauffage, à des températures d'environ 100-170 °C. D'autre part, le CH<sub>4</sub> et le C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> se libèrent après environ 20 min à plus de 200 °C. Quant à la production du H<sub>2</sub>, elle s'accélère plus remarquablement en présence du CaO, après environ 15 min du début de chauffe.

- ✓ En présence du CaO ou du MgO, une diminution du pourcentage volumique du CO<sub>2</sub> est constatée. En effet, en présence du CaO, le taux maximal du CO<sub>2</sub> atteint 50,03% (à 204,4 °C). Ceci est dû à l'absorption du CO<sub>2</sub> par le CaO pour former du CaCO<sub>3</sub>, qui se dégrade à plus de 800 °C, selon la réaction suivante :



Il baisse de 62,9% (à 331,6 °C) sans additifs, à 56,13% (à 302 °C) en présence du MgO.

- ✓ En présence du CaO, le taux maximum atteint du CO est le plus élevé, il est égal à 26,92% (à 233,5 °C). Cette observation pourrait être attribuée à la stimulation de la réaction de Boudouard sous l'effet de l'ajout du CaO. Cette réaction permet de former du CO à partir d'une réaction chimique entre le CO<sub>2</sub> et le carbone solide C, comme suit :



- ✓ Le taux maximum du CO atteint 14,71% (à 369,1 °C) en présence du MgO, qui est le taux le plus faible, comparant à ceux en absence et en présence d'autres additifs.
- ✓ En présence du CaO, la libération des gaz CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub> est plus importante. En effet, leurs taux maximums sont respectivement de 27,61% (à 423 °C), 9,44% (à 365,9 °C) et 37,80% (en fin de pyrolyse). Le CaO favorise la décomposition des composés organiques et la production accrue de ces gaz. En plus, ce catalyseur favorise les réactions de déshydrogénation et de décarboxylation (Wang et al., 2013 ; Zhou et al., 2017).
- ✓ L'ajout du MgO entraîne une diminution des taux maximums des gaz CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub>. Le MgO agit comme un agent réducteur qui minimise les émissions gazeuses.
- ✓ Les oxydes d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activé n'ont pas d'effet significatif sur les taux maximums du CO<sub>2</sub> et du CO, comparant aux autres additifs.
- ✓ L'ajout des oxydes d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activé entraîne une libération plus élevée du CH<sub>4</sub> et du H<sub>2</sub> comparant au cas de la pyrolyse des noyaux de dattes en absence d'additifs. En effet, leurs taux maximums sont respectivement de 21,20 et de 22,15% pour le CH<sub>4</sub> et de 15,57 et de 22,35% pour le H<sub>2</sub>. En revanche, le pourcentage maximum de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> diminue de 7,34% (en absence d'additifs) à 4,9% (en présence du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et à 6,71% (en présence du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activé). Ces pourcentages sont toujours plus élevés en présence du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activé en raison de son activation.

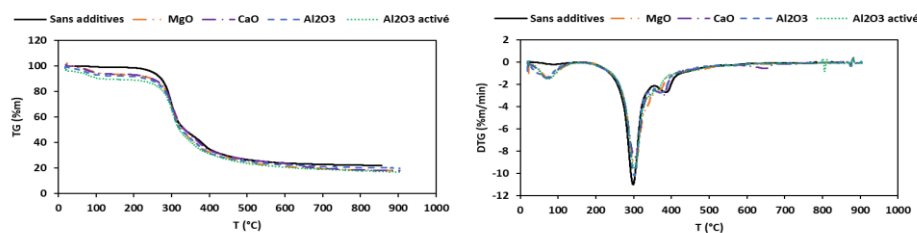


Figure 3. 66 : Evolutions de la perte en masse (TG) et sa dérivée (DTG) des noyaux de dattes, sans et avec des oxydes métalliques, en fonction de la température.

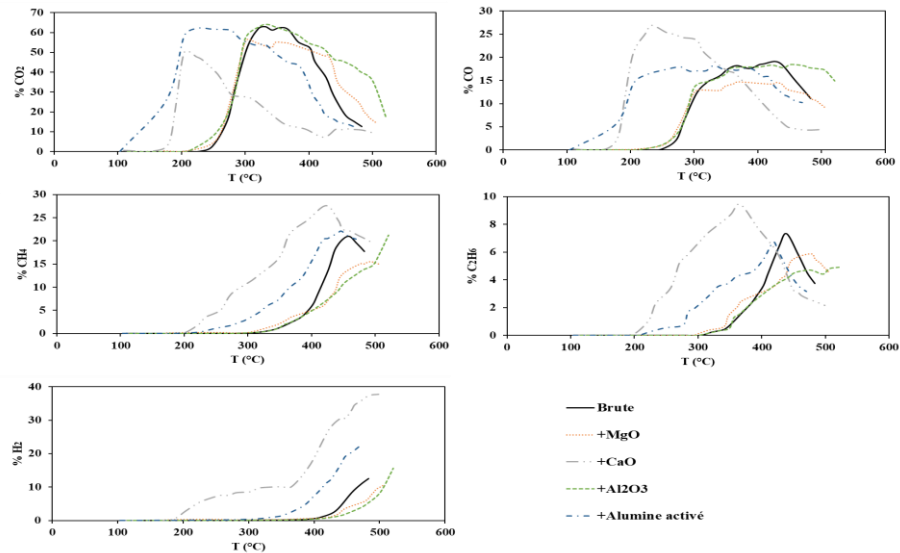


Figure 3. 67 : Evolutions des pourcentages volumétriques des gaz issus de la pyrolyse des noyaux de dattes, sans et avec différents additifs, à un taux de chauffage de 10 °C/min en fonction de la température.

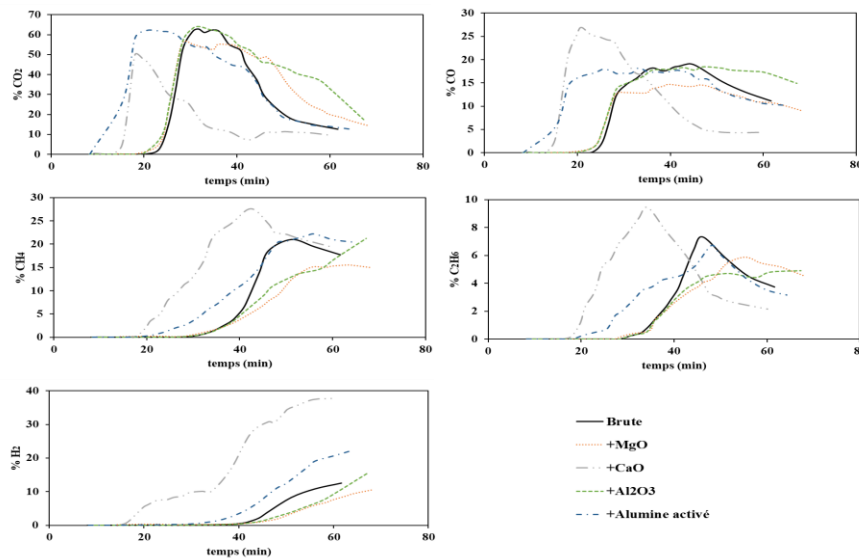


Figure 3. 68 : Evolutions des pourcentages volumétriques des gaz issus de la pyrolyse des noyaux de dattes, sans et avec différents additifs, à un taux de chauffage de 10 °C/min en fonction du temps

- ✓ L'ajout du MgO ou du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entraîne : i) une légère augmentation du rendement du liquide pyrolytique de 38,24% en absence d'additifs, à 38,80% en présence du MgO et à 38,41% en présence du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tableau 3.35). Des résultats similaires ont été trouvés par Alagu et al., (2018) et par Ozbay et al., (2018) ; ii) une diminution du rendement en char en présence de ces additifs et iii) une augmentation de la fraction gazeuse de 29,91% (en absence d'additifs) à 33,71% en présence du MgO et 32,91% en présence du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- ✓ L'ajout du CaO ou du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activé affecte négativement la production de la fraction liquide. En effet, son rendement décroît de 38,24% (en absence d'additifs) à 35,05% en présence du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activé. Cette décroissance est encore plus significative en présence du CaO, atteignant 30,85%. Ce résultat est en accord avec d'autres études portant sur l'effet de l'ajout du CaO sur les rendements des liquides pyrolytiques en utilisant différentes biomasses telles que Chen et al., (2019) ; Encinar et al., (2009) et Wang et al., (2020).

- ✓ L'ajout du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activé entraîne une diminution du rendement du char (de 31,85% à 29,08%) et une augmentation du rendement du mélange gazeux atteignant 35,87%. Cependant, une tendance inverse est observée en présence du CaO. Un rendement minimum en gaz (28,63%) et maximal en char (40,52%) sont atteints. L'augmentation remarquable du rendement en char, en utilisant du CaO, est principalement due à la formation du CaCO<sub>3</sub> suite à l'absorption du CO<sub>2</sub> par le CaO (Wang et al., 2020). Ces résultats sont en accord avec Chireshe et al., (2020) et Yaman et al., (2018).
- ✓ Le PCS des bio-huiles produites augmente en présence de l'un de ces additifs, à l'exception du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activé qui entraîne une légère diminution du PCS de 33,16 à 32,89 MJ/kg (tableau 3.35). Un PCS maximum de 35,76 MJ/kg est obtenu lors de l'ajout du MgO. Ces résultats sont principalement attribués à la capacité de désoxygénation de ces additifs, permettant ainsi de réduire la teneur en oxygène des bio-huiles produites et par conséquent d'augmenter leurs PCSs (Alagu et al., 2018 ; Pütün E., 2010 ; Stefanidis et al., 2016).
- ✓ La présence de l'un de ces additifs entraîne une diminution des densités. Les valeurs des densités des bio-huiles produites sont assez proches. Une valeur minimale de 0,957 g/cm<sup>3</sup> est obtenue en présence du MgO.
- ✓ La présence de l'un de ces additifs entraîne une diminution des viscosités des bio-huiles produites. L'ajout d'un de ces additifs permet de rompre les liaisons chimiques indésirables dans l'huile pyrolytique, ce qui réduit sa viscosité. Les valeurs les plus faibles sont celles obtenues en présence du CaO (6,24 mPa.s) ou du MgO (6,51 mPa.s).

Tableau 3.35: Distributions des rendements de pyrolyse des noyaux de dattes, sans et avec additifs, et principales caractéristiques des bio-huiles produites à un débit d'azote de 100 ml/min et une vitesse de chauffe de 10 °C/min

Additifs	Rendements de pyrolyse			Propriétés de bio-huile		
	Liquide (%)	Char (%)	Gaz (%)	PCS (MJ/kg)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosité (mPa.s)
<b>Sans additifs</b>	38,24	31,85	29,91	33,16	1,006	12
<b>MgO</b>	38,8	27,49	33,71	35,76	0,957	6,51
<b>CaO</b>	30,85	40,52	28,63	34,77	0,995	6,24
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	38,41	28,68	32,91	33,70	0,995	11,5
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activé</b>	35,05	29,08	35,87	32,89	0,995	8,74

### 7.5. Étude de l'effet de mélange de déchets sur la production des carburants/biogaz/chars

J'ai étudié l'effet de mélange de déchets sur la production des carburants/biogaz/chars. A titre d'exemples, je présente quelques résultats de pyrolyse de mélange équi-massique de déchets



thermoplastique de polyéthylène haute densité PEHD et de polypropylène PP (Figure 3.69 et tableau 3.36).



Figure 3. 69 : Exemples de liquides pyrolytiques produits par pyrolyse de mélange équi-massique PEHD-PP

- ✓ Le liquide de pyrolyse d'un mélange de déchets thermoplastiques 50%PEHD:50%PP émet des gaz dès le premier contact avec la flamme donc il est inflammable à la température ambiante. Sa viscosité est comprise entre la viscosité du liquide de la pyrolyse du PP et celle du liquide issu de la pyrolyse du PEHD. Ses caractéristiques du liquide sont généralement plus proches de celles de Kérosène. Le mélange des deux types des polymères diminue non seulement le point d'éclair mais aussi la viscosité par rapport à celle du PEHD. Il est composé de 47,07% des hydrocarbures lourds (>C<sub>15</sub>) et de 52,93% des hydrocarbures légers (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>) (tableau 3.36). Cette phase légère est élevée dans ce mélange que dans les liquides de PP et PEHD pyrolysés séparément. Ceci est confirmé par Xiaodong Jing et al qui ont montré aussi que la présence du PP dans le mélange diminue sa viscosité. Ils ont expliqué que ce mélange favorise la rupture des longues chaînes en des petites chaînes (Pinto et al., 1999).
- ✓ En comparant les trois liquides issus respectivement de la pyrolyse du PP, du PEHD et leurs mélanges équi-massique, nous avons constaté que le classement des composés avec C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> est : PP > (PP (50%) + HDPE (50%)) > PEHD (tableau 3.36). En comparant nos résultats à ceux de Ghoshal et al., qui ont montré que les rendements des produits liquides qui ont des nombres de carbone entre 11 et 13 sont classés comme suit : LDPE > (PP (50%) + LDPE (50%)) > PP (Xiaodong et al., 2014), nous déduisons que le liquide de pyrolyse avec le PEBD est plus léger par rapport au liquide avec PEHD.
- ✓ De même que le mélange 50%PEHD: 50%PP, le mélange 80%PEHD:20%PP permet d'avoir un liquide inflammable à la température ambiante. En plus, la viscosité de ce liquide est faible par rapport à celle du liquide obtenu de la pyrolyse du PEHD.
- ✓ Concernant la pyrolyse des mélanges des polymères, la présence du PE augmente la production d'alcane alors que la présence du PP favorise la formation des alcènes. Ces résultats issus de la Chromatographie Gazeuse - Spectrométrie de Masse GCMS sont en accord avec les résultats du ((Sakaki et al., 2012). L'intervalle de décomposition du mélange des polymères varie selon sa composition. En effet, la température de pyrolyse d'un mélange des déchets plastiques est généralement inférieure à celle du composant pur. Ceci est en accord avec Wee Kiat Pek et al (2015). Concernant le mélange de PP avec du PEHD, l'interaction entre ces deux types de déchets thermoplastiques ne peut se produire que lorsque la composition

massique de mélange varie de 20-80%. Les réactions secondaires ont généralement lieu lors du mélange de deux types de matières plastiques (Wee Kiat Pek and Ujjal Kumar Ghosh, 2015).

Tableau 3.36: Comparaison des propriétés des liquides pyrolytiques issus de la pyrolyse des déchets thermoplastiques et comparés aux carburants commercialisés

<b>Carburant</b>	<b>Masse volumique (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Point éclair (°C)</b>	<b>PCS (MJ/kg)</b>	<b>Viscosité (cP) à 40 °C</b>	<b>Composition en carbone</b>
<b>Essence</b>	743-751 (Perry et al., 2005)  (à 20 °C-30°C)	-46	47	0,41 (Perry et al., 2005)	C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub>
<b>Kérosène</b>	760-767 (Perry et al., 2005)  (à 20 °C-30°C)	38	46	1,7 (Perry et al., 2005)	C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub>
<b>Diesel</b>	870-1000	38 -58	45	3,35 (De-gang et al., 2005)	C <sub>12</sub> -C <sub>24</sub>
<b>Liquide de pyrolyse du PEBD</b>	765,44	<20	-	0,94	-
<b>Liquide de pyrolyse du PEHD</b>	735,625	32	45,235 ± 0,641	1,08	C <sub>9</sub> -C <sub>44</sub>  (entre C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> : 15,79% entre C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> : 21,05% > C <sub>15</sub> : 63,16 %)
<b>Liquide de pyrolyse du PP</b>	751,644	31	46,151 ± 1,33	0,67	C <sub>8</sub> -C <sub>41</sub>  (entre C <sub>8</sub> -C <sub>11</sub> : 38,09% entre C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> : 14,28% > C <sub>15</sub> : 47,63%)
<b>Liquide de pyrolyse de</b>	774,5	<25°C	-	0,77	-

<b>20%PEHD:80%PP</b>					
<b>Liquide de pyrolyse de 80%PEHD:20%PP</b>	756,88	<25°C	45,195± 0,87	0,88	-
<b>50%PEHD:50%PP</b>					
<b>Liquide de pyrolyse de 50%PEHD:50%PP</b>	759,878	<25°C	45,393± 0,87	0,80	C <sub>7</sub> -C <sub>34</sub> (entre C <sub>7</sub> -C <sub>11</sub> : 35,29% entre C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> : 17,64% > C <sub>15</sub> : 47,07 %)

### **7.6. Étude de l'effet de mélange de biomasses/déchets thermoplastiques sur la production des carburants/biogaz/chars par pyrolyse**

J'ai étudié l'effet de mélange de biomasses/déchets thermoplastiques sur la production des carburants/biogaz/chars par pyrolyse. En effet, le polyéthylène joue le rôle d'agent d'hydrogénation lors de la pyrolyse de la biomasse. Ceci présente des avantages potentiels tels qu'une augmentation du rendement et une amélioration de la qualité des huiles produits. Les principaux résultats sont (Tableau 3.37) :

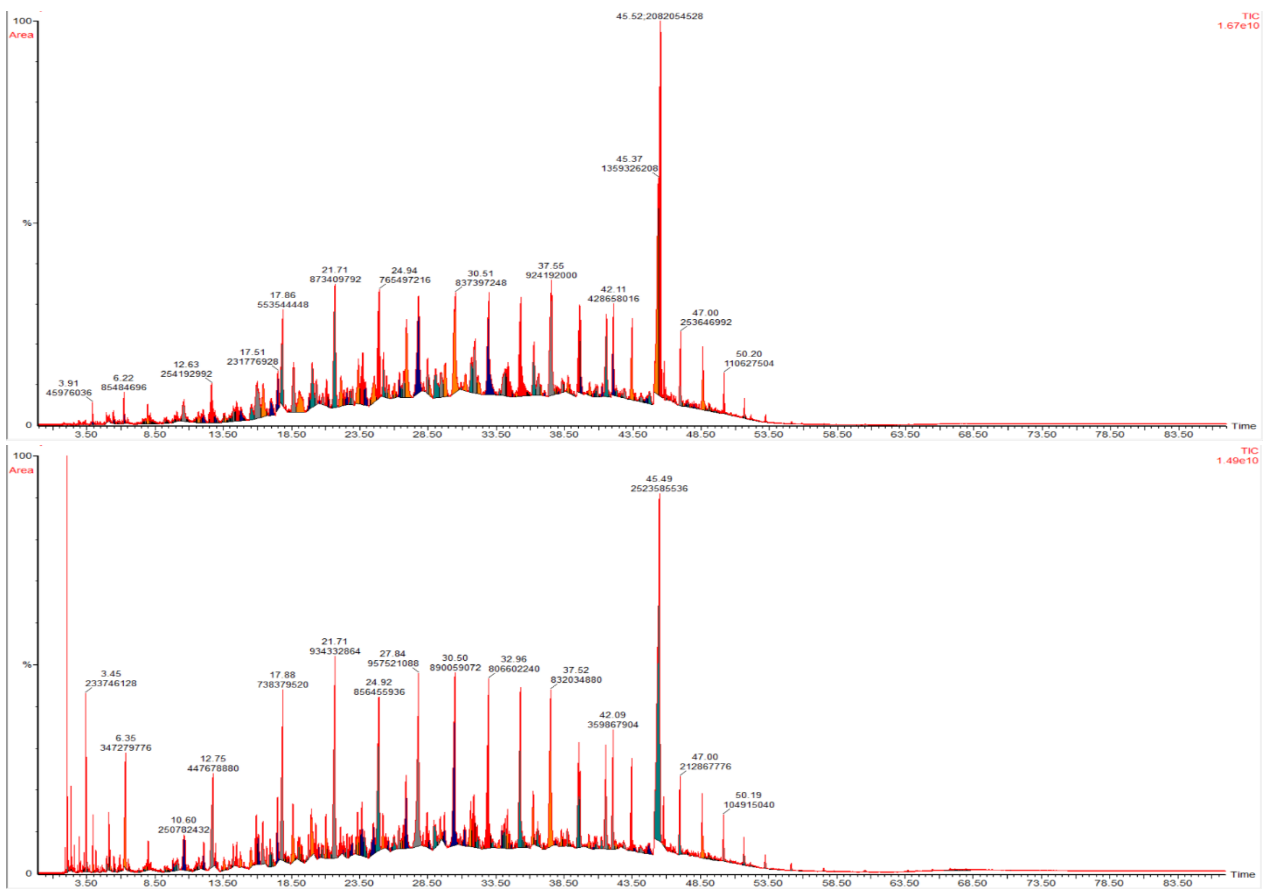
- ✓ L'ajout du PEHD entraîne une augmentation des teneurs massiques en carbone et en hydrogène respectivement de 2 % et 2,35 %. Ce résultat est en accord avec ceux de (Johansson et al. 2018) et (Hassan, Hameed, and Lim 2020).
- ✓ L'ajout du PEHD entraîne une diminution de la teneur massique en oxygène de 3,36 %. Sachant qu'une teneur élevée en oxygène entraîne une faible valeur du pouvoir calorifique supérieur (PCS) (Tamosiunas and Jeguirim 2020), l'ajout du PEHD permet donc d'augmenter le PCS. Ce dernier augmente de 29,10 pour le GO en absence de PEHD à 35,56 MJ/kg en présence du PEHD qui donc améliore la qualité de la biohuile en tant que combustible.
- ✓ Les mélanges de carburants M1 et M2 ont des PCS similaires à celui du diesel pur. Ils sont respectivement égaux à 45 et 43 MJ/kg. Leurs viscosités sont comparables à celle du diesel pur. Des viscosités et des points d'éclair très élevés peuvent entraîner une réduction de la volatilité et, par conséquent, une combustion moins efficace (Hadhoum et al. 2021).

Tableau 3.37: Caractéristiques des carburants produits comparés au diesel

<b>Echantillons</b>	<b>Diesel</b>	<b>GO</b>	<b>PEHD</b>	<b>GO/PEHD (1:1)</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>
<b>C (%)</b>	77,53	65	70,56	67	74,41	74,63
<b>H (%)</b>	12,32	7,9	10,7	10,25	12	11,7
<b>N (%)</b>	0	1,78	0	0,22	0	0

<b>O (%)</b>	10,15	25,1	18,74	21,75	13,78	13,67
		1				
<b>Viscosité à 40 °C (mPa,s)</b>	1,95	2,10	1,21	1,10	1,81	1,93
<b>Point d'éclair (°C)</b>	67	----	----	----	43	42
<b>PCS (MJ/kg)</b>	45,17	29,1	41,71	35,56	45	43
		0				

- ✓ Les chromatogrammes obtenus par analyse GC-MS des huiles M1 et de M2 comparés au diesel illustrent que :
  - La fraction volatile des huiles de diesel, de M1 et de M2 se compose d'un mélange complexe comprenant plus de 200 composés, principalement des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, des acides carboxyliques, des alcools et des esters (tableaux 3.38-3.42).
  - Les chromatogrammes obtenus par analyse GC-MS des huiles de diesel, de M1 et de M2 similaires à ceux du diesel (Figure 3.70).



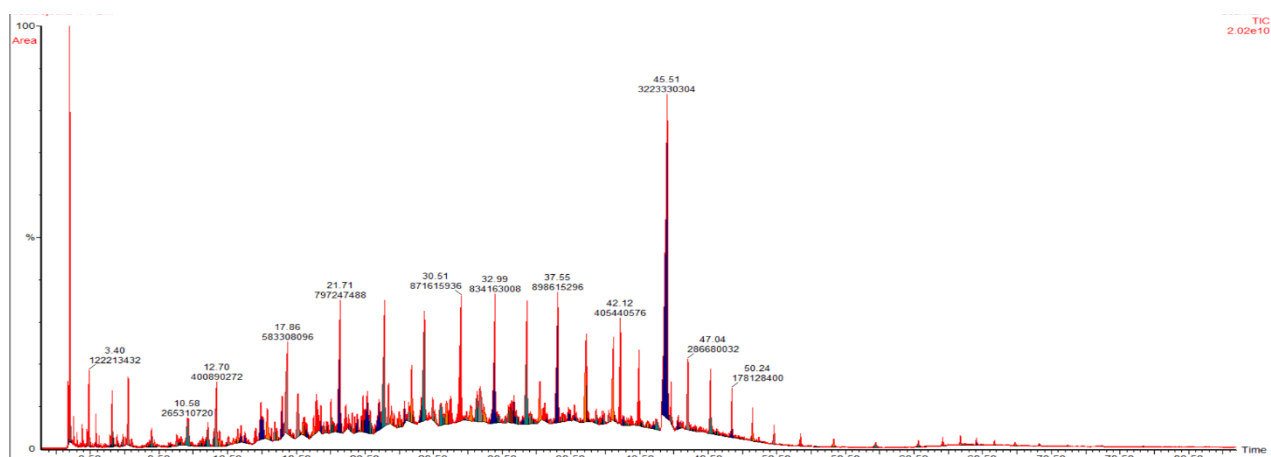


Figure 3. 70 : Chromatogrammes du : a) diesel, b) le mélange M1, c) le mélange M2

Tableau 3.38: Composition chimique du carburant de référence : diesel

Temps de rétention	Surface %	Composés	Formule
10,62	0,75	BENZENE, (3,3-DIMETHYL-BUTYL)-	C12H18
12,64	1,05	NONANE	C9H20
15,57	0,5	2-HYXADECENE, 2, 6, 10, 14-TETRAMETHYL-	C20H40
16	1,9	NONANE, 4-methyl-	C10H22
17	0,77	CYCLOPENTANE, 1-METHYL-3-(2-METHYLPROPYL)-	C10H20
17,52	1,1	BENZENE, 1, 3, 5-TRIMETHYL-	C9H12
17,88	2,25	DECANE	C10H22
18,66	1,5	TRICHLOROACETIC ACIDE 3-METHYL-BUTYL ESTER	C7H11O2Cl3
19	1,25	DECANE, 2-CYCLOHEXYL-	C16H32
20	1,44	9, 12-OCTADECADIENOIC ACID, (2-PHENYL-1,3-DIOXOLAN-4-YL) METHYL ESTER	C28H42O4
21,73	3,18	DODECANE, 2, 6, 11 – TRIMETHYL-	C15H32
22,12	0,9	(R)-(-)-(Z)-14-	C17H34O

METHYL-8- HEXADECEN-1-OL			
23,73	1,7	HEXADECANE, 1- CHLORO-	C16H33Cl
24,95	3,02	DODECANE	C12H26
25,26	0,7	UNDECANE, 2, 6- DIMETHYL-	C13H28
26,94	2	10-HENEICOSENE, 11-PHENYL-	C27H46
27,84	3,5	EICOSANE	C20H42
28,48	0,73	NAPHTHALENE, 1, 2, 3, 4- TETRAHYDRO-2, 6- DIMETHYL-	C12H16
29	1,07	OCTADECANE, 1- (ETHENYLOXY)-	C20H40O
29,42	0,97	1- CHLOROEICOSANE	C20H41Cl
33	3,5	TETRATETRACONT ANE	C44H90
37,55	3,41	HEPTADECANE, 2, 6, 10, 15- TETRAMETHYL-	C21H44
42,13	1,45	TRIDECANOIC ACID, METHYL ESTER	C14H28O2
45,54	5,22	9-OCTADECENOIC ACID (Z)-, METHYL ESTER	C19H36O2

Tableau 3.39: Composition chimique du carburant produit M1

Temps de rétention	Surface %	Composés	Formule
5,14	0,54	TOLUENE	C7H8
6,35	1,47	OCTANE	C8H18
10,63	1,14	BENZENE, 1, 3-DIMETHYL-	C8H10
12,10	0,52	O-XYLENE	C8H10
12,77	1,89	NONANE	C9H20

15,93	0,88	BENZENE, (1,3,3-TRIMETHYLNONYL)-	C18H30
16,42	0,83	UNDECANE, 2, 6-DIMETHYL-	C13H28
17,50	1,16	BENZENE, 1,3,5-TRIMETHYL-	C9H12
17,90	2,72	DECANE	C10H22
18,63	1,13	TRICHLOROACETIC ACID 3-METHYLBUTYL ESTER	C7H11O2Cl3
19,97	1,13	6, 9, 12-OCTADECATRIENOIC ACID, PHENYLMETHYL ESTER, (Z,Z,Z)-	C25H36O2
21,73	3,53	UNDECANE	C11H24
23,7	0,99	HEXADECANE, 1-CHLORO-	C16H33Cl
24,52	1,11	2-METHYLOCTADECANE-7,8-DIOL	C19H40O2
24,94	3,31	DODECANE	C12H26
26,92	1,33	1H-INDENE, 1-ETHYL-2,3-DIHYDRO-1-METHYL-	C12H16
27,86	3,61	DECANE, 2,3,5-TRIMETHYL-	C13H28
30,51	3,15	TETRADECANE	C14H30
31,9	1,01	HEPTACOSANE, 1-CHLORO-	C27H55Cl
32,96	2,86	EICOSANE	C20H42
35,31	2,22	EICOSANE, 10-METHYL-	C21H44
37,54	2,97	HEPTADECANE, 2,6,10,15-TETRAMETHYL-	C21H44
39,6	1,56	TETRATETRACONTANE	C44H90
42,12	1,11	TRIDECANOIC ACID, METHYL ESTER	C14H28O2
45,51	7,24	9-OCTADECANOIC ACID (Z)-, METHYL ESTER	C19H36O2

Tableau 3.40: Composition chimique du carburant produit M2

Temps de rétention	Surface %	Composés	Formule
5,1	0,69	TOLUENE	C7H8
6,29	1,02	OCTANE	C8H18
10,59	1,15	BENZENE, 1, 3-DIMETHYL-	C8H10
12,07	0,5	O-XYLENE	C8H10
12,72	1,4	NONANE	C9H20
15,94	0,97	BENZENE, (1,3,3-TRIMETHYLNONYL)-	C18H30
16,42	0,71	TRIDECANE, 7-METHYL-	C14H30
17,50	1,2	BENZENE, 1,2,3-TRIMETHYL-	C9H12

17,88	2,51	DECANE	C10H22
18,63	1,18	TRICHLOROACETIC ACID 3-METHYLBUTYL ESTER	C7H11O2Cl3
19,99	1,13	CHOLESTA-8,24-DIEN-3-OL,4 METHYL-,(3,BETA, 4,ALPHA,-)	C28H46O
21,05	0,66	7-METHOXYMETHYL-2,7-DIMETHYLCYCLOHEPTA- 1,3,5-TRIENE	C11H16O
21,72	3,42	UNDECANE	C11H24
22,13	0,67	PENTADECANAL-	C15H30O
23,70	1,54	HEXADECANE, 1-CHLORO-	C16H33Cl
24,55	1,30	2-METHYLOCTADECAN-7,8-DIOL	C19H40O2
24,96	3,25	DODECANE	C12H26
25,24	0,54	UNDECANE, 2,6-DIMETHYL-	C13H28
26,92	1,41	10-HENEICOSENE, 11-PHENYL-	C27H46
27,87	3,11	5-ETHYLDECANE	C12H26
29	0,94	OCTADECANE, 1-(ETHENYLOXY)-	C20H40O
29,77	0,9	TRITETRACONTANE	C43H88
30,53	3,28	TETRADECANE	C14H30
31,93	1,41	HEPTACOSANE, 1-CHLORO-	C27H55Cl
33,01	3,42	EICOSANE	C20H42
35,34	2,40	NONADECANE, 9-METHYL-	C20H42
36,27	0,9	PENTADECANE, 2,6,10-TRIMETHYL-	C18H38
37,57	3,12	HEPTADECANE, 2,6,10,15-TETRAMETHYL-	C21H44
39,64	1,72	TETRATETRACONTANE	C44H90
45,53	8,20	9-OCTADECANOIC ACID (Z)-, METHYL ESTER	C19H36O2

## 8- Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai synthétisé et commenté les principaux résultats de plusieurs thèses et masters encadrés portant sur l'intensification des transferts avec des applications aux procédés énergétiques de valorisation des résidus pour produire des biocarburants / biogaz / biochars / hydrochars. Je me suis focalisée principalement sur la production des liquides et des gaz. La production des biochars et des hydrochars sont présentés dans les productions scientifiques figurant en annexes. En effet, plusieurs articles dans des revues scientifiques internationales indexées, chapitres de livres, articles de proceedings avec DOI, et communications internationales avec actes portant sur mes travaux de recherche seront présentés en annexes.

Dans un premier temps, j'ai présenté un exemple de modélisation numérique de prédiction des comportements thermiques des résidus pour le cas des pneus usés (thèse de Hiba



REJEB). Ensuite, j'ai synthétisé et comparé plusieurs travaux portant sur l'optimisation énergétique des procédés énergétiques de valorisation des résidus (Biomasses et polymères) en présentant des exemples de valorisation des déchets de grignons d'olives sans et avec imprégnation avec de la margine, sans et avec additifs, des déchets de coques d'amandes sans et avec de la margine, des déchets de palmiers dattiers sans et avec additifs sans et avec additifs par pyrolyse et carbonisation hydrothermale, des déchets de pneus usés sans et avec additifs par pyrolyse et des déchets thermoplastiques : Polypropylène, Polyéthylène haute densité, Polyéthylène basse densité sans et avec additifs par pyrolyse.

Dans un second temps, j'ai résumé et commenté les principaux résultats issus des analyses préliminaire de caractérisation physico-chimiques des résidus de polymères et de biomasses, des analyses thermogravimétriques des résidus de polymères et de biomasses.

Ensuite, j'ai décrit quelques installations de production énergétique de carburants/biogaz/biochars que j'ai contribué à leurs fabrications et leurs mises en place. Ces installations ont permis à assurer plusieurs études des effets de nombreux paramètres conceptuels et fonctionnels.

Finalement, j'ai présenté dans ce chapitre quelques principaux résultats des effets de la vitesse de chauffe, du débit d'azote, de la nature et de la quantité d'additifs, d'ajout des additifs, de mélange de déchets et de mélange de biomasses/déchets thermoplastiques sur la production des carburants/biogaz/chars par pyrolyse. J'ai prouvé que l'ajout d'additifs spécifiques permet de d'améliorer généralement la production des vecteurs énergétiques. À titre d'exemples, l'ajout d'additifs tels que le  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $MgO$ ,  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$ , ainsi que l'imprégnation avec de la margine lors de la pyrolyse des grignons d'olives est généralement plus efficace que l'ajout du  $CaO$  et ZSM-5. En revanche, le  $CaO$  s'est révélé être un des catalyseurs les plus appropriés pour la production de vecteurs énergétiques tels que  $H_2$  (39,5 %) et  $CH_4$  (25,3 %). Par exemples, lors de la pyrolyse des grignons d'olives, l'ajout de 20% de  $K_2CO_3$  permet de produire un taux maximum de  $H_2$  d'environ 38,9% et l'ajout de 20 % de  $Na_2CO_3$  permet de produire un taux maximum de  $CH_4$  d'environ 25,9 %. J'ai également constaté que l'utilisation de mélanges d'additifs spécifiques lors de la pyrolyse des grignons d'olives est généralement plus efficace pour la production d'une huile organique plus désoxygénée que l'utilisation d'additifs séparés.

Les études que j'ai effectué sur les comportements thermiques des biomasses et des déchets thermoplastiques et leurs mélanges par analyse thermogravimétrique (ATG) a permis de comprendre les étapes de dégradation thermiques, de déterminer les différents pics ainsi que leurs durées et leurs intervalles de températures, d'évaluer l'impact de différents paramètres tels que la vitesse de chauffe, le débit d'azote, l'imprégnation avec la margarine et l'ajout d'additifs spécifiques sur la pyrolyse étude et de réaliser des études cinétiques qui ont permis de déterminer les énergies d'activation et les paramètres pré-exponentielles en utilisant différents modèles cinétiques. Ces résultats sont précieux pour optimiser les paramètres conceptuels et fonctionnels des procédés de valorisation énergétiques des résidus.

Plusieurs banques de données expérimentales ont été récoltées via des séries d'expériences de pyrolyse en se basant sur les résultats des analyses préliminaires et des analyses thermogravimétriques. J'ai illustré et commenté les différents taux de conversion et les différents profils d'évolution des différents paramètres en fonction du temps et de la température. J'ai présenté et comparé les résultats des différentes analyses de caractérisation des produits de

pyrolyse, à savoir les résultats de la micro-chromatographie gazeuse (GC), l'analyse élémentaire (AE), la calorimétrie permettant la détermination du pouvoir calorifique supérieur (PCS), ainsi que l'analyse de Chromatographie Gazeuse- Spectrométrie de Masse (GC-MS). Ces analyses ont permis de caractériser les gaz de pyrolyse et les carburants produits. Les résultats ont prouvé, par exemples pour le cas des grignons d'olives principalement que :

- ✓ l'ajout d'additifs spécifiques tels que  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , CaO, MgO, des coquilles des huîtres, des coquilles d'œufs calcinées et la margine améliore la qualité de la bio-huile : Ceci permet de réduire la teneur en oxygène et en acides. Ainsi, il permet d'augmenter le PCS et de réduire la corrosivité des bio-huiles.
- ✓ l'ajout de mélanges d'additifs permet généralement de réduire la teneur en oxygène de la fraction organique. Les bio-huiles les plus désoxygénées ont été produits en ajoutant les mélanges suivants : (10%  $K_2CO_3$  +10% MgO) et (10%  $K_2CO_3$  +10%  $Al_2O_3$ ). Ceci a généralement améliorer le COP.
- ✓ l'ajout des mélanges d'additifs spécifiques permet généralement de diminuer la concentration d'acides, qui sont souvent responsables de la corrosivité des bio-huiles : Les mélanges (10%  $K_2CO_3$  + 10%  $Na_2CO_3$ ) et (10%  $K_2CO_3$  + 10% MgO) ont permis de produire des biocarburants ayant des d'acides à plus faibles concentrations (de l'ordre de 4 à 5 %).
- ✓ l'ajout de mélanges d'additifs peut entraîner une augmentation significative de la concentration en alcools des carburants produits. Ceci favorise la production d'alcools dans les carburants.
- ✓ l'ajout des mélanges d'additifs a également permis de réduire la concentration des composés indésirables hautement réactifs, tels que les aldéhydes et les composés azotés, qui ont un impact sur la stabilité des carburants.
- ✓ l'ajout du polyéthylène haute densité PEHD lors de la pyrolyse sous pression des grignons d'olives permet d'améliorer les caractéristiques des carburants produits : le polyéthylène joue généralement le rôle d'agent d'hydrogénation lors de la pyrolyse de la biomasse. Ceci permet d'améliorer le rendement et la qualité des carburants produits. Les teneurs massiques en carbone et en hydrogène augmentent et celle en oxygène diminue permettant ainsi d'améliorer le PCS des carburants produits.

Dans le troisième chapitre, je synthétiserai des résultats de travaux de thèses encadrés sur les études des performances et des gaz d'échappement de moteur à combustion interne fonctionnant en utilisant ces carburants produits.

## 9- Références bibliographiques

- Ayanoğlu and R. Yumrutaş, "Production of gasoline and diesel like fuels from waste tire oil by using catalytic pyrolysis," *Energy*, vol. 103, pp. 456–468, (2016).
- Bensidhom, G., Arabiourrutia, M., Trabelsi, A. B. H., Cortazar, M., Ceylan, S., & Olazar, M. (2021). Fast pyrolysis of date palm biomass using Py-GCMS. *Journal of the Energy Institute*, 99, 229-239.
- Bensidhom, G., Hassen-Trabelsi, A. B., Alper, K., Sghairoun, M., Zaafouri, K., & Trabelsi, I. (2018). Pyrolysis of Date palm waste in a fixed-bed reactor: Characterization of pyrolytic products. *Bioresource technology*, 247, 363-369.

Berrich E., Dhahak A., Touati A., Aloui F., Experimental Investigation of Polypropylene Pyrolysis for Fuel Production, *Exergy for A Better Environment and Improved Sustainability 2*, Springer International Publishing, 461-470., (2018).

Berrich, E., Salhi, M., Romdhane, M., & Aloui, F., Experimental study of nitrogen flow rate effect on olives pomaces wastes pyrolysis using thermogravimetric analysis. *International Journal of Global Warming*, 27(2), 143 (2022).

Chouchene, Ajmia. “Eorique de Proc ´ Ajmia CHOUCHENE Etude Expérimentale et Théorique de Procédés de Valorisation de Sous-Produits Oléicoles Par Voies Thermique et Physico-Chimique.” (2010).

Couhert, C. (2007). *Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés: production de gaz de synthèse* (Doctoral dissertation, École Nationale Supérieure des Mines de Paris).

Damartzis T., Vamvuka D., Sfakiotakis S., and Zabaniotou A., “Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA),” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 10, pp. 6230–6238, (2011).

Fadhil, A. B., Alhayali, M. A., & Saeed, L. I. (2017). Date (*Phoenix dactylifera L.*) palm stones as a potential new feedstock for liquid bio-fuels production. *Fuel*, 210, 165-176.

Ferry M.H «Handbook of Polymer Science and Technology», Nicholas Cheremisinoff, volume 2, Brazil, 57 pages, (2012).

Greene J. «Classes of Polymeric Materials», *Science of Rubber Compounding Introduction Polymers*. Université de Californie CHICO, (2001).

Guo J., and Lua A. C., “Kinetic study on pyrolytic process of oil-palm solid waste using two-step consecutive reaction model,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 20, no. 3, pp. 223–233, (2001).

Jeguirim M., Goddard M.L., Tamosiunas A., Berrich E., Azzaz A. A., Praspaliauskas M., Jellali S., Olive mill wastewater: From a pollutant to green fuels, agricultural water source and bio-fertilizer. *Biofuel production. Renewable Energy*, Elsevier, 149, pp.716, 724, (2020).

Juma M., Koreňová Z., Markoš J., Annus J., and Jelemenský L., “Pyrolysis and combustion of scrap tire,” *Pet. Coal*, vol. 48, no. 1, pp. 15–26, (2006).

Rejeb H., Berrich E., Hachemi M.C., Aloui F., (2019). Kinetic Study Of Waste Tires Pyrolysis By Thermogravimetric Analysis Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Method, 12th International Exergy, Energy, and Environment Symposium (IEEEES-11), p. 264, 14 - 18, July 2019, Channai, India, ISBN: 978-93-5382-239-2. DOI:10.1007/978-3-030-51210-1\_52.

Rejeb H., Valorisation énergétique des pneus usés en utilisant des catalyseurs spécifiques pour la production de gaz/carburant, Thèse de doctorat, Université de Gabès, Ecole Nationale d’Ingénieurs de Gabès, (2021).

Rejeb H., Berrich E., Chahbani M.H., Pyrolysis configurations effects on scrap waste tires pyrolysis products, 10th International Renewable Energy Congress (IREC), 1-6, 26-28 mars 2019, Sousse, Tunisie. ISBN. 978-1-7281-0141-5, (2019).

Rejeb H., Berrich E., Chahbani M. H., Aloui F., Energetic valorisation of waste tyres by pyrolysis: catalyst effect on tyres derived oil and gases, *International Journal of Global Warming* 20 (3), 187-202. <https://doi.org/10.1504/IJGW.2020.106593>, (2020).

Rejeb H., Berrich E., Chahbani M. H., Energetic valorization of used tires by pyrolysis: effect of catalysts on biofuel. *MATEC Web of Conferences*, EDP sciences, 2020, 307, pp.01045. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202030701045>, (2020).

- Salhi, M., Berrich, E., Romdhane, M., & Aloui, F., Experimental investigation of additives effect on olive pomaces pyrolysis: Oyster shells and olive mill waste water. *Biomass and Bioenergy*, 175, 106815, (2023).
- Salhi, M., Berrich, E., Romdhane, M., & Aloui, F. Experimental investigation of performance and exhaust emissions of pyrolytic olive pomaces biofuels blends without and with additives fueled internal combustion engine. Book chapter. *Handbook of Thermal Management Systems e-Mobility and Other Energy Applications*. 2023, Pages 785-800, (2023).
- Salhi, M., Berrich, E., Romdhane, M., & Aloui, F., Performance and exhaust emissions of an internal combustion IC engine operated with olive pomace pyrolysis oil». The twenty first Tunisia Chemistry Conference TCC 2022, 18-21 December 2022, Rosa Beach Hotel, Skanès-Monastir, Tunisia, (2022).
- Salhi, M., Berrich, E., Romdhane, M., & Aloui, F., Heating rates effects on Olives Pomaces pyrolysis gases». First International Conference on Materials for the Environment, Energy and Bioresource Applications. *Advanced Materials for Energy and the Environment Laboratory*, 21-23Jun 2022, University of Quebec at Trois-Rivières, Quebec, Canada, (2022).
- Sharara M. A., Holeman N., Sadaka S. S., and Costello T. A., “Pyrolysis kinetics of algal consortia grown using swine manure wastewater,” *Bioresour. Technol.*, vol. 169, pp. 658–666, (2014).
- Shuping Z., Yulong W., Mingde Y., Chun L., and Junmao T., “Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 1, pp. 359–365, (2010).
- Yaman, Serdar. “Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks.” *Energy Conversion and Management* 45(5): 651–71, (2004).

### **Chapitre 3 :**

## **Étude des moteurs à combustion interne MCI fonctionnant avec des carburants « deuxième génération »**



## ***1- Introduction***

Dans ce chapitre, je propose une étude comparative illustrée des études de performance d'un moteur à combustion interne MCI fonctionnant avec des biocarburants « deuxième générations » produits et caractérisés dans le cadre des thèses en co-encadrement avec l'ENIG de madame Mansoura SOLTANI, de madame Ilham SOLTANI et de la thèse en cotutelle avec l'Université de Béni MELLAL dans le cadre du projet PHC MAGHREB de Monsieur Hicham DAHMAN.

Dans un premier temps, je présenterai et je comparerai les principaux résultats expérimentaux des études de l'effet des biocarburants « deuxième génération » sur le rendement du moteur MCI.

Dans un second temps, je commenterai et comparerai les principaux résultats des études sur la consommation spécifique du MCI.

En dernier temps, je synthétise et compare les principaux résultats sur les études de l'effet des biocarburants « deuxième génération » sur les émissions des gaz d'échappement et sur les particules de suies.

## ***2- Étude de l'effet des biocarburants « deuxième génération » sur le rendement du moteur***

Dans le travail de thèse de madame Mansoura SALHI (qui serait soutenu le 20 décembre 2023), deux mélanges composés de 75% de diesel pur (B0) et de 25% d'huile de pyrolyse (GO-HP) ou de 25% d'huile de pyrolyse (GO-HPC) ont été utilisés pour déterminer l'effet des mélanges d'huiles pyrolytiques de grignons d'olive sur les performances et les émissions gazeuses d'un moteur à combustion interne MCI (tableau 3.41) :

- ✓ La première biohuile a été produite par pyrolyse des grignons d'olive brute pour une température de chauffe maximale de  $T = 550^{\circ}\text{C}$ , une vitesse de chauffe de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et un débit d'azote de  $100 \text{ ml}/\text{min}$ .
- ✓ La deuxième biohuile a été produite en ajoutant 10 %  $\text{CaCO}_3$  et 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour les mêmes conditions opératoires. Ces conditions ont été déterminées suite à une étude d'optimisation à petite échelle par analyse thermogravimétrique ATG et à l'échelle du laboratoire par pyrolyse lente. Le mélange de catalyseurs (10 %  $\text{CaCO}_3$  et 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) favorise la production de la fraction organique du biohuile (résultats de l'analyse GCMS).
- ✓ Ces deux mélanges ont été traités, filtrés, agités (à température ambiante, 60 minutes), décantés (24h). La couche supérieure de chaque mélange, nommé respectivement B10 et B10-cat, a été utilisée pour étudier le fonctionnement du MCI. Ces mélanges sont constitués de 90% en volume de diesel et de 10% d'huiles pyrolytiques, respectivement GO-HP et GO-HPC.

Les caractéristiques des huiles pyrolytiques GO-HP, GO-HPC et des mélanges préparés B10 et B10-cat ont été mesurés et comparés au Diesel étant le biofuel de référence (tableau 3.41) :

- ✓ Les GO-HP et GO-HPC ont des viscosités dynamiques de 7,3 et 8,4 cP respectivement, comparant au diesel conventionnel (1,7 cP).
- ✓ Leurs densités sont respectivement égales à  $1057,4$  et  $1036,7 \text{ kg}/\text{m}^3$  (celle du diesel est égale à  $852 \text{ kg}/\text{m}^3$ ).

- ✓ Leurs points d'éclair sont respectivement égaux à 60 et 52 °C respectivement (valeurs proches de celles trouvées par (Jeguirim and Tamosiunas, 2020) 63,9 °C et par (Fadhil and Kareem 2021) 51,0 °C).
- ✓ Leurs Pouvoirs Calorifiques Supérieurs PCS sont respectivement égaux à 24,3 et 26,8 MJ/kg (PCS du diesel 43 MJ/kg). Leurs mélanges avec le diesel permettrait d'augmenter leurs teneurs en Oxygène et donc leurs PCS (Arumugam and Ponnusami 2017). Ceci permettrait d'améliorer la combustion interne dans le MCI.

Concernant les propriétés des mélanges B10 et B10-cat :

- ✓ leurs viscosités sont presque égales à celle du diesel,
- ✓ leurs Pouvoirs Calorifiques Supérieurs PCS sont respectivement égaux à 36,18 et à 36,12 MJ/kg. Ils sont proches du PCS du diesel (43 MJ/kg),
- ✓ leurs indices du cétane (respectivement de 51,42% et 51,04%) sont inférieurs à celui du diesel pur (57,56%). L'indice de Cétane est un nombre utilisé pour estimer la qualité et la composition du carburant. Ce nombre représente le temps entre le moment où le carburant est injecté dans un moteur et le début de la combustion. La faible indice du cétane peut produire du Knock dans le moteur, tandis qu'une indice élevée du cétane réduit le temps d'allumage (Ledan 2014).
- ✓ Leurs points d'éclair sont respectivement égaux à 61°C et 51°C. Celui du diesel est égal à 67°C. Le point d'éclair, appelé aussi le point d'inflammabilité, est la température la plus basse à laquelle un corps combustible émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'énergie calorifique. Un point d'éclair et une viscosité plus élevés entraînent une volatilité plus faible, puis une mauvaise combustion (Hadhoun et al. 2021).

Tableau 3.41: Propriétés des biocarburants GO-HP, GO-HPC, du diesel pur B0 et de leurs mélanges B10 et B10-cat

	Analyse élémentaire (% massique)					Masse Volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosité Dynamique (cP)		T <sub>éclair</sub> (°C)	PCS (MJ/kg)	Indice du cétane
							26 °C	40 °C			
	C	H	N	O	S						
<b>GO-HP</b>	52,9	5,9	0,6	40,6	LD	1057,4	-	7,3	60	24,3	-
<b>GO-HPC</b>	57,7	6,6	0,8	34,9	LD	1036,7	-	8,4	52	26,8	-
<b>B0</b>	82,51	13,33	LD	4,16	LD	852	2,4	1,73	67	43	57,56
<b>B10</b>	80,77	12,94	LD	6,29	LD	-	2,44	1,74	61	36,18	51,42
<b>B10-cat</b>	78,66	12,56	LD	8,78	LD	-	2,44	1,75	51	36,12	51,04

Nous avons également étudié, dans le cadre de la thèse de doctorat de madame Ilham SOLTANI (dont la soutenance est prévue le 20 décembre 2023), les performances et les



émissions gazeux d'un MCI en utilisant des biocarburants que nous avons produits *par pyrolyse des noyaux de dattes sans catalyseur* (biocarburant B1) et avec 20% massique des catalyseurs ZSM-5 (Biocarburant B2) et avec 20% massique du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Biocarburant 3) à une vitesse de chauffe de 10°C/min (tableau 3.42). Ces biocarburants ont été mélangés à 75% (volumique) de diesel pour obtenir les mélanges M1, M2 et M3. Afin d'évaluer l'effet du pourcentage d'ajout de biocarburant sur le fonctionnement du MCI, le B1 a été mélangé au diesel à 50% volumique (M1'). Ces mélanges ont été agités magnétiquement (environ 1 heure), décantés (24 heures) pour éliminer la partie non miscible avec le diesel. Après traitement, les pourcentages des biocarburants sont finalement : M1 (19,19%), M2 (21,96%) et M3 (21,21%). Le pourcentage final du B1 dans le mélange M1' est de 47,05%.

Les principaux résultats des caractéristiques des différents carburants produits montrent que :

- ✓ les densités et les viscosités des mélanges sont proches de celles de diesel conventionnel.
- ✓ l'ajout d'un pourcentage de carburant au diesel améliore les propriétés des mélanges (carburant/diesel), notamment en augmentant leurs pouvoirs calorifiques supérieurs et en réduisant leurs densités et leurs viscosités. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Hadhoum et al. (2021).
- ✓ M1 contient plus de Carbone et d'Hydrogène, et moins d'Azote et d'Oxygène par rapport au mélange M1'. Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) de M1 (42,71 MJ/kg) est supérieur à celui de M1' (39,15 MJ/kg). Les teneurs en Carbone et en Hydrogène sont proportionnelles au PCS, tandis que les teneurs en oxygène et en azote sont inversement proportionnelles (Chang et al., 2018).
- ✓ l'indice de cétane du M2 est le plus élevé (54,05), suivi du M3 (52,44), puis M1 (51,21) et finalement M1' (47,1). Il est proche de celui du diesel (57,56). Cet indice de cétane élevé reflète une meilleure qualité du carburant et de ses propriétés d'inflammation (Liu et al., 2010 ; Meher et al., 2006) car il est un indicateur de la facilité d'allumage et de la rapidité de combustion d'un carburant dans un moteur diesel.
- ✓ M2 et M3 contiennent légèrement plus de Carbone et moins d'Oxygène et des teneurs en Hydrogène et en Azote inchangées comparés à M1. Par conséquent, leurs PCS sont légèrement supérieurs à celui de M1 (Fadhil et al., 2017).
- ✓ les points éclair des mélanges M2 et M3 sont légèrement inférieurs à celui du diesel. L'inflammabilité du carburant est meilleure quand le point éclair est bas.

Tableau 3.42: Propriétés physico-chimiques des mélanges biocarburants comparées au diesel

Analyses	Diesel conventionnel		M1	M1'	M2	M3
	Références	Valeurs				

<b>Analyse élémentaire</b>						
<b>C %</b>		86,21	80,58	76,16	82,87	81,37
<b>H %</b>		13,79	12,57	11,09	12,72	12,63
<b>N %</b>	Nour et al. (2019)	-	0,22	0,30	0,21	0,23
<b>S %</b>		-	< LD	< LD	< LD	< LD
<b>O %</b>		0	6,63	12,45	4,2	5,77
<b>Analyses approximatives</b>						
<b>Densité (Kg/m<sup>3</sup>)</b>		820-852	853,42	897,75	842,92	865,57
<b>PCS (MJ/kg)</b>	Hadhoum et al. (2021) et Alagu et al. (2018)	45	42,71	39,15	43,29	42,91
<b>Viscosité à 40 °C (mPa.s)</b>		1,71	2,18	3,69	2,62	2,39
<b>Point éclair (°C)</b>		52-67	61	85	59	60
<b>Indice de cétane</b>		57,56	51,21	47,1	54,05	52,44

« - » : Pas d'information.

« <LD » : Inférieur à la limite de détection.

Le rendement effectif d'un moteur est le rapport entre la puissance de sortie et l'énergie apportée par l'injection du carburant. Cette dernière étant le produit du débit massique du carburant injecté et de son pouvoir calorifique inférieur (équation 26) (Hadhoum et al. 2021; Sharma and Murugan 2015). Il représente l'efficacité d'un moteur à convertir l'énergie thermique en énergie mécanique (Arumugam and Ponnusami 2017; Prakash, Singh, and Murugan 2012). Pour évaluer la performance du moteur, le rendement effectif ( $\eta_{eff}$ ) s'examine par :

$$\eta_{eff} = \frac{P_{eff}}{m_c * PCI_c} (\%) \quad (\text{eq.26})$$

La consommation spécifique du combustible est définie par :

$$Cs = \frac{m_c}{P_{eff}} (g/kWh) \quad (\text{eq.27})$$

Avec :

$P_{eff}$  : puissance effective (kW).

$m_c$  : Débit massique du combustible (kg/s).

$PCI_c$  : Pouvoir calorifique inférieur du combustible (MJ/kg).

Les principaux résultats (Figure 3.71) sont :

- ✓ Le profil d'évolution du rendement effectif et de la consommation spécifique du carburant en fonction de la puissance du moteur du M1 est similaire à celui du diesel.

- ✓ le rendement effectif du MCI est proportionnel à la charge. Ceci reflète la bonne conversion des énergies calorifiques des carburants en travail mécanique (augmentation de la chaleur produite par la combustion à l'intérieur du cylindre. Ceci est en accord avec les résultats de Hadhoum et al. (2021).
- ✓ Les rendements de M1 sont plus élevés que ceux du diesel pour des puissances allant de 0,9 à 3,76 kW. Au-delà de 3,76 kW, les rendements du Diesel et du M1 sont quasiment égaux. M1 pourrait être donc une alternative au diesel surtout pour des petites et moyennes puissances.
- ✓ Le rendement effectif du MCI est inversement proportionnel à la consommation spécifique du carburant et à son pouvoir calorifique inférieur (équations (1) et (2)). Cette corrélation décrit l'évolution de la consommation spécifique du carburant en fonction de la puissance effective, qui est l'inverse de celle du rendement.

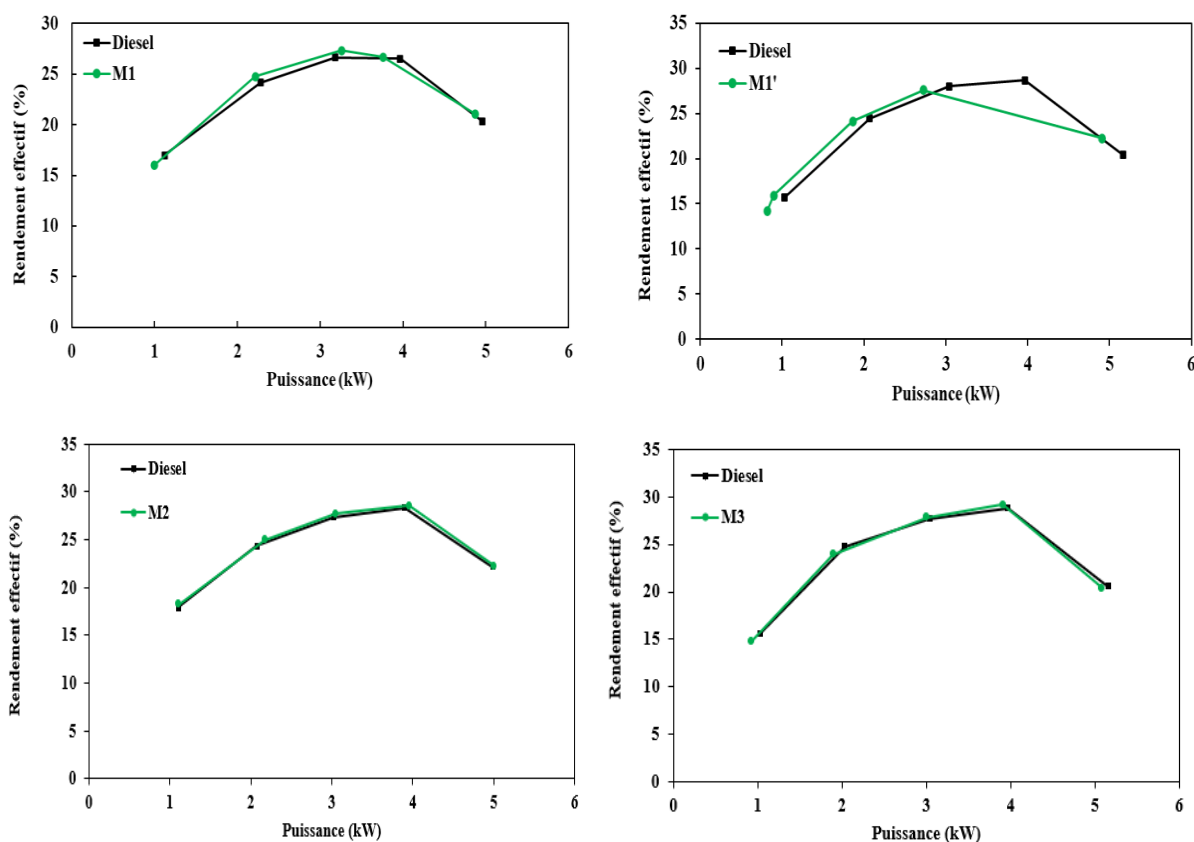


Figure 3. 71 : Evolution du rendement effectif du MCI en fonction de puissance

Je présente dans cette section quelques résultats principaux de l'étude des performances d'un MCI fonctionnant avec des biocarburants produits par pyrolyse des déchets des grignons d'olives brutes, ou en présence de catalyseurs spécifiques (figures 3.72-3.73) :

- ✓ Les variations de la puissance du MCI en fonction du régime pour les biocarburants B10 et B10-cat et le diesel (biofuel de référence), sous les deux régimes 1500 tr/min et 2000 tr/min, illustrent que la puissance délivrée est proportionnelle à la charge. A pleine charge, la puissance évolue proportionnellement à la vitesse. Tandis qu'elle est inversement proportionnelle à 50% de la charge. Ces évolutions sont similaires pour les deux régimes (Koulidiati et al. 2008).

- ✓ Les teneurs élevés en Oxygène du B10 et du B10-cat contribuent à une combustion plus efficace. Ceci entraîne une augmentation de leurs rendements thermiques par rapport à celui du diesel (Hadhoum et al. 2021; Ong et al. 2014; Prakash, Singh, and Murugan 2012; Rahman et al. 2013).

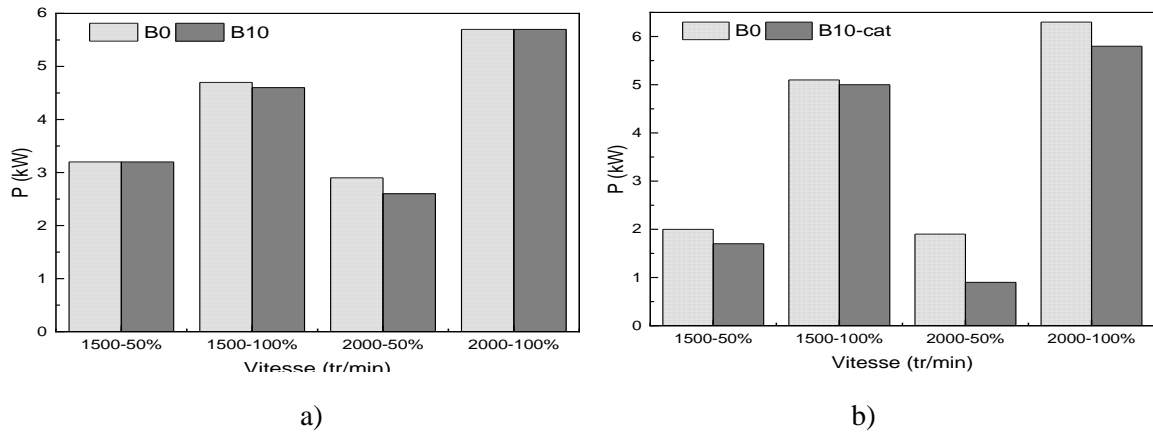


Figure 3. 72 : Variation de la puissance du MCI en fonction du régime : a) B0 et B10; b) B0 et B10-cat

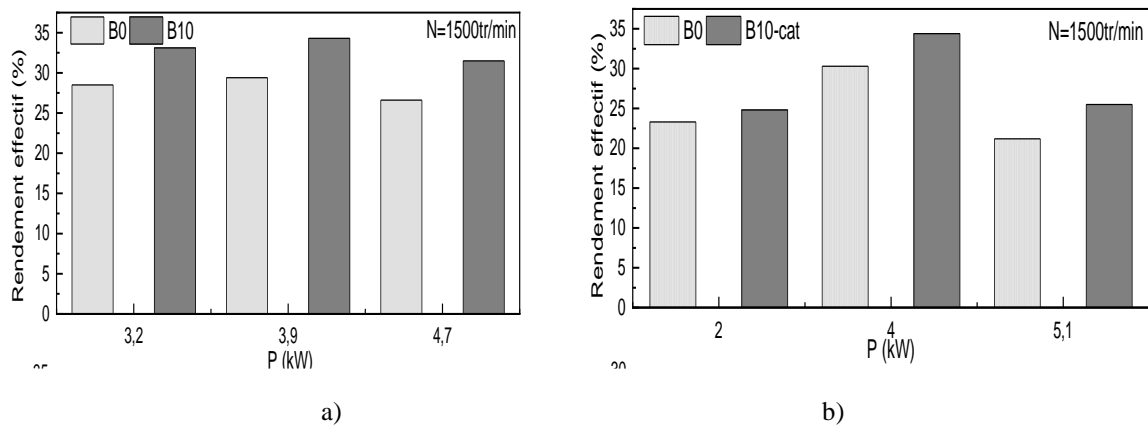


Figure 3. 73 : Variation du rendement effectif en fonction de la puissance pour 1500 tr/min : a) pour B0 et B10 ; b) pour B0 et B10-cat

### 3- Étude de l'effet des biocarburants « deuxième génération » sur la consommation spécifique du MCI

Je présente dans un premier temps quelques résultats de l'étude de la consommation spécifiques de MCI fonctionnant avec des biocarburants produits par pyrolyse des déchets de palmier dattier, en absence et en présence de catalyseurs spécifiques (Figures 3.74) :

- ✓ La Consommation Spécifique (CS) est définie comme étant le rapport entre le débit massique du carburant consommé et la puissance du moteur (Singh et al. 2021).
- ✓ La consommation spécifique d'un carburant dépend du système d'injection volumétrique, de sa densité, sa viscosité et sa valeur calorifique (Tarabet et al., 2012). Les évolutions de la consommation spécifique des différents carburants produits sont similaires à celle du diesel. Les faibles différences entre ces évolutions sont probablement dû aux différences de viscosité, de la densité et du PCS des carburants (tableau 1).

- ✓ Les évolutions de la consommation spécifique et du rendement effectif de M1', de M1 et du diesel (biofuel de référence) en fonction de la puissance produite sont généralement similaires. Ceci est probablement dû à la présence d'oxygène dans ces biocarburants, ce qui améliore leurs combustions (Al-Widyan et al., 2002 ; Demirbas A., 2009 ; Rahimi et al., 2009 ; Singh et al., 2010).

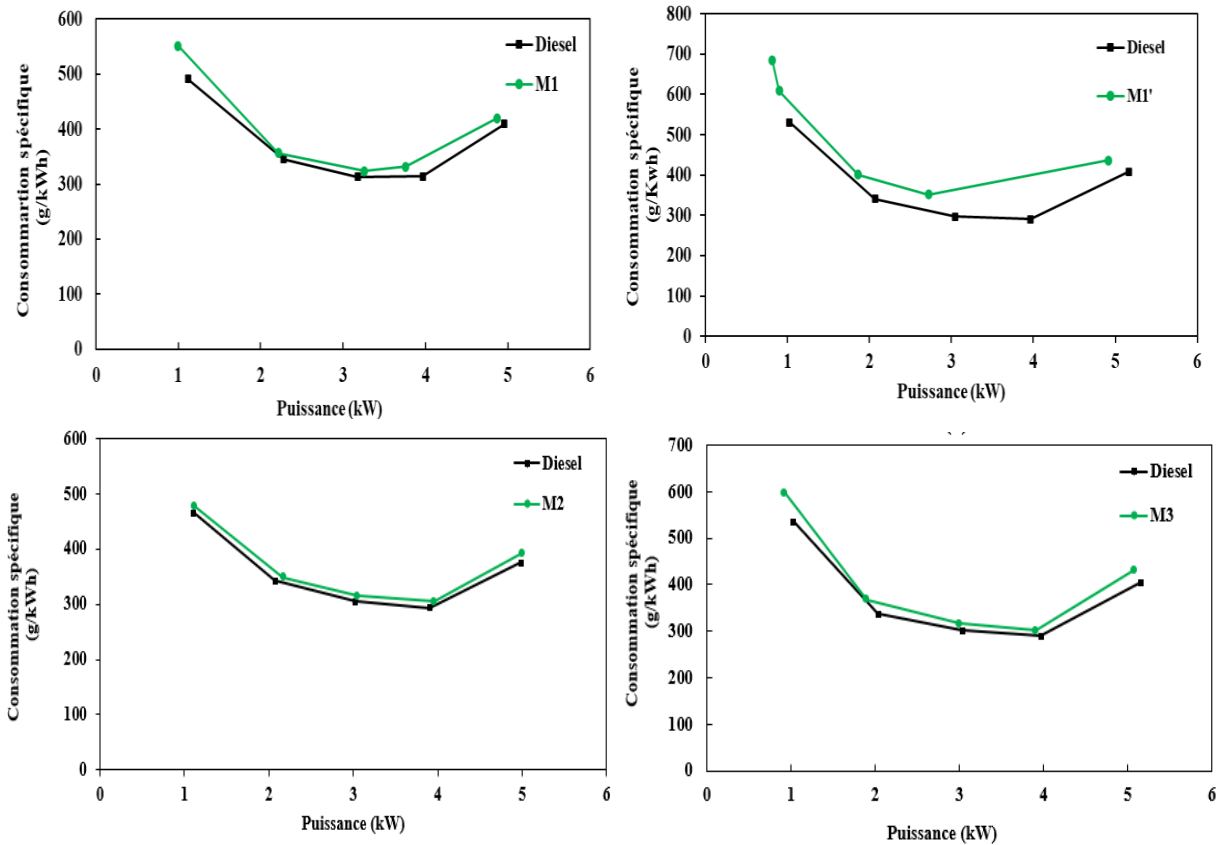


Figure 3. 74 : Evolution de la consommation spécifique en fonction de la puissance

Concernant les principaux résultats de l'étude de la consommation spécifiques de MCI fonctionnant avec des biocarburants produits par pyrolyse des déchets des grignons d'olives brutes, ou en présence de catalyseurs spécifiques, je présente dans cette section les principaux résultats (Figure 3.75) :

- ✓ Les consommations spécifiques de B0, B10 et B10-cat sont similaires pour les régimes 1500 tr/mn et 2000 tr/mn. Elles sont inversement proportionnelles à l'efficacité thermique. Ceci est en accord avec les résultats trouvés par (Ong et al. 2014) et par (Karagöz, Ağbulut, and Sarıdemir 2020).

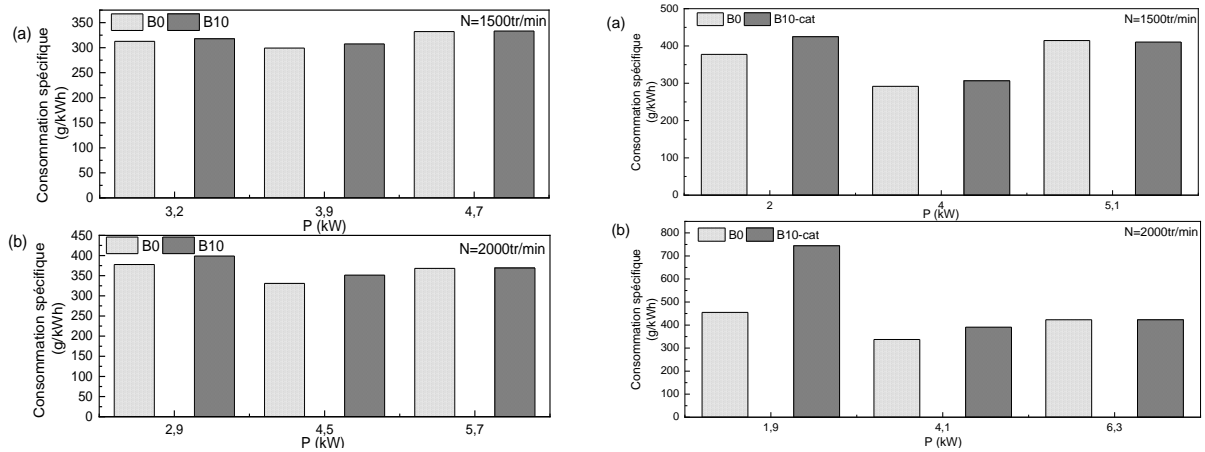


Figure 3. 75 : Evolution de la consommation spécifique pour B0, B10 et B10-cat en fonction de la puissance à : a) 1500 tr/min; b) 2000 tr/min

#### 4- Étude de l'effet des biocarburants « deuxième génération » sur les émissions des gaz d'échappement

Dans un premier temps, je présente dans cette section l'effet des biocarburants produits par pyrolyse des grignons d'olives en absence et en présence de catalyseurs sur les émissions des gaz d'échappement du MCI (Figures 3.76-3.78):

- ✓ Les évolutions des émissions du CO<sub>2</sub> en fonction de la charge du MCI, en utilisant chacun des biocarburants produits et en comparant au diesel sont similaires. Les émissions sont proportionnelles à la charge du MCI puisqu'une croissance de sa charge nécessite une consommation accrue du carburant par combustion, générant ainsi une quantité plus importante du CO<sub>2</sub>. Les émissions CO<sub>2</sub> légèrement plus élevées, dans quelques cas, sont probablement dû aux teneurs en Oxygène plus élevées entraînant une combustion plus complète et donc plus d'émissions CO<sub>2</sub> (Tarabet et al., 2012, McCarthy et al., 2011).
- ✓ Les émissions de NO<sub>x</sub> sont responsables de la formation de pluies acides et de la pollution atmosphérique.
- ✓ Il existe trois mécanismes de production des NO<sub>x</sub> : le mécanisme rapide (caractérisé par une durée de combustion suffisante), le mécanisme du combustible et le mécanisme thermique (Hoekman and Robbins 2012; Kalargaris, Tian, and Gu 2017b; Karagöz, Ağbulut, and Sarıdemir 2020; Laesecke, Ellis, and Kirchen 2017; Lei et al. 2016). Le mécanisme thermique entraîne une production de Nox plus élevée dans le MCI à cause de la température élevée et de la haute disponibilité d'oxygène (Lei et al. 2016).

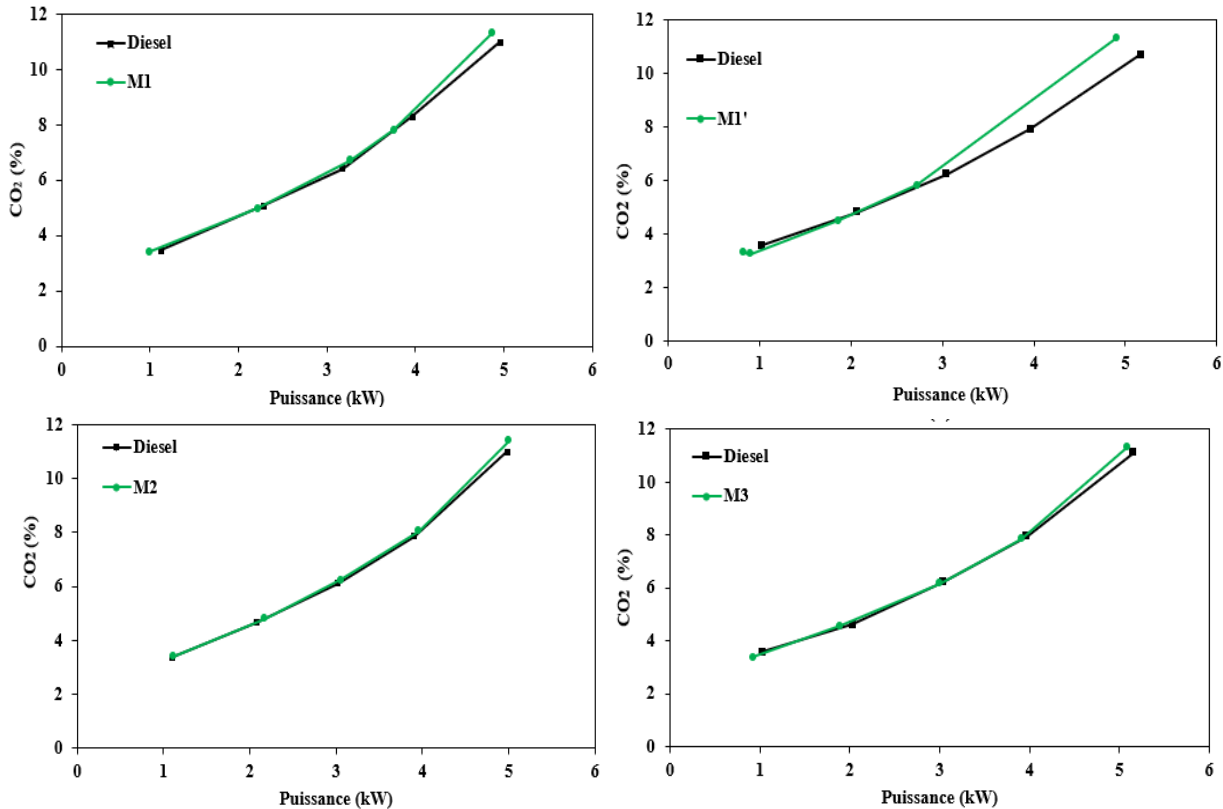


Figure 3. 76 : Evolutions des émissions du dioxyde de carbone en fonction de la puissance

- ✓ Les émissions NO<sub>x</sub> élevées dans les gaz d'échappement d'un MCI présente un problème majeur de son fonctionnement (Aklouche et al., 2017 ; Hadhoum et al., 2021). Les émissions de NO<sub>x</sub> dépendent de la concentration d'Oxygène, de la teneur en Azote du carburant, de la température de combustion dans le cylindre et du temps de combustion (Gad et al., 2021) et de la disponibilité d'Oxygène et de la température de combustion Sharma et al. (2017) et Tan et al. (2021). Les évolutions NO<sub>x</sub> émis par le MCI en utilisant les biocarburants produits par pyrolyse sont généralement similaires comparant au diesel (Hadhoum et al., 2021 ; Yorobiev et al., 1985). En comparant, par exemple, les émissions de NO<sub>x</sub> des mélanges de biocarburants à base d'eaux usées d'olive et de diesel (Hadhoum et al., 2021)), les évolutions sont similaires aux biocarburants produits par pyrolyse des déchets de palmier dattier et à celles du diesel. Les émissions NO<sub>x</sub> sont proportionnelles à la charge du MCI. Ceci est en accord avec les travaux de Gad et al., (2021) ; Khiari K., (2016) et Mikulski et al., (2019).
- ✓ En utilisant M1', le MCI émet moins de NO<sub>x</sub> que le diesel quel que soit sa charge. Tandis qu'en utilisant M2, il émet plus de NO<sub>x</sub> que le diesel. Ceci est probablement dû à la teneur en Oxygène élevée du M2 (Khiari K., 2016). Quant au carburant M3, ses émissions de NO<sub>x</sub> sont similaires ou légèrement inférieures par rapport au diesel.
- ✓ les émissions d'hydrocarbures non brûlés (HC) proviennent d'une combustion incomplète du carburant. Des faibles émissions de HC reflètent une bonne qualité de combustion (Aklouche et al., 2017 ; Tarabet et al., 2012). Ces émissions sont relativement faibles, (120 à 300 ppm), pour tous les carburants testés (même ordre de grandeur que Hadhoum et al. (2021) et Tarabet et al. (2012)). Elles sont similaires ou supérieures à celles du diesel. Ceci est probablement dû à la mauvaise combustion des carburants ayant une

viscosité élevée et à la présence des hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP (Khiari K., 2016)).

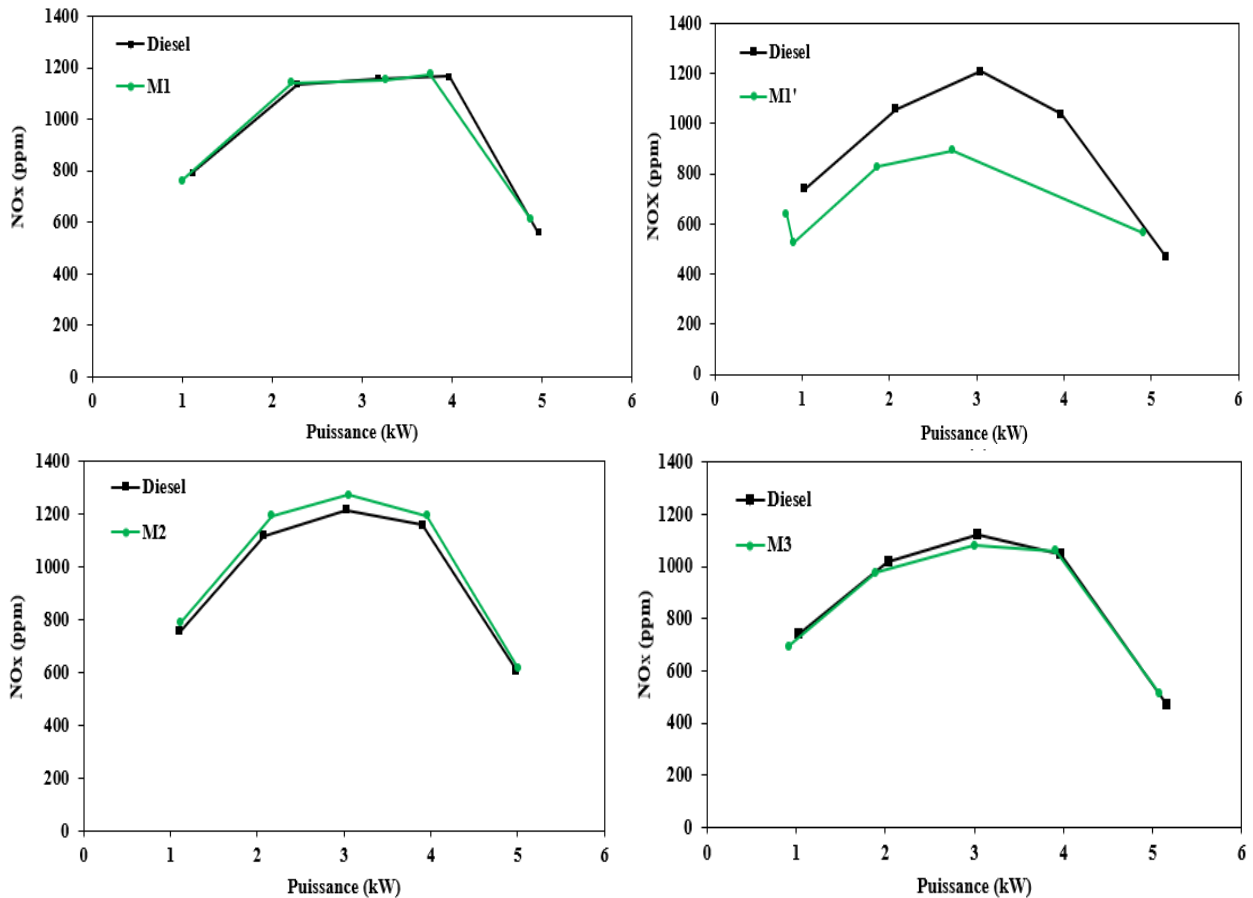


Figure 3. 77 : Evolution des émissions des oxydes d'Azote en fonction de la puissance

- ✓ En utilisant des mélanges biocarburants catalytiques/diesel, les émissions HC du mélange M2 (avec ZSM-5) et du diesel de référence sont très proches pour toutes les charges du MCI. M2 émet moins de HC que le diesel (pour des puissances entre 1 à 3 kW) et que M1 (sans catalyseur) et M3 grâce à ses propriétés supérieures qui permettent d'assurer une meilleure combustion. Tandis que les émissions HC du M3 (avec  $Al_2O_3$ ) sont généralement plus élevées que celles du diesel.
- ✓ À pleine charge du MCI (puissance effective d'environ 5 kW), une hausse importante des émissions HC est observée avec tous les carburants testés. D'ailleurs, ces émissions atteignent jusqu'à environ 3000 ppm. Ce résultat s'explique principalement par un manque important d'Oxygène par rapport à la grande quantité de carburant injectée après l'application de cette charge maximale. Une combustion incomplète se produit entraînant ainsi une élévation importante des émissions de HC.



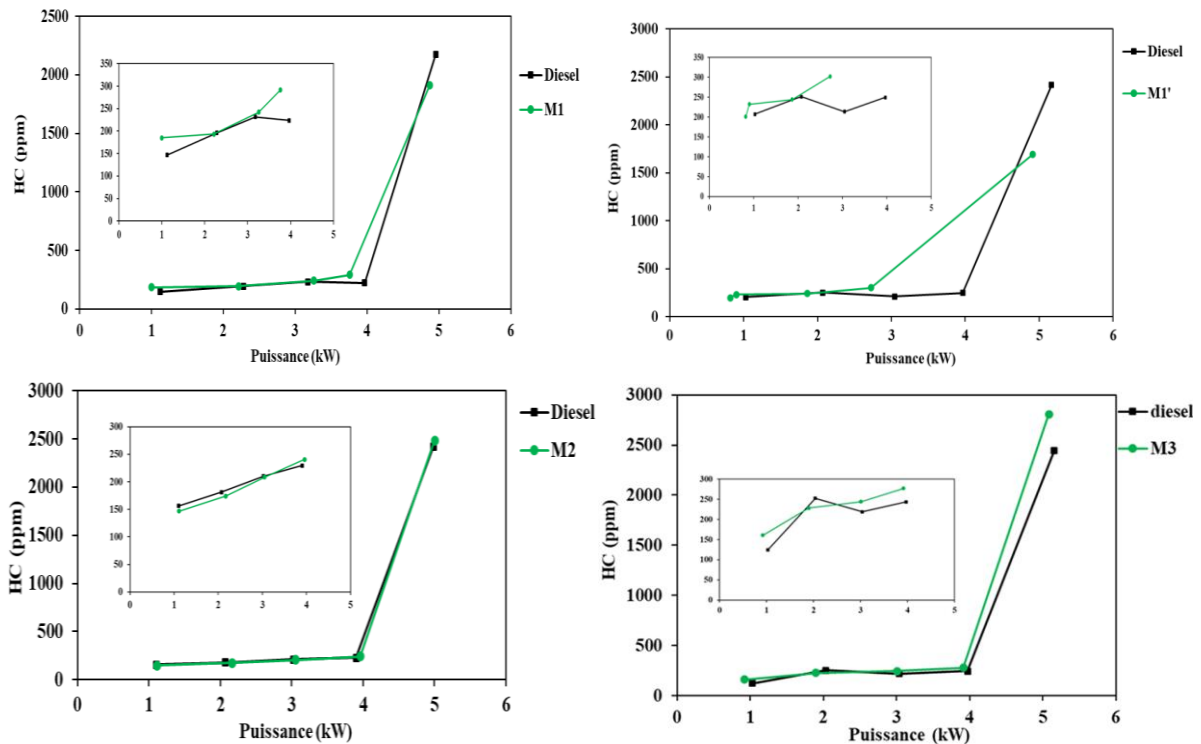


Figure 3. 78 : Evolution des émissions des hydrocarbures (HC) en fonction de la puissance

Je me suis également intéressée, dans le cadre de la thèse de Monsieur Hicham DAHMAN (Projet PHC Maghreb) à l'étude des performances d'un MCI fonctionnant en utilisant des carburants produits à partir de la pyrolyse sous pression de déchets plastiques ou de mélanges de biomasses (Grignons d'olives) /déchets thermoplastiques (PEHD). Les principaux résultats de cette étude sont (Figure 3.80) :

- ✓ Les évolutions du rendement effectif et de la consommation spécifique du carburant en fonction de la puissance de sortie pour le mélange M1 et du diesel pur (D) sont similaires (figures 6 et 7).
- ✓ Pour le diesel et le mélange M1, le rendement effectif est généralement proportionnel à la charge.
- ✓ L'augmentation du rendement est généralement due à l'amélioration de la combustion des carburants et par conséquent à la production accrue de la chaleur dans le cylindre (Hadhoun et al. 2021).
- ✓ À pleine charge (100 %), une diminution du rendement d'environ 6,36 % en utilisant M1 et d'environ 6,87 % en utilisant le diesel est enregistrée. En effet, pour produire une puissance maximale d'environ 5 kW (à pleine charge), une augmentation significative de la quantité du carburant injecté est nécessaire. Cependant, cette augmentation de la quantité de carburant n'est pas forcément accompagnée d'une augmentation simultanée d'une quantité suffisante d'air entrant dans la chambre de combustion. Par conséquent, la combustion se détériore (Tarabet et al. 2012).
- ✓ La consommation spécifique de carburant d'un MCI dépend de plusieurs facteurs tels que le système d'injection volumétrique, la densité du carburant, sa viscosité et son pouvoir calorifique (Tarabet et al. 2012).
- ✓ Les évolutions de la consommation spécifique de carburant en fonction de la charge en utilisant le diesel pur ou M1 sont similaires (figure 7).

- ✓ Le rendement effectif d'un MCI est inversement proportionnel à sa consommation spécifique de carburant.
- ✓ Le rendement effectif du carburant M2 est supérieur à celui du diesel quel que soit la charge (figure 8). Ces résultats sont en accord avec ceux de (Hadhoun et al. 2021) pour un mélange de 10% de bio-huile, issues de l'hydro-liquéfaction de margines avec 90% de diesel.
- ✓ La consommation spécifique du M2 est inférieure à celle du diesel, à l'exception de la première charge. Ce résultat est en accord avec ceux de (Hadhoun et al. 2021) (Mccarthy, Rasul, and Moazzem 2011) (Muralidharan and Vasudevan 2011).

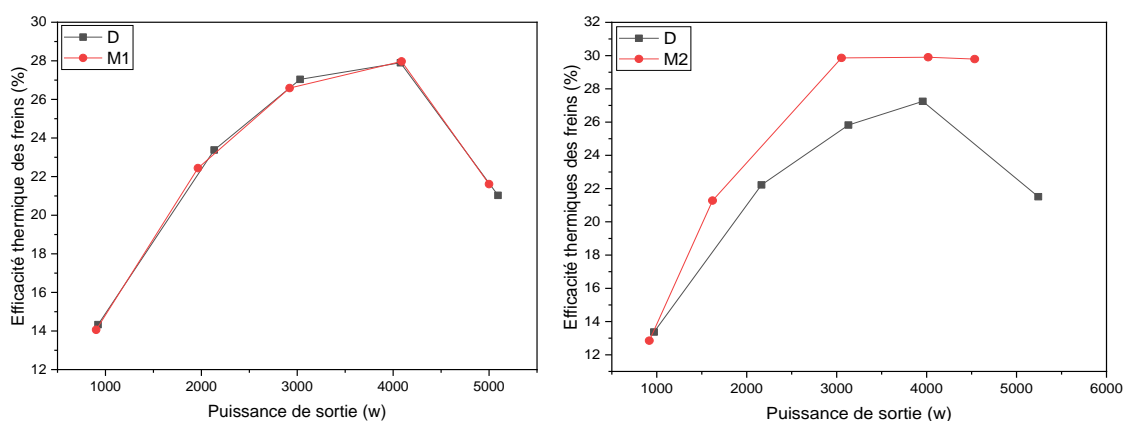


Figure 3. 79 : Évolution du rendement effectif à différentes charges pour 1500 tr/min pour : a) M1 comparé au diesel, b) M2 comparé au diesel

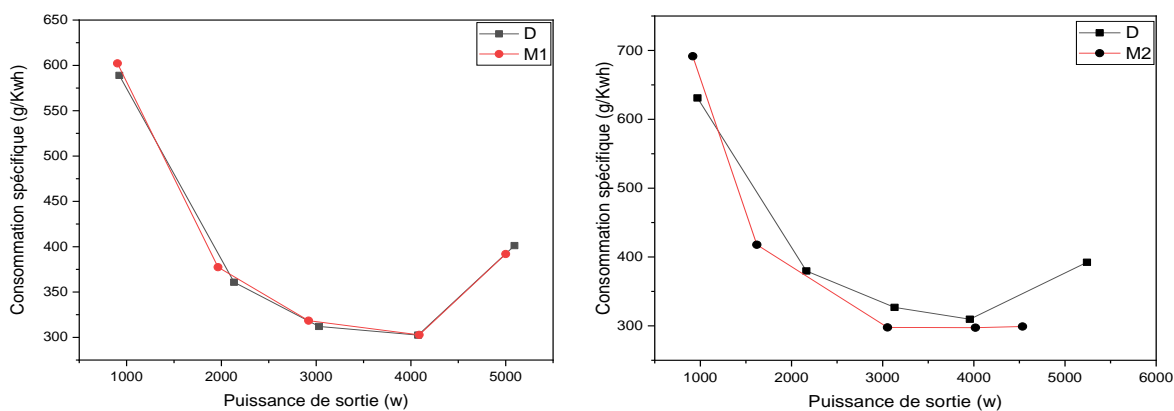


Figure 3. 80 : Évolution de la consommation spécifique de carburant à différentes charges pour les carburants : a) M1 comparé au diesel, b) M2 comparé au diesel

Dans un second temps, je présente dans cette section l'effet des biocarburants produits par pyrolyse des grignons d'olives en absence et en présence de catalyseurs sur les émissions des gaz d'échappement du MCI (Figures 3.80-3.84) :

- ✓ Les émissions des NOx et des NO diminuent avec le régime du MCI car quand la vitesse augmente le délai d'allumage diminue (Lei et al. 2016; Rahman et al. 2013).
- ✓ En augmentant le régime de 1500 à 2000 tr/min, les concentrations maximales atteintes sont réduites. Dans l'ordre, le B10-cat (de 933 à 503 ppm), suivi du B10 (de 1261 à 825 ppm) puis le B0 (de 1272 à 870 ppm).
- ✓ Les émissions des NOx et des NO pour le B10 et le B10-cat sont plus élevées que celles du Diesel à pleine charge du MCI. Cela est probablement dû à l'Oxygène lié

au biocarburant, créant des zones d'auto-inflammation de flamme plus stœchiométrique, et de température élevée en cylindre. La température maximale du cylindre est atteinte à la charge maximale du moteur (Hoekman and Robbins 2012; Ong et al. 2014; Uyumaz et al. 2019). Ceci a été également constaté par (Laesecke, Ellis, and Kirchen 2017).

- ✓ Les émissions des NO<sub>x</sub> et des NO résultant de la combustion du B10 sont supérieures à celles émises par le diesel (respectivement de 6,4 et 6 % à 1500 tr/min et de 3 et 2,2 % à 2000 tr/min). Pour le mélange B10-cat, la différence est encore plus remarquable. En effet, les concentrations des NO<sub>x</sub> et des NO à pleine charge sont supérieures à celles émises par le diesel (respectivement de 11,5 et de 11,8 % à 1500 tr/min et de 11,6 et de 10,7 % à 2000 tr/min). Cependant à des charges faibles et moyennes, les émissions des NO<sub>x</sub> et des NO résultant de la combustion du Diesel sont proches et de même ordre que celles émises par le B10. Elles sont légèrement élevées par rapport à celles émises par le B10- cat. Ceci est probablement dû à la température plus élevée des gaz d'échappement résultant de l'injection de Diesel (Lin, Huang, and Huang 2009).

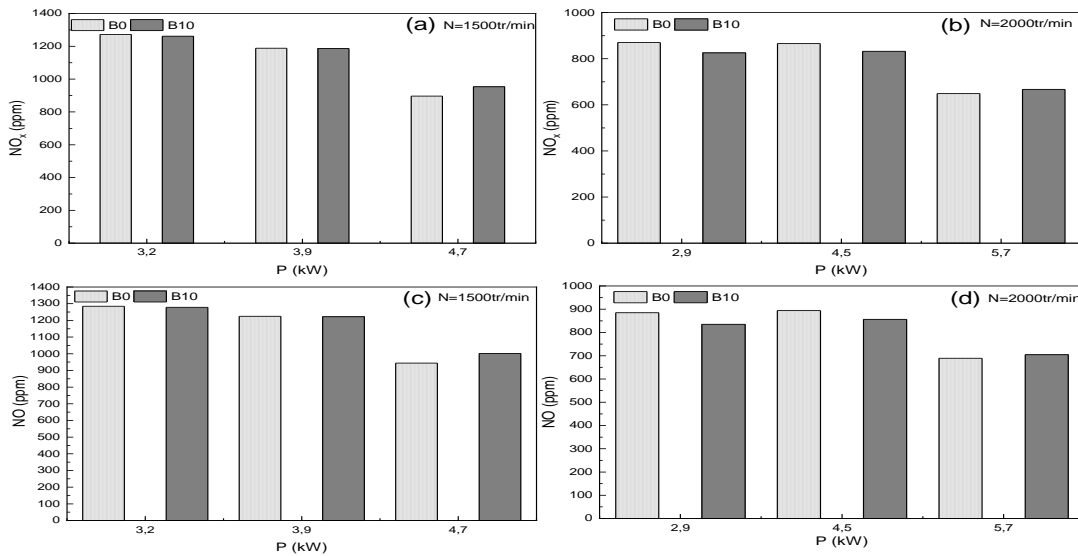


Figure 3. 81 : Evolutions des émissions des NO<sub>x</sub> et NO pour B0 et B10 en fonction de la puissance à deux vitesses : 1500 et 2000tr/min

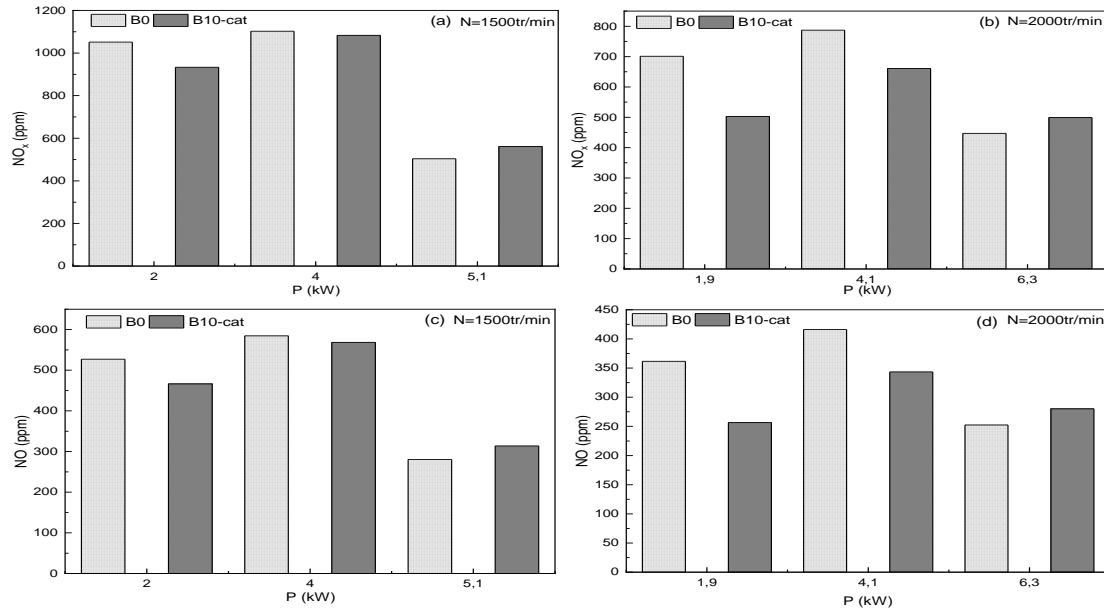


Figure 3. 82 : Emissions des NO<sub>x</sub> et NO pour B0 et B10-cat en fonction de la puissance à deux vitesses : 1500 et 2000tr/min

- ✓ la température des gaz d'échappement est la température de fin du coup d'émission (Singh et al. 2021). Les températures des gaz d'échappement des carburants B0, B10 et B10-cat dépassent les 300°C. Elles augmentent avec le régime du MCI (Lei et al. 2016).
- ✓ les températures des gaz d'échappement des carburants B10 et B10-cat sont légèrement inférieures à celle diesel (Rahman et al. 2013; Sayin et al. 2009; S. Wu et al. 2020). Ceci est probablement dû à la teneur en eau élevée où la chaleur est absorbée par l'eau, ce qui entraîne une faible température des gaz d'échappement (Lee, Kim, and Kang 2014) et (Prakash, Singh, and Murugan 2012).

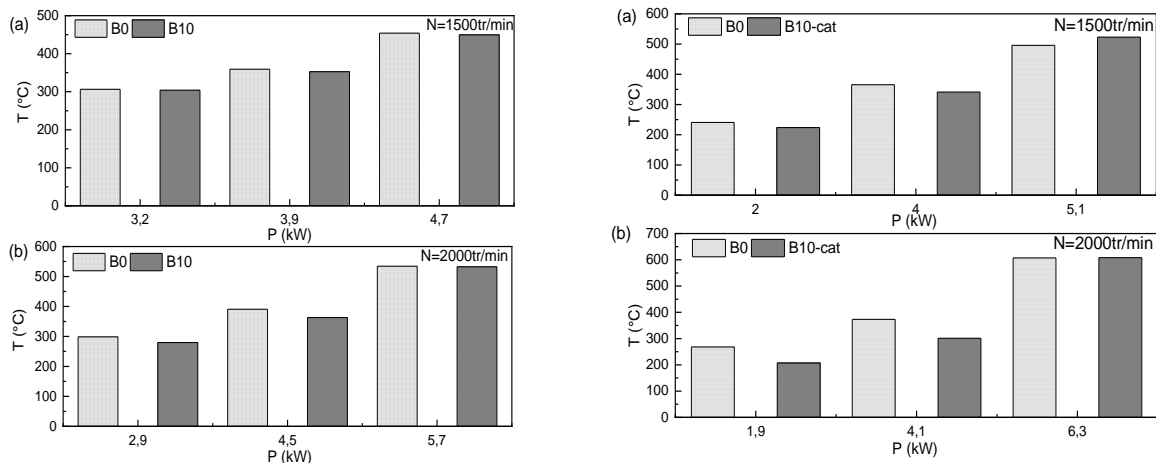


Figure 3. 83 : Evolution de la température d'échappement pour B0, B10 et B10-cat en fonction de la puissance : a) 1500 tr/min ; b) 2000 tr/min

- ✓ Les émissions de dioxyde de Carbone résultent de la réaction de combustion complète, lorsque les atomes de Carbone dans le combustible sont complètement oxydés. Le CO<sub>2</sub> est l'un des gaz à effet de serre, il est donc indispensable de minimiser ses émissions. Les

émissions de CO<sub>2</sub> des carburants B0, B10 et B10-cat sont très proches quel que soit le régime. Ces résultats sont en accord avec ceux de (Singh et al. 2021).

- ✓ Les émissions du CO<sub>2</sub> sont proportionnelles à la charge moteur. Ceci est dû à l'injection d'une grande quantité du carburant et par la suite à la disponibilité de plus d'Oxygène assurant une combustion complète du carburant. En effet, à pleine charge, en augmentant la vitesse de 1500 tr/min à 2000 tr/min, respectivement avec le B0, B10 et B10-cat, les émissions du CO<sub>2</sub> augmentent respectivement de 3,4%, 3,1% et 6,4% à 5,1%, 5,5% et 6,4%.
- ✓ Quel que soit la charge et le régime, les biocarburants B10 et B10-cat émettent des émissions de CO<sub>2</sub> similaires ou légèrement inférieures à celles du diesel. Ceci est en accord avec les résultats obtenus pour les rendements effectifs. Toutefois, à pleine charge, les émissions de CO<sub>2</sub> résultant de la combustion du B10-cat sont supérieures à celles du diesel de 5% (pour une vitesse de 1500 tr/min) et de 1,1% (pour 2000 tr/min). Ceci est en accord avec les travaux de (Arumugam and Ponnusami 2017) qui ont trouvé que les émissions de CO<sub>2</sub> diminuent de 50 % en utilisant le biodiesel au lieu du diesel.
- ✓ Les carburants B10 et B10-cat produisent généralement plus d'émission de HCT que le Diesel. Ceci est dû à leurs faibles indices de cétane par rapport à celui du Diesel et donc à la quantité de carburant non brûlé HCT (Lee, Kim, and Kang 2014), (Kalargaris, Tian, and Gu 2017a; Laesecke, Ellis, and Kirchen 2017; Ledan 2014). A pleine charge du MCI, à des vitesses égales respectivement à 1500 tr/min et 2000 tr/min, les concentrations d'émission de HCT sont minimisés respectivement d'environ 33% et de 40% par rapport à celles du Diesel. Ce résultat est également le cas des mélanges de biodiesel qui produisent généralement moins de HCT que le Diesel en raison de leur haute teneur en oxygène qui améliore la qualité de la combustion (Damanik et al. 2018).

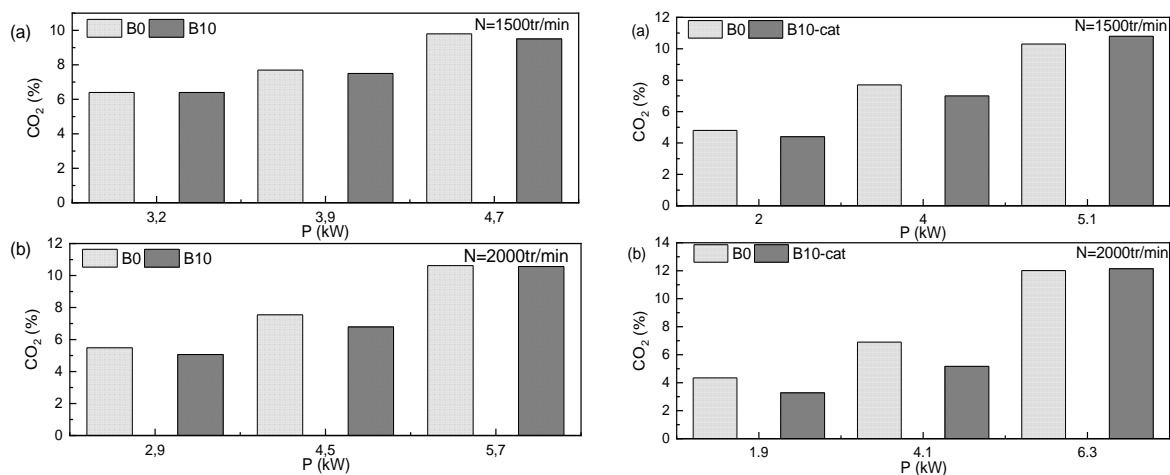


Figure 3. 84 :.Emissions des CO<sub>2</sub> pour B0, B10 et B10-cat en fonction de la puissance du MCI à : 1500 tr/min (a) et 2000 tr/min (b)

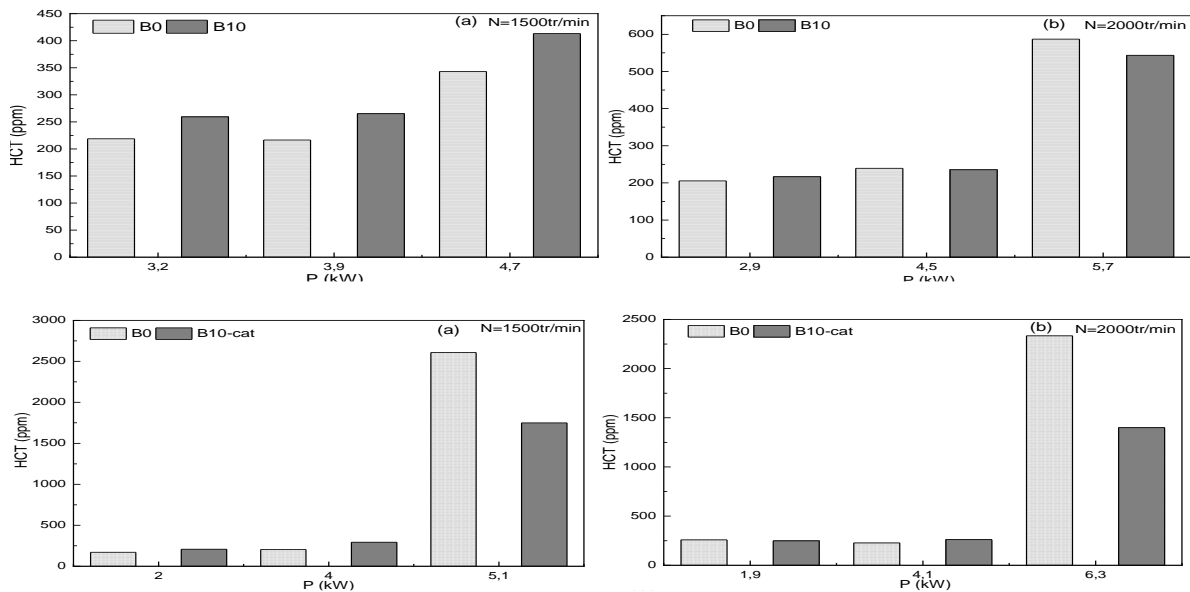


Figure 3. 85 : Evolution des émissions des HCT pour B0, B10 et B10-cat en fonction de la puissance à 1500 et 2000 tr/min

J'ai également étudié les émissions de gaz d'échappement issus d'un MCI fonctionnant en utilisant des carburants produits à partir de la *pyrolyse sous pression de mélange de grignons d'olives/PEHD*. Les principaux résultats sont :

- ✓ Les émissions du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) résultent de la combustion complète du carburant, où les atomes de carbone sont entièrement oxydés. Bien que le  $\text{CO}_2$  ne soit généralement pas considéré comme un gaz nocif, il est essentiel de réduire ses émissions car il s'agit d'un gaz à effet de serre contribuant au réchauffement climatique.
- ✓ Les émissions du  $\text{CO}_2$  sont proportionnelles à la charge du MCI. Cela est attribué à une plus grande quantité de carburant injecté et à une disponibilité accrue d'oxygène pour assurer une combustion complète du carburant.
- ✓ Les concentrations des émissions du  $\text{CO}_2$  résultant de la combustion du diesel sont légèrement supérieures ou égales à celles du mélange M1.
- ✓ Les émissions du  $\text{CO}_2$  pour le biocarburant M2 sont proportionnelles à la charge.
- ✓ Les concentrations des émissions du  $\text{CO}_2$  résultant de la combustion du diesel sont supérieures à celles du carburant M2. Ces résultats sont en accord avec ceux de (Arumugam and Ponnusami 2017) qui ont constaté une réduction de plus de 50% des émissions du  $\text{CO}_2$  en utilisant le biodiesel par rapport au diesel pur.

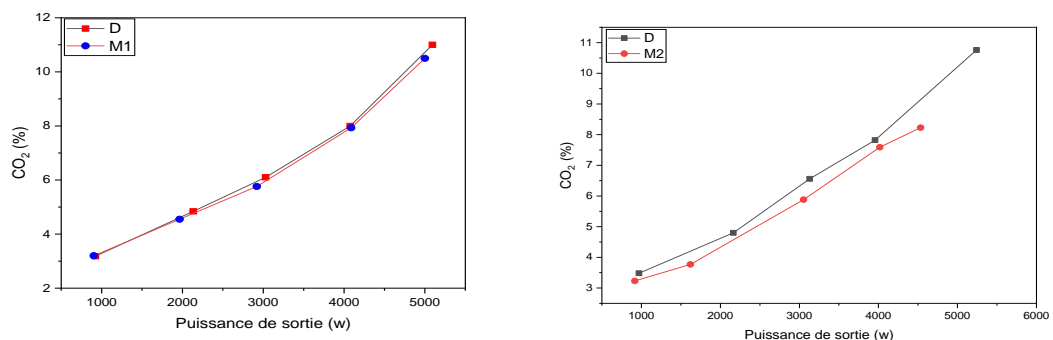


Figure 3. 86 : Emissions du  $\text{CO}_2$  en fonction de la puissance à 1500 tr/min pour M1 et M2 comparés au diesel

- ✓ Les émissions des hydrocarbures imbrûlés (HC) résultent d'une combustion incomplète du carburant. Ces émissions reflètent directement les performances de la combustion. Des émissions faibles de HC indiquent une meilleure qualité de combustion (Aklouche et al. 2017) (Tarabet et al. 2012).
- ✓ Les évolutions des émissions d'hydrocarbures imbrûlés (HC) en fonction de la puissance pour le carburant M1 et le diesel sont généralement similaires : Ces émissions sont proportionnelles à la charge du MCI. Ces résultats sont en accord avec ceux de (Hadhoun et al. 2021) et (Nour et al., 2019).
- ✓ À titre d'exemple, pour des puissances allant de 1 à 4 kW ( $\pm 0,25$  kW), les émissions des HC ne dépassant pas 300 ppm pour le carburant M1 et pour le diesel. Ces valeurs sont inférieures à celles rapportées par (Tarabet et al. 2012) pour un mélange de 25 % biodiesel d'eucalyptus+75 % diesel, qui, pour des puissances comprises entre 0,9 et 4,05 kW (à la même vitesse de rotation de 1500 tr/min), variaient de 200 à 340 ppm.
- ✓ Les émissions d'hydrocarbures imbrûlés (HC) pour le carburant M2 et le diesel sont proportionnelles à la puissance.
- ✓ Pour des puissances allant de 1 à 4 kW ( $\pm 0,25$  kW), les émissions de HC restent globalement faibles, ne dépassant pas 300 ppm pour le carburant M2 et le diesel.
- ✓ Le carburant M2 présente des émissions de HC plus faibles que le diesel à des niveaux de puissance plus élevés.

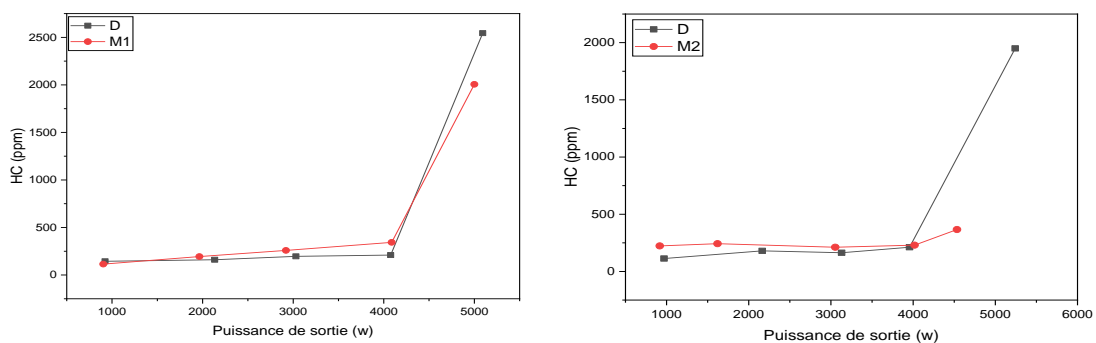


Figure 3. 87 : Emissions des HC en fonction de la puissance pour 1500 tr/min pour M1 et M2 comparées au diesel

- ✓ Les évolutions des émissions de NOx en fonction de la puissance, pour le diesel et les mélanges M1 et M2 sont globalement similaires.
- ✓ Les émissions des NOx en utilisant le diesel sont globalement supérieures ou égales à celles en utilisant M1 (pour des puissances comprises entre 1 et 3,7 kW). Ceci est dû à l'augmentation de la température dans la chambre de combustion suite à l'augmentation de la consommation du carburant (Gad et al. 2021).
- ✓ À pleine charge du MCI, les émissions des NOx diminuent pour M1, M2 et le diesel.
- ✓ Le M2 émet moins de NOx que le diesel dans la plage de puissance comprise entre 1 et 4,3 kW.

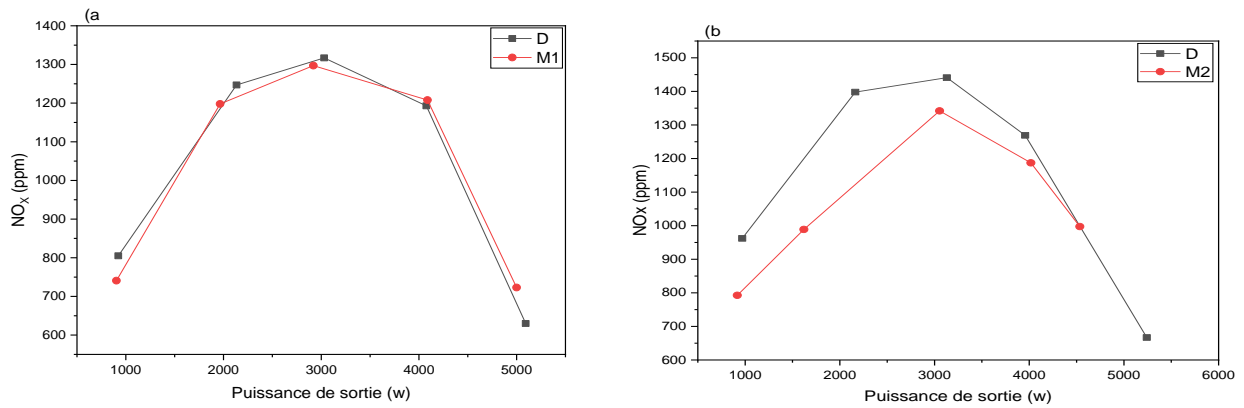
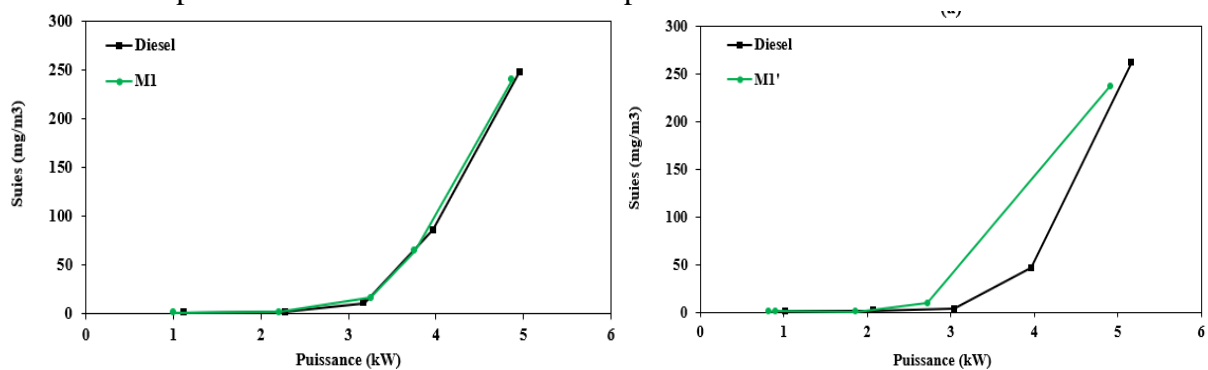


Figure 3. 88 : Émissions de NO<sub>x</sub> en fonction de la puissance pour 1500 tr/min pour M1 et M2 comparées au diesel

### 5- Étude de l'effet des biocarburants « deuxième génération » sur les émissions des suies

Concernant les grignons d'olives, les principaux résultats concernant les émissions des suies sont (Figures 3.88-3.90) :

- ✓ Les émissions des suies issues du MCI fonctionnant avec des mélanges biocarburants/diesel sont similaires ou légèrement supérieures à celles du diesel, à l'exception de M1'. Ces émissions de suies sont également proportionnelles à la charge du MCI. Ceci est dû à la croissance de la consommation du carburant (Gad et al., 2021, Pradhan et al., 2016 ; Prasad et al., 2020) et à une oxydation plus lente à cause de la diminution des concentrations d'Oxygène et des radicaux oxygènes.
- ✓ La fumée est générée dans la région riche en combustible de la chambre de combustion du MCI, suite à une combustion incomplète (Murugan et al., 2008 ; Prasad et al., 2020). Ainsi, le faible rapport air/carburant résultant de la quantité élevée de carburant injectée par rapport à la quantité insuffisante d'Oxygène est probablement la principale cause des émissions des suies élevés à pleine charge (Pradhan et al., 2016). Les concentrations des suies du M1 sont plus élevées que celles du M2 et M3. Ceci justifie le rôle d'ajout des catalyseurs (ZSM-5 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour la réduction de ces émissions polluantes.





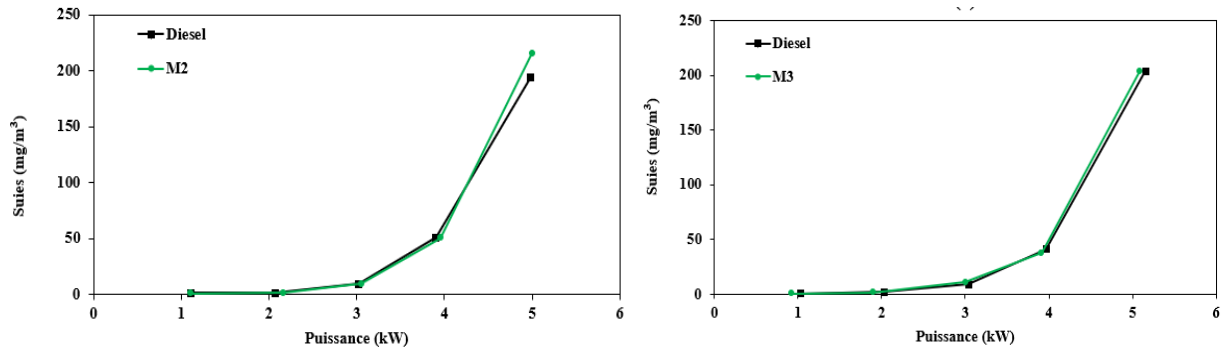


Figure 3. 89 : Emissions des suies en fonction de la puissance à 1500 tr/min pour M1, M1', M2 et M3 comparées au diesel

- ✓ Les émissions des suies dépendent fortement de la charge du moteur. À mesure que la charge augmente, plus de carburant est injecté, ce qui augmente la quantité de particules générées. Les émissions des suies sont proportionnelles à la charge quel que soit le carburant utilisé (Faculty, Faculty, and Faculty 2004; Sharma and Murugan 2015). Ces émissions dépendent de la dissociation du carburant à une température élevée, à des charges motrices élevées (Hadhoun et al. 2021; Uyumaz et al. 2019).
- ✓ Concernant l'effet du régime moteur, à pleine charge, en augmentant la vitesse, les émissions des suies diminuent. Quel que soit le régime moteur moyen (1500 tr/min) ou élevé (2000 tr/min), les concentrations de particules de suies produites par combustion des carburants B10 et B10-cat sont similaires ou légèrement inférieures à celles du diesel. Ces émissions dépendent de la composition du carburant. La liaison C-C dans la composition du diesel favorise la production des particules de suies. L'ajout des composés oxygénés contenus dans les biocarburants au diesel permet d'oxyder le carbone en CO et en CO<sub>2</sub>. Ceci favorise l'oxydation et minimise voir empêche la production de particules de suies (Laesecke, Ellis, and Kirchen 2017; Lee, Kim, and Kang 2014).

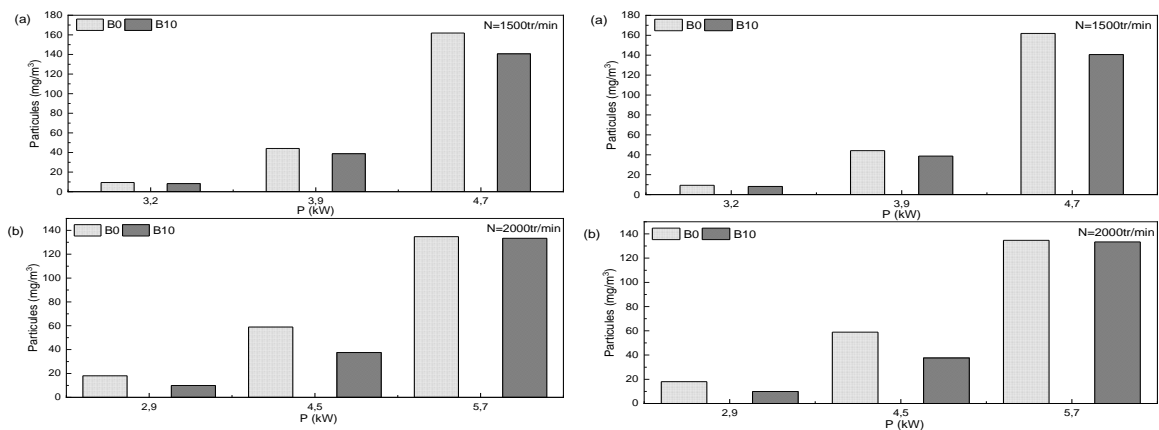


Figure 3. 90 : Evolution des émissions des particules pour B0 et B10 en fonction de la puissance à 1500 tr/min (a) et 2000 tr/min (b)

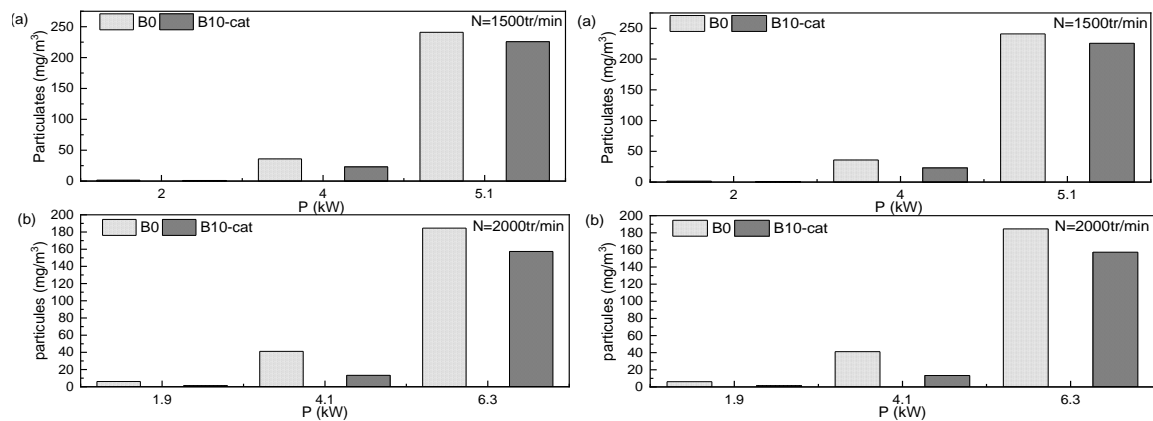


Figure 3.91 : Emissions des particules pour B0 et B10-cat en fonction de puissance à 1500 tr/min (a) et 2000 tr/min (b)

En ce qui concerne les émissions de particules de suie issus du MCI fonctionnant en utilisant des mélanges de diesel avec des carburants produits par pyrolyse sous pression de mélanges de biomasse (des grignons d'olives) avec des déchets thermoplastiques (PEHD) à savoir les mélanges M1 et M2 et comparées à celles du diesel pur, quelques principaux résultats sont (Figure 3.91) :

- ✓ Les évolutions des émissions de particules de suie sont généralement similaires.
- ✓ Les émissions de particules de suie sont proportionnelles à la charge quel que soit le carburant. Ceci est en accord avec les résultats de (Pradhan et al. 2016) et de (Prasad and Murugavelh 2020).
- ✓ A titre d'exemple, pour des puissances du MCI allant respectivement de 1 à 3 kW en utilisant M1 et de 1 à 4 kW en utilisant M2, les concentrations des émissions des particules de suie ne dépassent pas respectivement 20 mg/m<sup>3</sup> pour M1 et 60 mg/m<sup>3</sup> pour M2.
- ✓ À pleine charge, une augmentation significative des émissions des particules de suie est enregistrée. Elle est plus remarquable en utilisant le diesel ou M1 qu'en utilisant M2. Ceci est généralement dû à l'augmentation de la consommation du carburant (Gad et al. 2021). En effet, la fumée est générée suite à une combustion incomplète dans la zone riche en carburant de la chambre de combustion (Murugan, Ramaswamy, and Nagarajan 2007) (Prasad and Murugavelh 2020). Le faible rapport air/carburant résultant d'une grande quantité de carburant injectée par rapport à une quantité insuffisante d'oxygène, à pleine charge, est généralement la cause principale des émissions élevées des particules de suie (Pradhan et al. 2016).

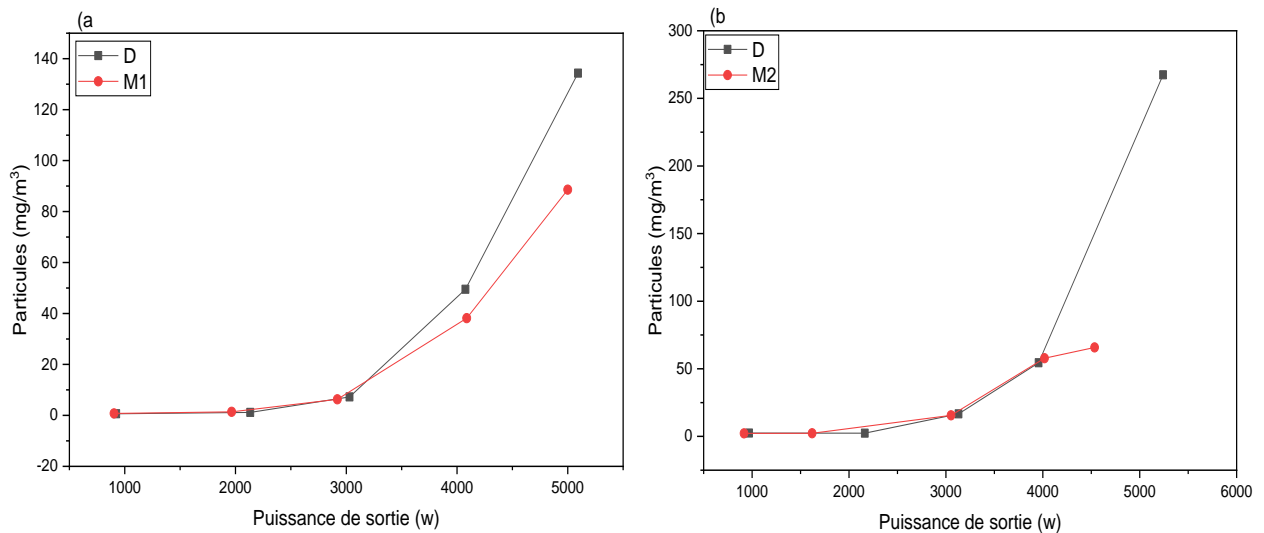


Figure 3.92 : Evolution des émissions de particules en fonction de la puissance pour le diesel, M1 et M2

## 6- Conclusions

Dans ce chapitre, j'ai synthétisé et comparé quelques résultats obtenus des travaux de thèses de doctorat que j'ai co-encadré portant sur des études des performances d'un MCI et les émissions gazeuses de biocarburants produits par pyrolyse lente, pyrolyse catalytique et pyrolyse sous pression de déchets de biomasse et de déchets thermoplastiques et de leurs mélanges, à savoir des déchets de palmier dattier et des déchets de grignons d'olives en absence et en présence de catalyseurs spécifiques et des déchets thermoplastiques PEHD mélangés avec des grignons d'olives. Tous les résultats ont été comparés à ceux obtenus pour un moteur à combustion interne MCI fonctionnant avec du diesel pur.

Dans la première section, j'ai étudié l'effet de l'utilisation des biocarburants produits par pyrolyse des déchets palmier dattier en absence et en présence de catalyseurs spécifiques sur les performances et les émissions du MCI. Pour conclure sur cette étude :

- ✓ Les performances et les émissions gazeuses et des particules de suie d'un MCI en utilisant des biocarburants produits par pyrolyse des noyaux de dattes sans catalyseur (biocarburant B1) et avec 20% massique du ZSM-5 (Biocarburant B2) ou avec 20% massique du  $Al_2O_3$  (Biocarburant 3) à une vitesse de chauffe de  $10^\circ C/min$  et un débit d'Azote de 100 ml/min ont été étudiées et comparées. Ces biocarburants ont été mélangés à 75% (volumique) de diesel pour obtenir respectivement les mélanges M1, M2 et M3. Afin d'évaluer l'effet du pourcentage d'ajout de biocarburant sur le fonctionnement du MCI, le B1 a été mélangé avec 50% volumique de diesel pur (M1').
- ✓ Les rendements du mélange M1 sont plus élevés que ceux du diesel pour des puissances allant de 0,9 à 3,76 kW. Au-delà de 3,76 kW, les rendements du Diesel et du M1 sont quasiment égaux. Le M1 pourrait être donc une alternative au diesel surtout pour des petites et moyennes puissances.
- ✓ En utilisant M1', le MCI émet moins de  $NO_x$  que le diesel quel que soit sa charge. Tandis qu'en utilisant M2, il émet plus de  $NO_x$  que le diesel. Ceci est probablement dû à la

teneur en Oxygène élevée du M2 (Khiari K., 2016). Quant au carburant M3, ses émissions de NO<sub>x</sub> sont similaires ou légèrement inférieures par rapport au diesel.

Dans la seconde partie de ce chapitre, les performances et les émissions des gaz et des particules de suie du MCI en utilisant des mélanges de diesel pur avec des biocarburants obtenus par pyrolyse de grignons d'olives en absence de catalyseur ou en présence de catalyseur (un mélange B10 ou un mélange B10-cat) et en les comparant au Diesel ont été étudiées afin d'évaluer l'effet d'ajout des huiles pyrolytiques GO-HP et GO-HPC dérivées de la pyrolyse des grignons d'olives en tant qu'additifs oxygénés biosourcés pour le Diesel conventionnel. Les biocarburants mélangés B10 et B10-cat contiennent respectivement 10% de GO-HP + 90% Diesel et 10% de GO-HPC + 90 % Diesel. Selon les principaux résultats évoqués, les principales conclusions suivantes ont été tirées en comparant au fonctionnement au Diesel :

- ✓ Le rendement effectif maximal de 34,4 et 34,3 % a été obtenu avec les mélanges B10-cat et B10, respectivement, à un régime de 1500 tr/min et à des charges de 3,6 et 3,8 kW.
- ✓ L'utilisation des mélanges B10 et B10-cat entraîne une réduction des émissions de particules de suies à pleine charge respectivement de 13,2 et 6,3 % à un régime de 1500 tr/min et de 1 et 14,7 % à un régime de 2000 tr/min.
- ✓ Quelque soient la charge et le régime, les biocarburants B10 et B10-cat émettent des émissions de CO<sub>2</sub> comparables ou légèrement inférieures à celles du Diesel. Toutefois, à pleine charge, les émissions de CO<sub>2</sub> résultant de la combustion du B10-cat sont supérieures à celles du Diesel de 5% pour 1500 tr/min et de 1,1% pour 2000 tr/min.
- ✓ Les carburants B10 et B10-cat produisent généralement plus de HCT que de Diesel, à l'exception du fonctionnement à pleine charge du moteur pour lequel les émissions de HCT rejetées par le B0 sont supérieures à celles du B10-cat (respectivement de 33% à 1500 tr/min et de 40 % à 2000 tr/min) et sont également supérieures à celles du mélange B10.
- ✓ Les émissions de NO<sub>x</sub> résultant de la combustion de B10 et de B10-cat à faible et moyenne charge du moteur sont égales ou inférieures à celle du Diesel.

Dans la troisième et dernière partie de ce chapitre, j'ai synthétisé, commenté et comparé les principaux résultats de l'étude des performances et des émissions des gaz d'échappement et des particules de suie d'un MCI en utilisant des mélanges de diesel pur avec des carburants produits par co-pyrolyse sous pression du mélange biomasse (grignons d'olives) avec des déchets thermoplastiques (PEHD) GO+PEHD, ou du PEHD ou GO, comme carburants alternatifs pour les moteurs à combustion interne. À titre d'exemples, M1 correspond à un mélange de 75% Diesel+25% Huile de pyrolyse du PEHD et M2 correspond à un mélange de 75% Diesel+25% huile pyrolytique du mélange 50%GO+50%PEHD. Les résultats obtenus permettent de conclure principalement que :

- ✓ L'ajout du PEHD améliore la composition chimique des biohuiles issus de la co-pyrolyse biomasse/plastique. En effet, il permet d'augmenter les teneurs massiques en carbone et en hydrogène de 2 % et 2,35 % respectivement (Johansson et al. 2018), (Hassan, Hameed, and Lim 2020). Ainsi, la quantité d'énergie thermique générée lors de la combustion est améliorée car elle est proportionnelle aux teneurs en carbone et en hydrogène. Ceci améliore la qualité du bio-huiles comme combustible (Fadhil and Kareem 2021).

- ✓ L'ajout du PEHD entraîne une diminution de la teneur massique en oxygène de 3,36 %. Il permet ainsi d'augmenter le PCS de 29,10 (sans PEHD) à 35,56 MJ/kg (avec 50% massique de PEHD). Ceci améliore la qualité du biohuile comme combustible. En effet, la teneur élevée en oxygène entraîne une diminution du PCS et donc détériore sa qualité de combustible (Tamosiunas and Jeguirim 2020).
- ✓ Les analyses thermogravimétriques, les analyses élémentaires et les analyses GC-MS ont permis de conclure que les caractéristiques des carburants M1 et M2 sont similaires à celles du diesel.
- ✓ Le carburant M1 émet autant de CO<sub>2</sub> et des NO<sub>x</sub> que le diesel. Toutefois, il émet moins de particules de suie. Le rendement du MCI en utilisant M1 est satisfaisant même s'il est inférieur à celui du diesel. Le recours à ce type de carburant permet de substituer le diesel d'origine fossile. Ceci contribue à la réduction des déchets solides et à la diminution des émissions des gaz à effet de serre.
- ✓ Le carburant M2 permet d'améliorer le rendement effectif du MCI et de réduire les émissions du CO<sub>2</sub>, des NO<sub>x</sub> et des particules de suie comparant au diesel. Son utilisation pour le fonctionnement d'un MCI s'avère prometteuse.

Dans la suite de ces travaux, j'assure dans le cadre d'un nouveau projet international (PHC Utique) en collaboration avec l'UPHF (LAMIH), l'ENIM et le CERTEn., l'encadrement des deux thèses en cotutelle de la doctorante Ines MARZOUGUI sur le sujet de thèse intitulé « Valorisation énergétique de la chaleur fatale issue des gaz d'échappement d'un MCI couplé à un moteur Stirling » et du doctorant Zakariya SOLAANI sur le sujet de thèse intitulée « Étude d'un MCI alimenté partiellement avec de l'hydrogène vert via la valorisation de ses gaz d'échappement ».

## 7- Références bibliographiques

- Arumugam, A., and V. Ponnusami. 2017. "Production of Biodiesel by Enzymatic Transesterification of Waste Sardine Oil and Evaluation of Its Engine Performance." *Heliyon* 3(12): e00486 (2017).
- Gad, M. S., Abu-Elyazeed, O. S., Mohamed, M. A., & Hashim, A. M., Effect of oil blends derived from catalytic pyrolysis of waste cooking oil on diesel engine performance, emissions and combustion characteristics. *Energy*, 223, 120019, (2021).
- Hadhoum, L., Aklouche, F. Z., Loubar, K., & Tazerout, M. Experimental investigation of performance, emission and combustion characteristics of olive mill wastewater biofuel blends fuelled CI engine. *Fuel*, 291, 120199, (2021).
- Hadhoum, L., Aklouche F.Z., Loubar K., Tazerout. M. "Experimental Investigation of Performance, Emission and Combustion Characteristics of Olive Mill Wastewater Biofuel Blends Fuelled CI Engine." *Fuel* 291(November 2020): 120199, (2021).
- Hoekman, S. Kent, and Curtis Robbins., "Review of the Effects of Biodiesel on NO<sub>x</sub> Emissions." *Fuel Processing Technology* 96: 237–49., (2012).
- Kalargaris, Ioannis, Guohong Tian, and Sai Gu., "Combustion, Performance and Emission Analysis of a DI Diesel Engine Using Plastic Pyrolysis Oil." *Fuel Processing Technology* 157: 108–15, (2017).
- Karagöz, Mustafa, Ümit Ağbulut, and Suat Sarıdemir., Waste to Energy: Production of Waste Tire Pyrolysis Oil and Comprehensive Analysis of Its Usability in Diesel Engines, *Fuel* 275, (2020).
- Koulidiati, M Jean, "THÈSE Année 2008 POUR L' OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE OUAGADOUGOU Unité de Formation et de Recherches / Sciences Exactes et Appliquées (UFR/SEA) Spécialité : Énergétique / Combustion Présentée Par Tizane DAHO CONTRIBUTION A L, (2008).
- Laesecke, Jan, Naoko Ellis, and Patrick Kirchen, "Production, Analysis and Combustion Characterization of Biomass Fast Pyrolysis Oil – Biodiesel Blends for Use in Diesel Engines." *Fuel* 199: 346–57, (2017).

Liu, Lei, Yanxiang Gao, David Julian McClements, and Eric Andrew Decker, "Role of Continuous Phase Protein, (-)-Epigallocatechin-3-Gallate and Carrier Oil on  $\beta$ -Carotene Degradation in Oil-in-Water Emulsions." *Food Chemistry* 210: 242–48, (2016).

McCarthy, P., Rasul, M. G., & Moazzem, S., Analysis and comparison of performance and emissions of an internal combustion engine fuelled with petroleum diesel and different bio-diesels. *Fuel*, 90(6), 2147-2157, 24, (2011).

Nour, M., Attia, A. M., & Nada, S. A., Combustion, performance and emission analysis of diesel engine fuelled by higher alcohols (butanol, octanol and heptanol)/diesel blends. *Energy conversion and management*, 185, 313-329, (2019).

Ong, Hwai Chyuan et al. 2014. "Optimization of Biodiesel Production and Engine Performance from High Free Fatty Acid Calophyllum Inophyllum Oil in CI Diesel Engine." *Energy Conversion and Management* 81: 30–40, (2014).

Pradhan, D., Bendu, H., Singh, R. K., & Murugan, S., Mahua seed pyrolysis oil blends as an alternative fuel for light-duty diesel engines. *Energy*, 118, 600-612, (2017).

Prakash, R., R. K. Singh, and S. Murugan, Comparison of Performance and Emission Parameters of a Diesel Engine Fueled with Biodiesel and Wood Pyrolysis Oil Emulsions." *International Energy Journal* 13(3): 123–32, (2012).

Rahimi H., Ghobadian B., Yusaf T., Najafi G., Khatamifar M., Diesterol: An environment-friendly IC engine fuel, *Renewable Energy* 2009;34: 335–342.

Rahman, S. M.Ashrafur, "Production of Palm and Calophyllum Inophyllum Based Biodiesel and Investigation of Blend Performance and Exhaust Emission in an Unmodified Diesel Engine at High Idling Conditions." *Energy Conversion and Management* 76: 362–67, (2013).

Sharma, Abhishek, and S. Murugan, "Potential for Using a Tyre Pyrolysis Oil-Biodiesel Blend in a Diesel Engine at Different Compression Ratios." *Energy Conversion and Management* 93: 289–97, (2015).

Singh, Thokchom Subhaschandra et al. 2021. "Performance and Ecological Parameters of a Diesel Engine Fueled with Diesel and Plastic Pyrolyzed Oil (PPO) at Variable Working Parameters." *Environmental Technology and Innovation* 22: 101491, (2021).

**Partie 4 :**  
**Projet de recherche**





## **Partie 4 : Projet de recherche**

**Mots clés :** Économie circulaire, énergie, conversion, production, gestion, séparation, stockage, cogénération, biocarburants du futur, biocarburant, Hydrogène, traitements et réduction des émissions des effluents gazeux néfastes et des gaz à effet de Serre, Moteurs à combustion interne, moteur Stirling, CFD.

### **1- Introduction**

Durant ces années de recherche, j'ai acquis des compétences expérimentales et numériques en mécanique des fluides et intensification des transferts de masse et de chaleur. J'ai exploité des méthodes de détermination des effets de l'interaction vortex-paroi telles que la méthode de Levêque, la méthode de Sobolik, la méthode de Deslouis et la méthode inverse. J'ai également utilisé des modèles cinétiques permettant de comprendre les mécanismes réactionnels de production des combustibles tels que le modèle de Friedman, d'Ozawa-Flynn-Wall (OFW), de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) et de Master plot. J'ai également développé des modèles thermodynamiques réversible, endoréversible, exoréversible et irréversible, selon la méthode hiérarchisée, permettant de déterminer les performances et les irréversibilités des machines thermiques. J'ai contribué à la compréhension et la maîtrise de plusieurs applications de production de carburants « deuxième génération ». Dans mon projet de recherche, je compte exploiter ces différentes compétences acquises pour l'étude des procédés de production et de stockage des carburants de futur et pour l'étude des caractéristiques et de compréhension de la combustion, de la postcombustion et de la cogénération dans les moteurs dans lesquels ces différentes thématiques sont couplées. Un schéma global résumant mon projet de recherche est présenté dans la figure 4.1.

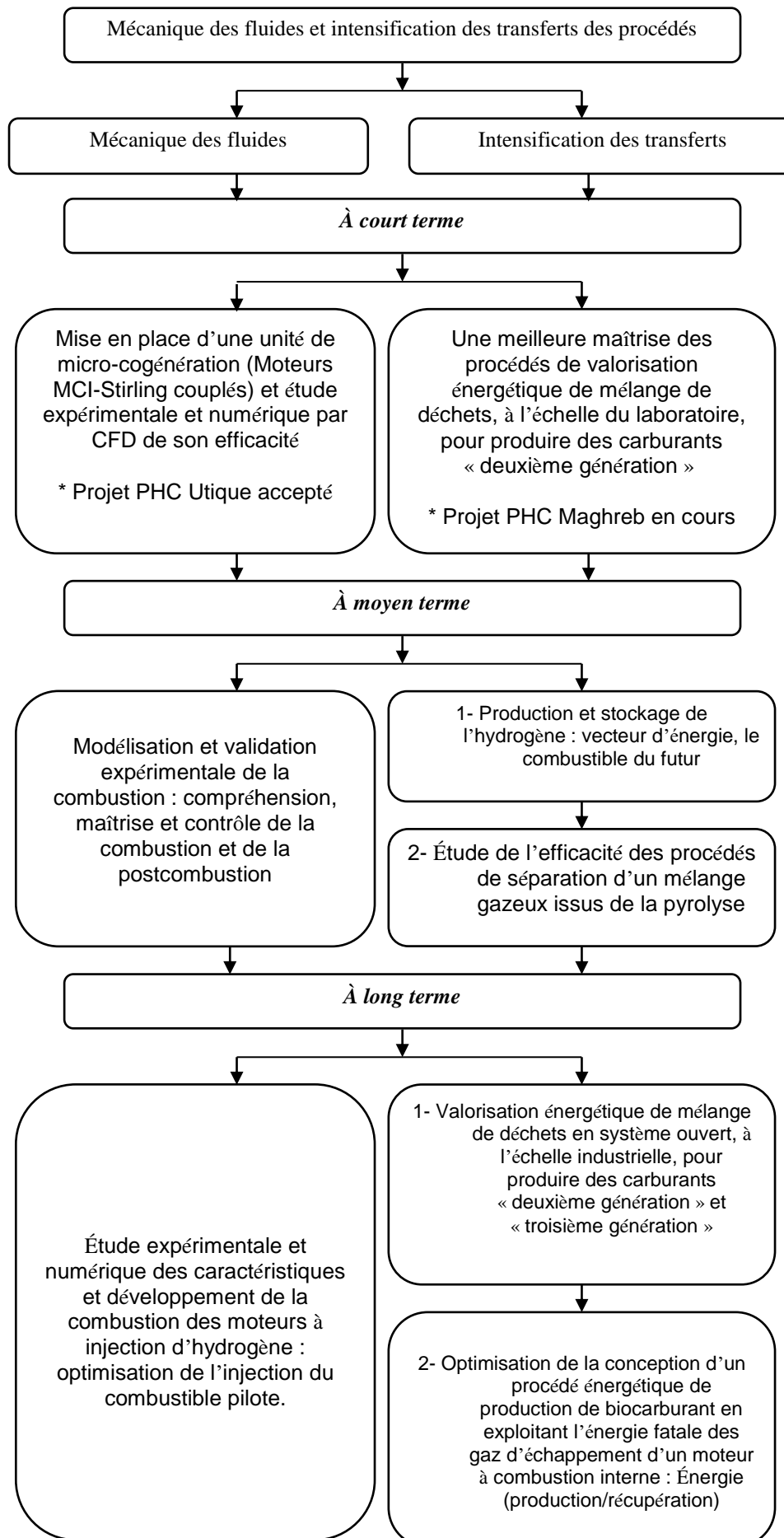


Figure 4.1. Schéma global résumant mon projet de recherche

## 2- Axe « Ecoulements et instabilités dynamiques »

J'envisage continuer l'étude fondamentale, numérique et expérimentale des différents comportements et applications aux procédés énergétiques en s'intéressant à leurs écoulements et à leurs interactions vortex-paroi en exploitant la synchronisation PIV-polarographie. En effet, les systèmes type rotor-stator sont très riches en instabilités. Ceci favorise et élargie leurs domaines d'application. La méthode électrochimique qui permet de mesurer un transfert de masse via une mesure d'une intensité de courant et de remonter au gradient pariétal de vitesse permet de contrôler, maîtriser et d'enrichir plusieurs procédés.

### 2.1. À court terme :

#### *Mise en place d'une unité de micro-cogénération et étude expérimentale et numérique par CFD de son efficacité*

L'objectif principal est de construire une unité de micro-cogénération permettant de convertir la chaleur fatale perdue à l'échappement d'un moteur à combustion interne pour la transformer en énergie mécanique, puis électrique destinée à l'utilisation à bord d'un véhicule pour les divers besoins (recharge de batteries pour les véhicules hybrides, etc.). Dans ce cadre, un projet PHC Utique intitulé « *Valorisation énergétique de la chaleur fatale issue des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne MCI couplé à un moteur STIRLING* » a récemment été accepté. Il est en collaboration avec l'Université Polytechnique Hauts-de-France, Campus Mont Houy - Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielle et Humaine (LAMIH) - CNRS - UMR 8201 (SPI) - INSA Hauts-de-France en FRANCE, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir – Laboratoire d'Étude des Systèmes Thermiques et Énergétiques (LESTE) en TUNISIE, Centre de Recherches et des Technologies de l'Énergie (CRTE) en TUNISIE. L'objectif de ce projet est de contribuer à court et moyen termes : i) au développement de nouvelles technologies propres et efficaces pour la production d'énergie électrique à faible puissance, ii) à la réduction des émissions polluantes iii) à l'optimisation des paramètres conceptuels et fonctionnels des systèmes de micro-cogénération. En effet, malgré les récents aboutissements des travaux de recherche, le moteur à combustion interne continue à émettre des quantités non négligeables d'émissions postcombustion nocifs et des suies. Ces émissions polluantes génèrent des impacts négatifs sur la santé des personnes, sur l'environnement et sur le changement climatique. La réduction de ces émissions devient un objectif primordial lors des futures conceptions de nouveaux moteurs thermiques (à combustion interne MCI) en intégrant dedans la cogénération par exemple. L'objectif principal de ce projet consiste donc à la mise en place d'une unité de cogénération optimisée, en utilisant un moteur Stirling. Cette unité permettra, d'une part, la réduction des émissions polluantes en consommant une partie non négligeable de la chaleur fatale contenue dans les gaz d'échappement en sortie du MCI, et d'autre part, d'augmenter les performances énergétiques du moteur thermique MCI. Ainsi, l'analyse de ces gaz d'échappement en sortie du MCI, avant et après catalyseur, ensuite avant et après la traversée de la machine Stirling, dans différentes conditions de fonctionnement dynamiques. Ceci permettrait de bien qualifier et quantifier l'unité de micro-cogénération. L'étude comporte 7 phases distinctes. :

- Phase 1 : Compréhension des phénomènes complexes de transfert de chaleur dans les écoulements alternés (moteur Stirling) utilisés pour la valorisation des pertes énergétiques au niveau des gaz d'échappement (énergie fatale).

- Phase 2 : Développement d'un nouvel outil de simulation numérique (CFD) basé sur la méthode de Lattice Boltzmann (LBM) permettant de simuler les transferts de chaleur instantanés dans les milieux poreux (régénérateur ou matrice poreuse du moteur Stirling) en vue d'optimiser et/ou d'intensifier ces transferts en régimes dynamiques.
- Phase 3 : Conduire des expérimentations sur différents régénérateurs de moteurs Stirling traversés par des écoulements alternés instationnaires permettant de valider les simulations numériques (CFD).
- Phase 4 : Amélioration d'un code de calcul numérique (CFD) existant en prenant en compte l'effet de la porosité et la nature du matériau (acier inoxydable, cuivre, monel, céramique, etc.) en tant que régénérateur ou milieu poreux permettant d'optimiser les conditions de fonctionnement d'une machine thermique Stirling qui serait utilisée dans l'installation de micro-cogénération.
- Phase 5 : Investigation expérimentale de l'installation innovante de micro-cogénération permettant d'une part d'étudier les performances de l'installation pour différentes conditions de fonctionnement afin de tester la validation de l'étude numérique.
- Phase 6 : Étude numérique et expérimentale des performances de la machine Stirling couplée au MCI via les gaz d'échappement.
- Phase 7 : Caractérisation des émissions polluantes et leurs réductions à la sortie de l'installation de micro-cogénération après la traversée du moteur Stirling (à double effet).

## 2.2. À moyen terme :

### **Modélisation et validation expérimentale de la combustion : compréhension, maîtrise et contrôle de la combustion et de la postcombustion**

Des études expérimentales ont été élaborées afin de cerner les effets des biocarburants « deuxième génération » sur les performances, les caractéristiques de combustion ainsi que les émissions polluantes des moteurs à combustion interne. Les résultats ont été confrontés avec ceux issus des essais moteur fonctionnant avec du diesel. Il en ressort de ces études que le fonctionnement du moteur à combustion interne avec des biocarburants issus des procédés de pyrolyse des biomasses est prometteur vis à vis des problèmes croissants liés à l'environnement et à l'énergie. En effet, la combustion en utilisant un mélange biocarburant/air est similaire à celle du mode conventionnel gazole/air à savoir la pression cylindre, le taux de dégagement de chaleur...etc. De plus, le rendement du moteur fonctionnant avec des biocarburants issus de la pyrolyse des biomasses a montré un résultat intéressant par rapport à celui alimenté par du Diesel. Les émissions polluantes sont plus basses (suies, NOx et CO<sub>2</sub>) que celles déterminées en fonctionnement Diesel. L'utilisation des biocarburants issus des biomasses mélangées avec du Diesel offre des meilleures performances que le MCI fonctionnant uniquement avec du Diesel. De plus, le rendement du moteur fonctionnant en utilisant des biocarburants issus des déchets est plus élevé que celui du Diesel, pratiquement pour toutes les puissances étudiées. Il est donc intéressant de continuer les études expérimentales nécessaires pour l'amélioration du MCI alimenté par du biocarburant/air ou biocarburant/biogaz ou biocarburant/gaz naturel enrichi par de l'hydrogène par exemple, notamment pour augmenter les performances du moteur et minimiser les émissions polluantes. Il serait intéressant aussi d'examiner l'effet de la composition des biocarburants en mélangeant différents types de déchets (de biomasse, thermoplastiques, domestiques...) pour compléter les études effectuées avec les différents biocarburants issus des déchets et évaluer leurs effets sur le fonctionnement du MCI et sur les gaz d'échappement et les suies.

Par ailleurs, concernant l'étude numérique, nous retrouvons peu de travaux abordant un sujet de recherche sur la modélisation de la combustion des moteurs dual-fuel alimenté par du biogaz/biocarburant par exemple. En effet, les moteurs fonctionnant en mode dual-fuel sont à la base des moteurs diesel converties en mode dual-fuel, afin d'utiliser deux combustibles qui brûlent simultanément dans le cylindre. Il s'agit d'un combustible pilote et d'un combustible primaire qui est de nature gazeuse présentant la majorité de l'énergie introduite dans le moteur. Ce type de moteur à combustion interne fonctionnent par auto-allumage du combustible pilote injecté dans un mélange air-combustible primaire fortement comprimé. Il serait intéressant de développer un modèle tenant en compte le processus d'injection du biocarburant et des émissions polluantes et permettant d'optimiser l'effet des interactions entre l'écoulement de l'air, le combustible primaire (biogaz ou le gaz naturel par exemples) aspirés à l'admission ainsi que le combustible pilote (biocarburant) injecté, une étude dynamique par CFD serait une bonne voie pour atteindre ces objectifs.

### **2.3. À long terme :**

#### **Étude expérimentale et numérique des caractéristiques et développement de la combustion des moteurs à injection d'hydrogène : optimisation de l'injection du combustible pilote**

Une étude intéressante consiste à l'injection de l'hydrogène dans le moteur à combustion interne. En effet, l'hydrogène est connu par son délai d'auto-inflammation élevé, ce qui permet l'amélioration de la combustion dans le moteur. Le modèle de combustion se base sur une approche thermodynamique globale du système. Le modèle doit servir de référence pour élaborer des stratégies de contrôle du moteur. Afin d'obtenir les paramètres caractérisant ce modèle tels que la pression, la température et la masse du cylindre, il est nécessaire d'utiliser les équations de conservation de la masse, les équations d'écoulement ainsi que les équations d'état.

### **3. Axe « intensification des transferts »**

Les objectifs généraux de mon projet de recherche sont : i) optimiser les paramètres fonctionnels et conceptuels de production de l'énergie en exploitant des résidus et fournir les mécanismes réactionnels de production des carburants « deuxième génération » et de l'hydrogène et leurs mélanges, ii) comprendre et optimiser les performances énergétiques des moteurs fonctionnant avec ces carburants, produits sans et avec des additifs, en modélisant leurs fonctionnements en utilisant des modèles thermodynamiques réversibles et irréversibles et en étudiant expérimentalement leurs écoulements, leurs transferts thermiques et massiques, leurs performances et en analysant et exploitant les gaz d'échappement dans des procédés de cogénération iii) comprendre et maîtriser les échanges de chaleur et de masse et parvenir à leurs mises en équations pour un dimensionnement et une optimisation plus adéquate des systèmes énergétiques qui peuvent être couplés dans des systèmes types rotor-stator et des moteurs types Moteurs à combustion interne et moteurs Stirling.

Concernant la valorisation énergétique des procédés pour produire des carburants à partir des résidus, je me suis intéressée à la production de chars/biofuels à partir de déchets de biomasse issus d'industrie agro-alimentaire par pyrolyse et par carbonisation hydrothermale pour des applications énergétique, environnementale et agronomique. J'ai réalisé des études de production, de caractérisation et de valorisation de ces trois phases produites issues de plusieurs déchets de biomasse et de polymères en exploitant plusieurs logiciels tels que Minitab, Matlab, Excel et Aspen+, et plusieurs installations et analyseurs dans le cadre de projets et de thèses (Projet de Fin

d'Études PFE et thèse de doctorat de Mansoura SALHI, thèses de Ilham SOLTANI, de Hicham DAHMAN et de Ahmed BOURAFIA) et de polymères tels que les déchets de pneus usés (thèse de Hiba REJEB) et les déchets thermoplastiques (Thèse de Hicham DAHMAN et PFE de Asma DHAHAK et PFE de Noellia CASPO) et leurs mélanges (mélange de grignons d'olives et de déchets thermoplastiques dans la thèse de Hicham DAHMAN), en utilisant plusieurs modes opératoires sans et avec des additifs spécifiques. Je me suis intéressée également aux tests des biocarburants produits dans des moteurs. J'ai étudié ainsi les performances et les gaz d'échappements issus de ces moteurs. Je souhaite donc continuer à développer cette thématique de production de carburants et leurs efficacités à assurer le fonctionnement des moteurs et la réduction des gaz d'échappement nocifs.

### **3.1. À court terme :**

***Une meilleure maîtrise des procédés de valorisation énergétique de mélange de déchets, à l'échelle du laboratoire, pour produire des carburants « deuxième génération »***

Les objectifs sont : i) déterminer les mécanismes réactionnels, ii) approfondir les études cinétique et thermodynamique, iii) établir les bilans thermiques, vi) réaliser des études technico-économiques des procédés de production des carburants. Ceci nécessite une meilleure maîtrise des analyses instantanées du procédé de pyrolyse, en absence et en présence de catalyseurs et d'additifs spécifiques au cours du processus en synchronisant de plusieurs analyses telles que par exemple la Micro-Chromatographie gazeuse micro-GC et la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire RMN. En effet, un projet PHC Maghreb intitulé « *Matériaux Carbonés biosourcés pour des applications énergétiques, environnementales et agronomiques* » est en cours depuis 2020 et jusqu'à décembre 2022. Il est en collaboration avec l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR CNRS 7361 (IS2M) en FRANCE, le Centre de Recherches et Technologies des Eaux de Borj Cédria, Laboratoire Eaux Usées et Environnement (LABEAUE) en TUNISIE, Université Tahri Mohamed-Béchar (UTMB), Laboratoire de Chimie et Science de l'environnement (LCSE) en ALGERIE et la Faculté Polydisciplinaire de Béni-Mellal, Laboratoire des Procédés Chimiques et Matériaux Appliqués (LPCMA) au MAROC. Ce projet touche à trois thématiques stratégiques à savoir : énergie, eau et environnement. Il vise à transformer des déchets organiques issus de l'industrie agro-alimentaires en pyrochar/hydrochars/biofuels à fortes valeurs ajoutées. Nous étudions la conversion thermochimique de déchets agro-alimentaires (avec ou sans prétraitement) par pyrolyse lente et par carbonisation hydrothermale en matériaux carbonés et biofuels qui peuvent être valorisés dans divers applications énergétiques, environnementales et agronomiques. Ainsi, les produits liquides et gazeux issus de cette conversion thermochimique seront utilisés pour la production de l'énergie. Les carburants produits permettront de faire fonctionner un moteur à combustion interne tout en réduisant les gaz postcombustion nocifs. Par contre, les résidus solides lors de cette conversion thermique (pyro/hydrochars) sont testés et optimisés (à l'état brut ou bien activé) pour l'élimination des polluants dissous dans des effluents aqueux et pour l'amendement de sols agricoles. La valorisation énergétique de ces chars par combustion/gazéification est également envisagée lors de ce projet. Une analyse de cycle de vie sera également réalisée et permettra de disposer d'éléments essentiels pour le choix de la meilleure voie de valorisation.

L'étude comporte 7 phases distinctes. :

- Phase 1 : Identification, caractérisation et prétraitement de biomasses humides issues d'industries agroalimentaires Maghrébines. Cette phase a pour objectif principal de faire un

choix et plus tard une sélection des principales biomasses humides issues d'industries agro-alimentaires Maghrébines à valoriser. Ces biomasses sont prétraitées (que ce soit par imprégnation avec de la margine ou bien par séchage) puis caractérisées de façon approfondie au moyen d'équipements analytiques de pointe disponibles dans les différentes plateformes.

- Phase 2 : Étude de la pyrolyse et de la carbonisation hydrothermale des biomasses sélectionnées pour la production de biofuels et de chars. Le but de cette phase est de convertir les biomasses Maghrébines sélectionnées en sous produits (biogaz, biohuile et chars) pour une valorisation énergétique (phase 4), environnementale (phase 5) et agricole (phase 6). Lors de cette phase, la conversion est réalisée de deux façons : une pyrolyse lente au moyen de pyrolyseurs adaptés et d'autoclaves fonctionnels disponibles.
- Phase 3 : Caractérisation des sous produits de la pyrolyse/carbonisation hydrothermale. Les sous produits issus de la conversion thermo-chimique au cours de la phase 2 sont caractérisés en exploitant plusieurs analyseurs disponibles.
- Phase 4 : Valorisation énergétique des biofuels/chars produits. La valorisation énergétique des biofuels (biogaz + biohuile) et des chars issus des biomasses sans et avec des déchets thermoplastiques sera effectuée au moyen d'installations adaptées disponibles, incluant des tests moteurs.
- Phase 5 : Élaboration de matériaux carbonés, caractérisation et valorisation environnementale pour le traitement d'effluents aqueux et gazeux. En ce qui concerne la valorisation environnementale, ces chars activés serviront au traitement d'effluents gazeux (NOx). Ces chars seront aussi utilisés pour le traitement d'eaux usées.
- Phase 6 : Valorisation agricole en tant que biofertilisants de pyrochars/hydrochars. L'objectif essentiel de cette phase est d'étudier la valorisation agricole des pyro/hydro chars en agriculture sous différentes conditions expérimentales mais aussi avec différents pilotes. Il est prévu d'étudier l'effet de l'ajout des pyro/hydro chars sur l'amélioration du rendement de cultures locales ayant une forte valeur ajoutée tels que les tomates et les fraises.
- Phase 7 : Analyse environnementale (cycle de vie) des différentes voies de valorisation. L'objectif de cette phase est de quantifier les coûts environnementaux liés à la production des chars à partir des différents déchets humides d'industries agro-alimentaires durant toutes les phases de son cycle de vie.

### **3.2. À moyen terme :**

#### **3.2.1. Production et stockage de l'hydrogène : vecteur d'énergie, le combustible du futur**

Les nouvelles directives des innovations technologiques s'orientent vers la production des carburants propres, dits « carburants de demain » pour fournir et utiliser des moteurs propres tels que les moteurs hybrides avec des batteries autonomes de bons rendements. Parmi les carburants alternatifs, l'hydrogène suscite un intérêt fort et grandissant. Des études récentes montrent que l'injection d'hydrogène dans les moteurs diesel est aussi efficace pour l'environnement que de rouler avec un véhicule électrique à pile hydrogène.

Le Dihydrogène, est appelé le combustible du futur car un kilogramme de Dihydrogène peut fournir l'équivalent d'énergie que 2,75 kg d'essence et ceci sans dégagement de CO<sub>2</sub> nocif à l'environnement lors de sa combustion mais plutôt de la vapeur d'eau. Son inconvénient est le stockage car, malgré qu'il soit léger, le Dihydrogène occupe un volume important. En effet, un kilogramme

de Dihydrogène occupe 11200 litres à une pression de 1 bar et une température de 25 °C. Pour que le H<sub>2</sub> occupe un volume plus faible, il existe deux solutions : i) Soit refroidir le H<sub>2</sub> jusqu'à une température de -253 °C pour le liquéfier. En effet, 1 kg de H<sub>2</sub> occupe alors que 14 litres. Toutefois, il faut isoler les réservoirs de H<sub>2</sub> avec de la mousse. ii) Soit adopter la deuxième solution qui consiste à la compression du Dihydrogène à haute pression HP. En effet, à PH = 350 bars, le volume du H<sub>2</sub> gazeux se réduit à 40 litres et à PH = 750 bars, le H<sub>2</sub> gazeux n'occupe plus qu'un volume de 23 litres. Le H<sub>2</sub> est donc stocké dans des réservoirs fortement comprimés sous hautes pressions. L'un des principaux inconvénients de l'hydrogène est donc son stockage sous forme de gaz comprimé.

Plusieurs industriels et laboratoires s'intéressent à d'autres moyens de stockage : liquide cryogénique, e-carburants ou stockage dans des polymères inorganiques. Je commence à m'intéresser à explorer, à l'échelle du laboratoire, le potentiel de ces polymères, tels que par exemple le polyaminoborane (PAB), pour le stockage et la production d'hydrogène. Les objectifs principaux sont : i) identifier les conditions opératoires propices à la production d'hydrogène, ii) identifier les intrants et sortants des réactions des polymères, iii) identifier le potentiel du procédé et ses limites (techniques, économiques), iv) sélectionner un ou plusieurs polymères pour la caractérisation en phase 2, v) comprendre les enjeux de la production d'hydrogène par les polyaminoboranes.

La méthodologie consiste à étudier ces polymères (description physico-chimique, paramètres thermodynamiques, intervalles des rendements de production d'hydrogène), à identifier et optimiser les paramètres orientant le choix des polymères adéquats pour la phase 2 (caractérisation physicochimique), les paramètres opératoires requis pour la production d'hydrogène (Température, autres paramètres influents), les possibilités et les limites de la régénération du polymère ainsi que les limites des procédés (notamment les limites du passage de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle).

Le stage de PFE de Rana FARHAT vient d'être initié à ce sujet en collaboration avec l'INSAT de Tunis, département "Génie Biologique et Chimie" en TUNISIE.

### **3.2.2. Étude de l'efficacité des procédés de séparation d'un mélange gazeux issus de la pyrolyse**

Je m'intéresse à l'étude de l'efficacité des procédés de séparation d'un mélange gazeux issus de la pyrolyse de certains déchets produisant plus de 40% de H<sub>2</sub> et 30% de CH<sub>4</sub>, par voie chimique, en utilisant des adsorbants/des charbons actifs produits à base de déchets. En effet, lors de la production des carburants en utilisant des déchets de biomasse et de polymères, les pourcentages élevés de H<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> ont été prélevés. En utilisant les charbons actifs et les hydrochars produits lors de la pyrolyse de ces déchets, il serait envisageable de les exploiter pour la séparation de ces vecteurs énergétique du mélange gazeux de pyrolyse en les injectant dans des cartouches à la sortie du pyrolyseur.

## **4. À long terme :**

### **4.1. Valorisation énergétique de mélange de déchets en système ouvert, à l'échelle industrielle, pour produire des carburants « deuxième génération » et « troisième génération »**

Les objectifs sont : i) étendre à l'échelle industrielle (les secteurs technologiques de futur tels que l'industrie automobile et aéronautique) le procédé de production de carburants, à partir de mélange de déchets, développé et maîtrisé à l'échelle du laboratoire.



#### **4.2. Optimisation de la conception d'un procédé énergétique de production de biocarburant en exploitant l'énergie fatale des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne : Énergie (production/récupération)**

L'objectif est de réaliser l'optimisation de la conception d'un procédé énergétique de production d'un biocarburant en exploitant les gaz d'échappement, pour chauffer en partie le pyrolyseur avec un complément de chauffage assuré par une résistance électrique. Des bilans énergétiques doivent être réalisés pour déterminer les quantités de chaleur nécessaires pour la fabrication d'une quantité de combustible provenant de déchets. Cette quantité correspond à la consommation horaire d'un moteur alimenté par le carburant fabriqué à partir des déchets. La quantité de déchets nécessaire pour obtenir une consommation horaire donnée, l'énergie calorifique nécessaire à la transformation de ce déchet en combustible et l'énergie calorifique disponible dans les gaz d'échappement (obtenu par la combustion du biocarburant produit) et qui permettra d'alimenter le moteur seront déterminées. La conception et l'optimisation du procédé énergétique seront réalisées sur le logiciel ASPEN + permettant ainsi de réaliser le « flowsheet » et l'optimisation des différents paramètres conceptuels et fonctionnels. Ceci permettrait d'explorer les possibilités de la construction et du fonctionnement d'un système portatif de production de biofuel installé en véhicule : du déchet au Fuel.



## **Conclusion générale**



## Conclusion générale

Dans ce rapport d'Habilitation à Diriger des Recherches (HDR), j'ai commencé par présenter mon Curriculum Vitae (CV), synthétisant mon parcours de formations universitaires et professionnelles, les listes des travaux de thèses co-encadrées et en cours de co-encadrement, des services d'enseignement et des responsabilités pédagogiques, de mes publications, des projets et des collaborations nationales et internationales... Ensuite, j'ai présenté dans la partie 1 intitulée « Rappel sur mes activités de recherche entre 2007-2008 (M2R) et 2008-2011 (Thèse de doctorat) » les principaux résultats de mes travaux de Master 2 Recherche, de mastère (soutenus pendant la même année) et de thèse de doctorat. Le premier sujet de Master 2 Recherche ICA – GP est intitulé : « Étude expérimentale des écoulements turbulents de liquides à travers des singularités » sous la direction du professeur Fethi ALOUI. Ce travail a fait partie du projet « Sécurité des Qualités des Aliments AQS 2002 : Conception Hygiénique des équipements agroalimentaires nettoyés en place », sous un contrat de recherche avec le Centre Technique des Industries Mécaniques de Nantes CETIM de Nantes N° 1.8.2272. Il a fait l'objet de 5 publications nationales et internationales. Le travail de Mastère en Génie des Procédés, soutenu pendant la même année, est intitulé « Modélisation thermodynamique d'un cycle de réfrigération par absorption solaire : Irréversibilités et performances » sous la direction du professeur Ammar BEN BRAHIM. Ce travail numérique a été validé expérimentalement dans la thèse de doctorat de Monsieur Ali Fellah (2008). Il est utile pour la conception et le fonctionnement optimaux des machines thermiques. Il a fait l'objet de 8 publications nationales et internationales.

Je suis entièrement convaincue de l'importance des interactions écoulement-parois dans les installations énergétiques et/ou industrielles. J'ai donc étudié ces interactions dans le cadre de mon travail de thèse intitulé « Analyse expérimentale des interactions écoulement - paroi par PIV et polarographie en utilisant des sondes multi-segmentées : Application à un rhéomètre plan-plan et un système de Couette-Taylor ». Ma thèse de doctorat a fait partie du Projet ANR-08-BLAN-0184-02 (2008/2012) : « Cisaillement pariétal et tourbillons en écoulement Taylor-Couette (CPARTOUT) ». Ce projet a fait intervenir des partenaires universitaires : le Laboratoire de GENIE des Procédés Et Agro-alimentaire GEPEA UMR CNRS 6144 à Nantes université, le Laboratoire de Maîtrise des Technologies Agro-industrielles LMTAI à l'université de la Rochelle et le Laboratoire M2P2 UMR CNRS 6181 à Marseille. Elle était réalisée sous la direction du prof. Fethi ALOUI et du prof. Jack LEGRAND. Elle a fait l'objet de plusieurs publications.

J'ai ensuite décrit la problématique générale de recherche traitée durant les douze dernières années, pour la préparation de mon HDR après ma thèse de Doctorat (soutenue le 09 décembre 2011). Elle concerne les axes de la mécanique des fluides et de l'intensification des transferts thermique et massique, permettant de mieux comprendre et maîtriser le fonctionnement des procédés de production, de conversion et de gestion de l'énergie en valorisant des déchets en combustibles et en exploitant des machines soumises à des écoulements confinés.

Dans la partie 2 de ce rapport d'HDR, j'ai ainsi synthétisé mes principales contributions pour répondre aux problématiques de production, de conversion et de gestion de l'énergie. J'ai intitulé cette deuxième partie « Écoulements et Intensification des transferts thermiques et massiques ». Elle est composée de 3 chapitres. Le chapitre 1 est intitulé « Étude expérimentale et numérique des écoulements : application aux écoulements type rotor-stator (système de Couette-Taylor) sans et avec un écoulement axial ». Le chapitre 2 est intitulé « Applications aux procédés énergétiques de valorisation des résidus pour produire des

biocarburants/biogaz/biochars/hydrochars ». Le chapitre 3 est intitulé « Étude des moteurs à combustion interne MCI fonctionnant avec des carburants « deuxième génération » ».

Dans le premier chapitre, j'ai synthétisé mes principales contributions pour l'étude des interactions écoulement-paroi dans les Systèmes de Couette-Taylor sans et avec un écoulement axial (écoulement de Couette-Taylor-Poiseuille) pour nombreux cas d'état de surface (lisse, microrugosité, macro-rugosité). Les principaux résultats numériques et expérimentaux ont montré que la forme de la rugosité, la profondeur de la rugosité et la taille de l'entrefer influent sur les écoulements et les transferts. À titre d'exemple, une macro-rugosité entraîne un retard du développement des structures tourbillonnaires.

Dans le second chapitre, j'ai synthétisé et commenté mes principales contributions numériques et expérimentales dans des travaux de thèses et de Masters 2 encadrés, portant sur l'intensification des transferts avec des applications aux procédés énergétiques de valorisation des résidus pour produire des carburants / biogaz / chars / hydrochars. Je me suis focalisée principalement sur : i) la modélisation numérique permettant la prédiction des comportements thermiques des résidus (Biomasses et polymères) ; ii) l'optimisation des procédés énergétiques de valorisation des résidus, iii) la valorisation énergétique des résidus en absence et en présence d'additifs spécifiques pour la production de liquides et de gaz et iv) la caractérisation de ces produits. La production et les caractérisations des chars et des hydrochars sont présentés dans les productions scientifiques figurant en annexes. En effet, plusieurs articles dans des revues scientifiques internationales indexées, chapitres de livres, articles de proceedings avec DOI, et communications internationales avec actes portant sur mes travaux de recherche sont présentés en annexes. J'ai décrit des installations de production énergétique de carburants/gaz/chars que j'ai contribué à leurs fabrications et leurs mises en place. J'ai contribué à la construction de plusieurs banques de données expérimentales et numériques. Ces derniers ont permis de prouver que la vitesse de chauffe, le débit d'azote, la nature et la quantité d'additifs ont des effets significatifs sur la quantité et la qualité des produits. À titre d'exemples : i) l'ajout d'additifs spécifiques tels que le  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $MgO$ ,  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$ , ainsi que l'imprégnation avec de la margine lors de la pyrolyse des grignons d'olives est généralement plus efficace que l'ajout du  $CaO$  ou du ZSM-5 en terme de qualité de carburant. En revanche, le  $CaO$  est l'un des additifs les plus adéquats pour la production de vecteurs énergétiques tels que le dihydrogène  $H_2$  (environ 40 %) et le méthane  $CH_4$  (environ 25 %), ii) l'ajout d'additifs spécifiques tels que  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ , des coquilles des huitres, des coquilles d'œufs calcinées et la margine améliore la qualité des bio-huiles. Il contribue à la réduction de la teneur en oxygène et en acides. Ainsi, il permet d'augmenter le Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) et de réduire la corrosivité des bio-huiles ; iii) l'ajout des mélanges d'additifs a également permis de réduire la concentration des composés indésirables hautement réactifs, tels que les aldéhydes et les composés azotés, qui ont un impact sur la stabilité des carburants ; iv) l'ajout du Polyéthylène Haute Densité (PEHD) lors de la pyrolyse sous pression des grignons d'olives permet d'améliorer les caractéristiques des carburants produits : le polyéthylène joue généralement le rôle d'agent d'hydrogénation lors de la pyrolyse de la biomasse. Ceci permet d'améliorer le rendement et la qualité des carburants produits. Les teneurs massiques en carbone et en hydrogène augmentent et celle en oxygène diminue permettant ainsi d'améliorer le PCS des carburants produits.

Dans le troisième et dernier chapitre de la partie 2, j'ai synthétisé et comparé les principaux résultats des travaux de thèses co-encadrés portant sur des études des performances d'un moteur à combustion interne (MCI) fonctionnant en utilisant les carburants produits par pyrolyse lente, pyrolyse catalytique et/ou pyrolyse sous pression de déchets de biomasse et de déchets thermoplastiques et de leurs mélanges, à savoir des déchets de palmier dattier et des déchets de grignons d'olives en absence et en présence d'additifs spécifiques et des déchets thermoplastiques PEHD mélangés avec des grignons d'olives. Tous les résultats obtenus sur les performances du MCI et sur ses émissions des gaz d'échappement et des particules de suie ont été comparés à ceux obtenus pour un moteur à combustion interne MCI fonctionnant avec du diesel pur. L'utilisation des carburants issus de la valorisation énergétique des déchets en ajoutant des additifs spécifiques s'avère prometteuse. Certains permettent d'améliorer le rendement effectif du MCI et de réduire les émissions du CO<sub>2</sub>, des NO<sub>x</sub> et des particules de suie comparant au diesel. à titres d'exemples, les émissions du CO<sub>2</sub> et du NO<sub>x</sub> résultant de la combustion des carburants B10 et de B10-cat, M1 et M2, à faible et moyenne charge du MCI, sont égales ou inférieures à celles du Diesel. Le recours à ce type de carburants permet de substituer le diesel d'origine fossile. Ceci contribue à la réduction des déchets solides et à la diminution des émissions des gaz à effet de serre. Dans la suite de ces travaux, je contribue à des études de « Valorisation énergétique de la chaleur fatale issue des gaz d'échappement d'un MCI couplé à un moteur Stirling » et d'« Étude d'un MCI alimenté partiellement avec de l'hydrogène vert via la valorisation de ses gaz d'échappement » dans le cadre de deux nouvelles thèses de doctorat en cotutelle (projet international) en collaboration avec l'INSA, l'ENIM et le CERTE.

Dans la troisième partie de mon rapport d'HDR, je présente « mon projet de recherche ». Concernant l'axe « Mécanique des fluides », j'envisage continuer l'étude fondamentale, numérique et expérimentale des différents comportements et applications aux procédés énergétiques en s'intéressant à leurs écoulements et à leurs interactions vortex-paroi en exploitant la synchronisation PIV-polarographie. À court et moyen termes, je contribuerai i) au développement de nouvelles technologies propres et efficaces pour la production d'énergie électrique à faible puissance, ii) à l'optimisation des paramètres conceptuels et fonctionnels des systèmes de micro-cogénération permettant de réduire les émissions gazeuses polluantes. Je contribuerai à la modélisation et à la validation expérimentale de la combustion : compréhension, maîtrise et contrôle de la combustion et de la postcombustion. À long terme, je souhaite élaborer des investigations expérimentales et numériques portant sur la caractérisation et le développement de la combustion des moteurs à injection d'hydrogène permettant entre autres l'optimisation de l'injection du combustible pilote.

Concernant l'axe « intensification des transferts, à court terme, je continuerai les investissements pour réaliser des études permettant une meilleure maîtrise des procédés de valorisation énergétique de mélange de déchets, à l'échelle du laboratoire, pour produire des carburants « deuxième génération » en s'intéressant aux mécanismes réactionnels, aux bilans thermiques et aux critères technico-économiques. À moyen terme, je souhaite contribuer au développement des nouvelles technologies de production et de stockage de l'hydrogène « carburants de demain ». Je m'intéresse également à l'étude de l'efficacité des procédés de séparation de mélanges gazeux issus de la pyrolyse de résidus produisant plus de

40% de H<sub>2</sub> et 30% de CH<sub>4</sub> (par voie chimique, en utilisant des adsorbants/des charbons actifs produits à base de déchets). À long terme, je compte contribuer à la valorisation énergétique de mélange de déchets en système ouvert, à l'échelle industrielle, pour produire des carburants « deuxième génération » et « troisième génération » et à l'optimisation de la conception des procédés énergétiques de production de biocarburants en exploitant l'énergie fatale des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne.



# **Annexes**



## **Annexe 1 :**

Quelques extraits de ma production scientifique  
sur les écoulements à travers les singularités et  
dans les systèmes de type rotor-stator



## F. Aloui

GEPEA UMR-CNRS 6144,  
École des Mines de Nantes,  
Département Systèmes Énergétiques et  
Environnement,  
4 rue Alfred KASTLER, BP20722,  
44307 Nantes Cedex 03, France;  
Département de Physique,  
Faculté des Sciences et des Techniques,  
Université de Nantes,  
2 rue de la Houssinière, BP 92208,  
44322 Nantes Cedex 03, France  
e-mail: Fethi.Aloui@univ-nantes.fr  
e-mail: Fethi.Aloui@mines-nantes.fr

## E. Berrich

GEPEA UMR-CNRS 6144,  
École des Mines de Nantes,  
Département Systèmes Énergétiques et  
Environnement,  
4 rue Alfred Kastler, BP20722,  
44307 Nantes Cedex 03, France;  
Département de Physique,  
Faculté des Sciences et des Techniques,  
Université de Nantes,  
2 rue de la Houssinière, BP 92208,  
44322 Nantes Cedex 03, France;  
Centre Technique des Industries Mécaniques de  
Nantes (CETIM),  
74, route de la Jonelière,  
44300 Nantes, France  
e-mail: Emna.Berrich@univ-nantes.fr  
e-mail: Emna.Berrich@mines-nantes.fr

## D. Pierrat

Centre Technique des Industries Mécaniques de  
Nantes (CETIM),  
74, route de la Jonelière,  
44300 Nantes, France  
e-mail: Daniel.Pierrat@cetim.fr

# Experimental and Numerical Investigations of a Turbulent Flow Behavior in Isolated and Nonisolated Conical Diffusers

*In some industrial processes, and especially in agrofood industries, the cleaning in place mechanism used for hydraulic circuits plays an important role. This process needs a good knowledge of the hydrodynamic flows to determinate the appropriate parameters that assure a good cleaning of these circuits without disassembling them. Generally, different arrangements are present in these hydraulic circuits, such as expansions, diffusers, and elbows. The flow crossing these singularities strongly affects the process of cleaning in place. This work is then a contribution to complete recent studies of "aliments quality security" project to ameliorate the quality of the cleaning in place. It presents experimental and numerical investigations of a confined turbulent flow behavior across a conical diffuser ( $2\alpha = 16$  deg). The role of a perturbation caused by the presence of an elbow in the test section, upstream of the progressive enlargement, was studied. The main measurements were the static pressure and the instantaneous velocity fields using the particle image velocimetry (PIV). Post-processing of these PIV measurements were adopted using the  $\Gamma_2$  criterion for the vortices detection and the proper orthogonal decomposition (POD) technique to extract the most energetic modes contained in the turbulent flow and to the turbulent flow filtering. A database has been also constituted and was used to test the validity of the most models of turbulence, and in particular, a variant of the shear stress transport (SST) model. [DOI: 10.1115/1.4003236]*

*Keywords:* conical, diffuser, singularity, PIV, POD, turbulence models

## 1 Introduction

Transport circuits are mainly composed of various singularities. The case of conical diffusers, which corresponds to a common situation in practice, has been extensively studied. From an angle of  $2\alpha = 16$  deg, and for a steady flow upstream of the singularity, numerical simulations show that a symmetric recirculating zone can be formed in the studied axisymmetric diffuser. In spite of the abundance of works listed in the literature, one can note that in the case of the progressive conical enlargements, studies are interested to moderate angles less than 16 deg or more than 16 deg [1–3] with large Reynolds numbers (more than  $15 \cdot 10^4$ ). Most of these studies are numerical, and the few experimental works that can be listed consider that the diffuser exit as being free [4,5]. All these works consider also that the turbulent flow is fully developed in the inlet of the diffuser. For nondeveloped turbulent flows in the upstream of confined axisymmetric diffusers, no experimen-

tal study was found for the critical angle ( $2\alpha = 16$  deg) in order to test the capability of the existing turbulence models to simulate correctly the turbulent flow in the singularity.

Recently, Meyer and Nielsen [6] were interested to the analysis of the flow structure at the exit of a conical diffuser (angle  $2\alpha \approx 18$  deg). In the upstream of this singularity, the axial velocity profile is symmetrical. They also studied the effect of a dissymmetrical axial velocity profile generated by an elbow of moderate angle (30 deg) that was located in the upstream of the diffuser. But their analysis was limited to an only perpendicular plan to the flow at the outlet of a diffuser. This analysis did not allow giving information about the boundary layer structure in the diffuser.

In this work, we analyze the reorganization and the turbulent flow behavior through a conical diffuser, which has a sections ratio of 0.43, and for two Reynolds numbers. This singularity (diffuser) is placed in a closed circuit where the opening angle is  $2\alpha = 16$  deg. Visualizations and measurements of the turbulent flow dynamics across the conical diffuser are made using the particle image velocimetry (PIV) technique. The database constituted was used to check the validity of the most turbulence models. Thanks to this experimental study, a variant of the shear stress transport (SST) model (SST correction length reattachment (LRC)) was validated.

Contributed by the Fluids Engineering Division of ASME for publication in the JOURNAL OF FLUIDS ENGINEERING. Manuscript received April 22, 2009; final manuscript received November 12, 2010; published online January 13, 2011. Assoc. Editor: James A. Liburdy.

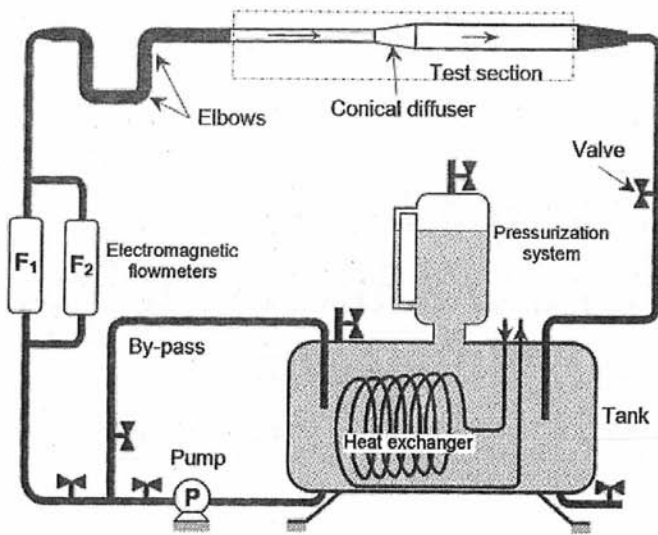


Fig. 1 Experimental installation

Two operative methods were used. The first method provides a fully developed turbulent flow in the inlet of the singularity. The second method describes the influence of a perturbation caused by an elbow, which was situated at different upstream positions of the diffuser. From these PIV measurements, post-processing was adopted using the  $\Gamma_2$  criterion for the correct detection of turbulent structures. The proper orthogonal decomposition (POD) technique was used in order to rebuild the instantaneous velocity fields of the turbulent flow for a low level of turbulence to better extract the recirculating zones.

## 2 Experimental and Measuring Device

**2.1 Experimental Device.** The experimental test section is a transparent vein that is integrated in a closed-circuit with a tank of large capacity (4 m<sup>3</sup>) in order to guarantee an efficient degasification of the turbulent flow from small bubbles (Fig. 1). The pump, which has a power of 2.5 kW, is placed around its optimal operation output points using a frequency variator. The used fluid is water, and its temperature is maintained constant at  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , thanks to a heat exchanger. The flowrate is measured by using two parallel electromagnetic flowmeters with an accuracy of 0.5% for the measured ranges.

The test section is composed of a juxtaposition of transparent elements made with Plexiglas. The diffuser has an angle of  $2\alpha = 16$  deg. The upstream diameter of the test section is 41 mm, the cross section ratio (upstream and downstream) is  $\sigma = 0.43$ , and the diffuser length is  $L = 75$  mm. The vein is also equipped with pressure taps distributed on four generating lines situated at 90 deg one of the other (Fig. 2). This modular concept allows different geometrical configurations to be achieved. A specific device ensures a perfect alignment of these elements (Fig. 3). First, a sufficient straight length has been placed upstream of the test section ( $L/D_h > 100$ ), ensuring in the entry of the diffuser a fully developed turbulence. Then, two coplanar elbows, situated at  $27D_h$  the one from the other, have been placed at different positions of the

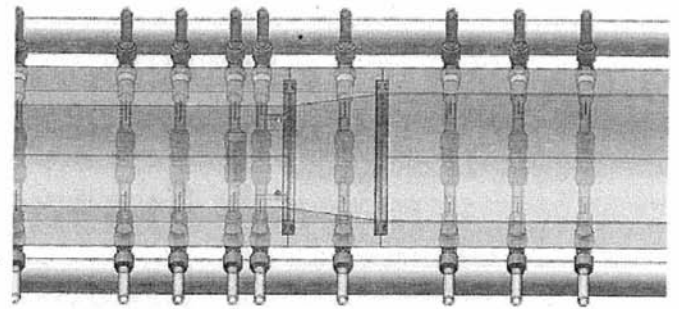


Fig. 3 Synthesized image of the vein with the pressure taps

singularity (at  $20D_h$  and  $10D_h$ ), where  $D_h$  is the hydraulic diameter of the conduct in the upstream of the singularity.

**2.2 Measurements Techniques.** The static pressure measurements were done, thanks to three kinds of differential pressure sensors. These latter are driven by a software called "AGILENT." The first sensor permits to study the evolution of pressure in the range 0–16 mbars. The second ensures the study between 0 mbar and 40 mbars, while the third sensor can reach the 80 mbars. The static pressure along the test section was measured, thanks to 19 pressure taps regularly distributed on each generating line (A, B, C, and D) along the diffuser axis (Fig. 3).

Particle image velocimetry (PIV) has been developed over the past few decades. Nowadays, it is one of the most commonly used diagnostic tools for the study of fluid dynamics. It permits the determination of instantaneous velocity fields. For PIV measurements, a pulsed neodymium yttrium aluminum garnet (Nd-YAG) 15 Hz laser (type New Wave Solo) has been used to illuminate the flow. A camera, Dantec Dynamics Flow Sense 8 bits M2/E, has been used for the acquisition of double images from which velocity fields were determined. This camera, with an objective Nikon of 60 mm, has a resolution of  $1600 \times 1186$  pixels. The whole system (Fig. 4) was driven by a "flow map" processor (from Dantec Technology). "FLOWMANAGER" was used to calculate the velocity fields using an adaptive cross-correlation. The interrogation area in our case was  $32 \times 32$  pixels with an overlapping of 50%. This choice was deduced from a comparative study of the interrogation area. It was shown that the finer interrogation area ( $16 \times 16$  pixels or less) leads to a level of fluctuations, which is difficult to be interpreted.

The flow has been seeded by polyamide spherical particles. Two different particle sizes have been tested:  $20 \mu\text{m}$  and  $50 \mu\text{m}$ . The accuracy of our measurements by PIV is about 1% to 2%. This uncertainty associated with instantaneous PIV measurements made in turbulent flows is related principally to the particles hydrodynamic behaviors to well follow the flow streamlines. In fact, the particles behavior tests revealed that the class of  $20 \mu\text{m}$  particles is better adapted for fully developed turbulent flow and, in particular, for velocity levels lower than 1 m/s. A source of uncertainty in PIV measurements is also related to the correlations in the post-processing of the PIV obtained measurements, especially to the interrogation area sizes. For all our turbulent flow tests, the data post-processing highlighted that the good interrogation zones

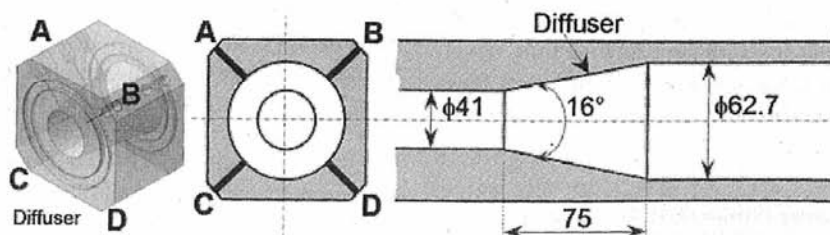


Fig. 2 Sketch of the test section (dimensions in mm)

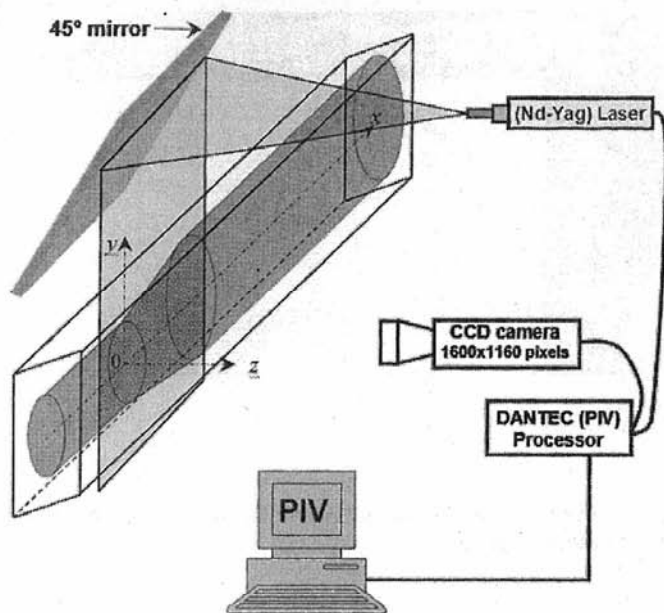


Fig. 4 Principle of measurements using the PIV system

are of  $32 \times 32$  pixels. Hence, the flow turbulent fluctuations produce a displacement probability distribution function that spans many pixels [7].

Figure 5 indicates the PIV measurements zones that have been taken in the symmetry plane of the test section. The first position is situated at the immediate vicinity upstream of the singularity. The second region includes the totality of the diffuser, and the third one corresponds to the downstream of the studied singularity.

### 3 Results and Discussions

In this work, two configurations were tested. In the first one, we consider an isolated diffuser that is preceded by a long straight conduct (more than  $100D_h$ ), while in the second case, we add two coplanar elbows (in S) in the inlet of the studied singularity (at  $10D_h$  and  $20D_h$ ). The aim is to study the effect of perturbations caused by these elbows on the flow structure through the conical diffuser. The PIV experimental results obtained in these two configurations were used to the post-processing. Two techniques were employed: the POD method and several criteria ( $\omega$  and  $\Gamma_2$ ) for the coherent structures detection.

**3.1 Pressure Measurements.** A series of pressure measurements was realized for the isolated diffuser configuration in order to well use the laser plan of the PIV measurements. The pressure loss in the diffuser depends on several parameters, which are mainly the diffuser angle, the sections form, the flow regime (function of Reynolds number), the inlet conditions (such as the boundary layer or the inlet velocity field), etc. Since we do not have sufficient experimental data, we tried to establish the link between the pressure loss in the diffuser and the series of the previously enumerated parameters. We applied the conventional method of the pressure losses distribution. According to Ref. [8],

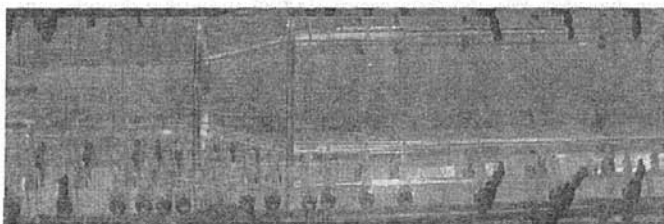


Fig. 5 Measurements zones of the velocity fields by PIV

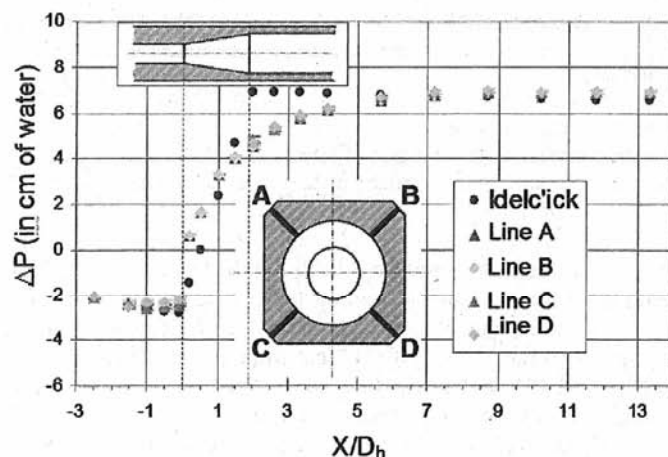


Fig. 6 Static pressure distribution along the diffuser on each generating line (A, B, C, and D) and for  $Re=77,000$

the total pressure loss in the diffuser is composed of two terms: the regular pressure loss (by friction) and the singular pressure loss caused by the singularity

$$\zeta = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2} \rho V^2} = \zeta_{\text{singularity}} + \zeta_{\text{friction}} \quad (1)$$

where

$$\zeta_{\text{singularity}} = \varphi_{\text{singularity}} \left(1 - \frac{A_1}{A_2}\right)^2 \quad (2)$$

In Eq. (2),  $\varphi_{\text{singularity}}$  depends on the diffuser angle. For a diffuser angle range between 0 deg and 40 deg,  $\varphi_{\text{singularity}}$  is calculated via this following relationship:

$$\varphi_{\text{singularity}} \approx 3.2 \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)^4 \sqrt{\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (3)$$

and

$$\zeta_{\text{friction}} \approx \frac{\lambda}{4 \sin \frac{\alpha}{2}} \left\{ \frac{D_h}{L} \left(1 - \frac{A_1}{A_2}\right) + 0.5 \left[1 - \left(\frac{A_1}{A_2}\right)^2\right] \right\} \quad (4)$$

It is noted that the influence of the Reynolds number is exerted via the regular pressure drops by friction, while the singular pressure drops remain almost independent of the Reynolds number.

The static pressure results are presented in Fig. 6. These results show that the pressure varies linearly upstream and downstream, far from the diffuser. This evolution remains always quasi-identical to that predicted by Idelc'ick [8]. According to Fig. 6, the singular pressure loss becomes important when the flow velocity increases.

The flow turbulence in the diffuser is greater than in a classical conduct. Consequently, the pressure losses by friction are larger too. This result is in agreement with the work of Yang and Hou [9]. One notices an important rise in the pressure loss, larger than for a tube with same length. This increase can be caused by the reinforcement of the flow turbulence but especially by the boundary layers on the diffuser wall. The detachment of the wall boundary layer can occur under the influence of a positive pressure gradient. Due to the deceleration that accompanies the diffuser in the cross section, this positive pressure gradient appears along the diffuser. The values from the singular pressure loss are in conformity with those given by Idelc'ick (Fig. 6). For Reynolds numbers  $Re=77,000$ , the singular static pressure is about 11.5 mbars.

**3.2 PIV Investigations.** For the PIV measurements, the choice of the laser plane and the charge coupled device (CCD) camera position depends on the localization of the recirculating

**Table 1 Characteristics of the laser used for the PIV technique**

Wavelength	532 nm
Exposure time	10 ns
Maximum energy of pulse	50 mJ
Maximum frequency of repetition of laser	15 Hz

zones in the studied singularity. With this intention, the measurements of static pressure loss along the test section helped us to choose the adequate plan and envisage the recirculating zones. The instantaneous velocity field measurements are obtained using the classical PIV technique (solved in time) by acquiring more than 1500 fields for each experimental test.

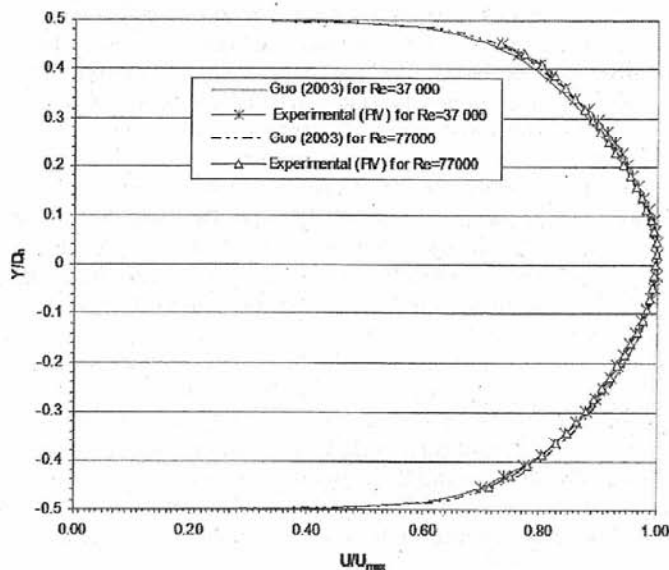
The digital camera used was a CCD camera type (FlowSense M2/E 8Bits) Nikon mark. It had a resolution of  $1600 \times 1186$  pixels. The sample frequency of the successive images couple acquisition was 15 Hz. This camera was equipped with an objective of 60 mm of focal distance, with an opening diaphragm ranging from 2.8 to 32, and an optical filter. This filter allows the pass of waves with a length equal to 532 nm. It should be noted that we can work in the presence of light, thanks to this filter.

The laser used was a pulsed laser Nd-YAG of the New Wave Solo family. The luminous pulses derived from two independent cavities. This allows having two pulses with independent intensities. It presents the advantages of a short pulse length (10 ns). At the end of the laser canon, the laser wave passes trough a lens. It transforms it to a planar laser sheet. It should be noted that the laser sheet width can be regulated, thanks to a system related to the laser canon. Table 1 resumes the essential properties of the laser used. Spherical particles of polyamides were used as tracer. Their density is equal to  $\rho_p \approx 1030 \text{ kg/m}^3$ .

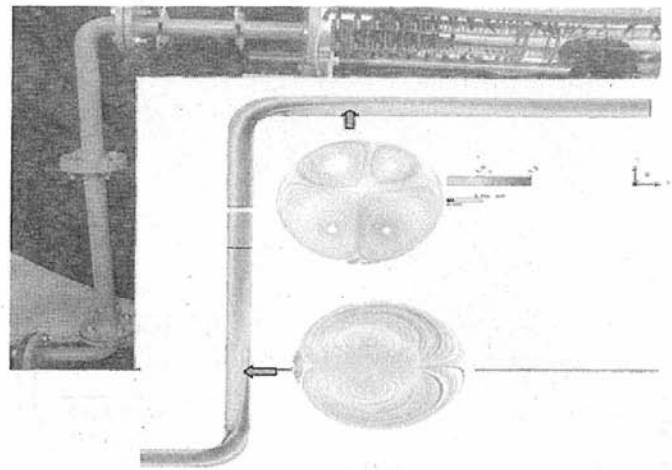
The filtering of the PIV primary signals was realized using the software FLOWMANAGER from "Dantec." Then, a second post-processing was realized using some algorithms on the POD technique that we developed in our laboratory.

Before measuring the instantaneous velocity field in the diffuser, a series of PIV measurements has been done in the inlet of the singularity to verify the hydraulic behavior of the inlet flow, thus ensure that the flow behavior in the singularity and its outlet is just caused by the diffuser presence. A comparative study with Guo law [10] confirms the fully developed and turbulent flow characteristic of a pipe (Fig. 7).

The effect of a disturbing elbow located just upstream of the singularity has been studied. However, the realization require-



**Fig. 7 Velocity profiles at the inlet of the conical diffuser for the Reynolds numbers:  $Re=37,000$  and  $Re=77,000$**



**Fig. 8 Experimental installation and Dean vortices, according to the calculation [14]**

ments of our installation did not allow placing a long straight conduct upstream of the elbow. Therefore, a portion had to be added in the upstream including a second elbow. This portion consists of a significant straight length ( $100D_h$ ) of an elbow with a curvature radius that is identical to the first one ( $R_c/D_h \sim 1.4$ ). One second straight length ( $28D_h$ ) separates the two coplanar elbows (with the same curvature radius) assembled in "S." Figure 8 shows the experimental installation and the turbulent vortices (Dean vortices) predicted numerically in the outlet of each of the two elbows. The numerical simulation highlights the importance of the arrangements in a given circuit.

For a tube that has a progressive section, the flow turbulence becomes more important than in a straight tube. The flow detachment and the recirculation phenomena are related to the velocity difference through the current section and to the pressure positive gradient along the diffuser.

Indeed, this phenomenon is generated when the flow velocity decreases, which is the case of divergent channels, i.e., our case of study (Idel'cik, 1986). This is in conformity with Bernoulli equation. It should be noted that for the case of a velocity difference at a section for a negative gradient (an accelerated flow at convergent channels) does not generate a detachment of the flow. For opening angles of diffusers that do not allow a detachment of the boundary layer, the velocities are symmetrical to the longitudinal section.

The primary PIV results shown respectively in Figs. 9(a) and 9(b) and Figs. 10(a) and 10(b) demonstrate that at  $Re=37,000$  and under the experimental conditions of the study, even if the conical diffuser is preceded by an elbow situated at  $10D_h$  upstream of the singularity, there is a detachment of the boundary layer but it does not lead to a fully developed recirculation zone. For more illustration of the following results, we have presented the global velocity fields.

Figures 11 and 12 present an example of histograms, respectively, for the case of the isolated conical diffuser and the case of nonisolated one (presence of the inlet elbow at  $10D_h$  upstream of the conical diffuser) and for  $Re=37,000$ . It can be noted that the averaged axial velocity component ( $U_m$ ) remains always positive near the wall. We can then conclude that there is a detachment of the boundary layer but it does not lead to a fully developed recirculation zone.

In the isolated conical diffuser, Fig. 13 presents an example of axial velocity profiles at  $X=1.4D_h$  and for the studied Reynolds numbers. The comparison of the two profiles permits the study of the Reynolds numbers effect. The choice of the distance  $X=1.4D_h$  is justified by the possible presence of recirculating zones. These profiles indicate a maximum value of velocity slightly shifted upward the flow axis. Near the wall, the axial velocity



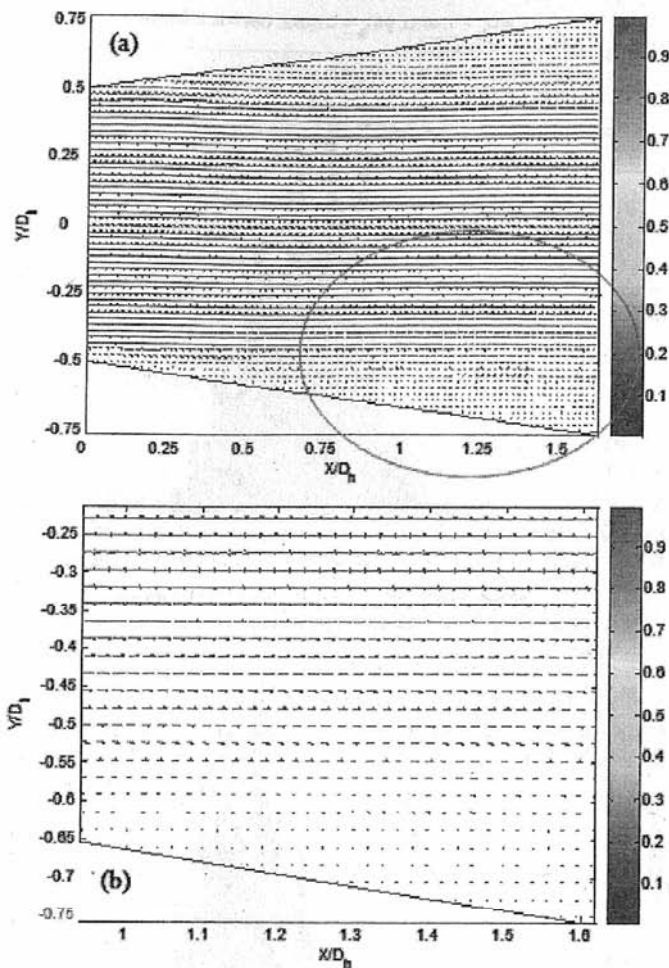


Fig. 9 PIV primary results for isolated conical diffuser and for the Reynolds number  $Re=37,000$ : (a) Global velocity field; (b) zoom on the region near the wall

magnitudes are weak but remain positive as well in the top as in the bottom sides. This may indicate that in the measurement zone, there is no existence of a fully developed recirculation. The dissymmetry of the velocity profiles remains perceptible in the close wall zones.

Near the diffuser higher part, the viscous boundary layer tends to remain more attached to the wall than that on the lower one. In this zone (lower part), the form of the velocity profiles is a characteristic of the disappearance of the logarithm law. Generally, this disappearance accompanies the evolution of a boundary layer on a wall in the presence of a positive pressure gradient. These profiles lead equally to two remarks. The first one is the relative insensitivity of flow behavior in the diffuser for the two studied Reynolds numbers. As for the second remark, the dissymmetry observed in the averaged axial velocity profiles is not amplified sufficiently to lead to a dissymmetrical turbulent flow in the diffuser with a fully developed recirculating zone. Even if the flow dissymmetry seems to reinforce the apparition of recirculating zones, in our geometrical case ( $2\alpha=16$  deg) and for the Reynolds numbers range, no recirculating zone had appeared.

In the nonisolated conical diffuser, Fig. 14 illustrates an example of axial velocity profiles at  $X=1.4D_h$  and for the studied Reynolds number. This figure permits the study of the inlet elbows effect on the flow behaviors. A maximum value of velocity slightly shifted upward the flow axis is detected. In spite of the presence of an elbow close to the conical diffuser inlet, the axial velocity magnitudes remain positive as well in the top as in the bottom sides, which means that in the measurement zone, no fully developed recirculating zone is located.

The obtained velocity profiles show the existence of a maxi-

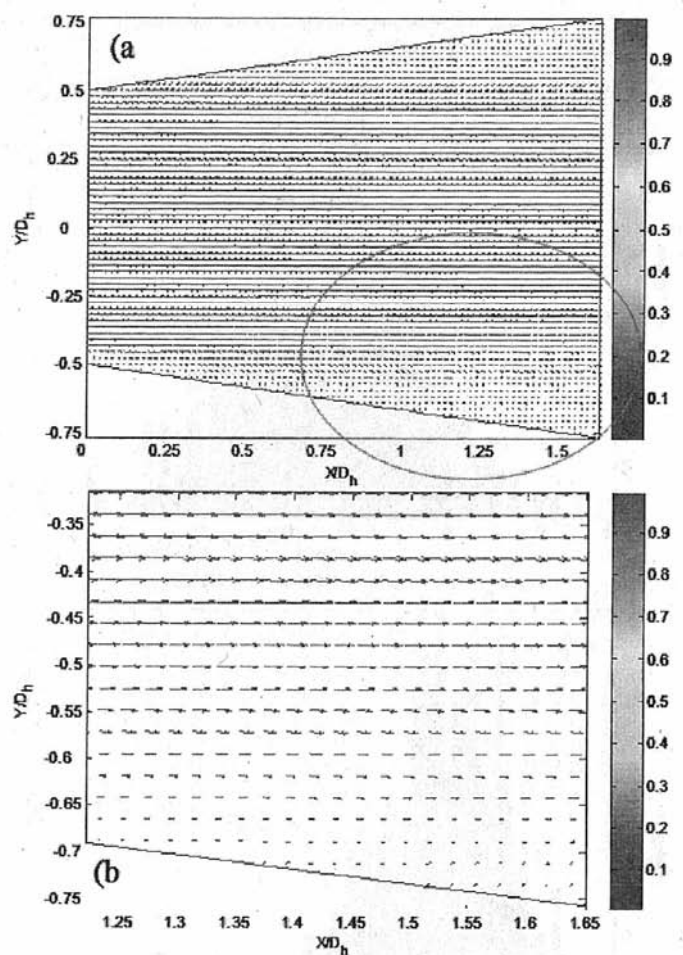


Fig. 10 Effect of the presence of the inlet elbow at  $10D_h$  upstream of the conical diffuser and for the  $Re=37,000$ : (a) Global velocity field; (b) zoom on the region near the wall

um value slightly shifted upward compared with the diffuser flow axis. Near the wall, the axial velocity is very weak and no negative value appears in the studied zone. This tends to show that the elbow does not modify the mean axial velocity field observed in the vertical median plane in the case of the singularity without disturbance. However, we can observe that the influence of the elbows seems significant on the amplitude of the Reynolds tensions, particularly in the central zone of the diffuser, without the appearance of recirculating zone (Fig. 15(a)). Indeed, the axial velocity profiles do not reveal negative values in the studied zone, revealing then a nonreturned flow. Compared with the undisturbed diffuser case, a modification in the higher part of the axial velocity profiles indicates that the boundary layer is less attached there, a case that is quasi-similar to that observed in the lower part.

The flow deformation analysis or the detection of major turbulent structures requires the visualization of the coherent structures. The vorticity  $\omega$  is one of the criteria that are most easily accessible to visualize vortices in a turbulent flow. As an example, Fig. 16(a) presents the instantaneous vorticity  $\omega$  obtained from the PIV measurements in the isolated conical diffuser ( $2\alpha=16$  deg) for  $Re=37,000$ . This vorticity  $\omega$  through the diffuser shows that the behavior of the boundary layer evolves to a convection mechanism of the vortices, without revealing stable and fully developed recirculating zones. However, the nature of the unsteady flow does not allow us to interpret correctly these instantaneous results in order to clearly obtain from them the turbulent structures reorganization in the flow.

The POD allows to filter the PIV measurements and to reconstruct the instantaneous velocity fields by extracting the high energy modes that are contained in the flow [11]. The recourse to this technique permits to identify the coherent vortices by preserv-

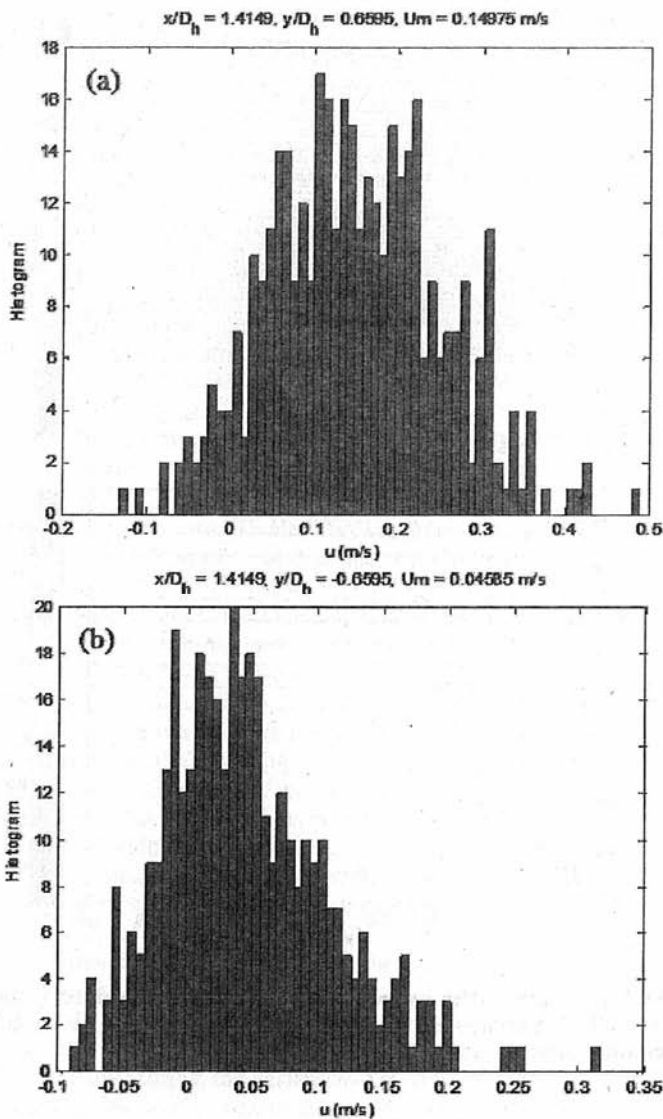


Fig. 11 Sampling of histograms of the axial velocity in the isolated conical diffuser for the  $Re=37,000$  and  $X/D_h=1.41$ : (a)  $Y/D_h=0.66$ ; (b)  $Y/D_h=-0.66$

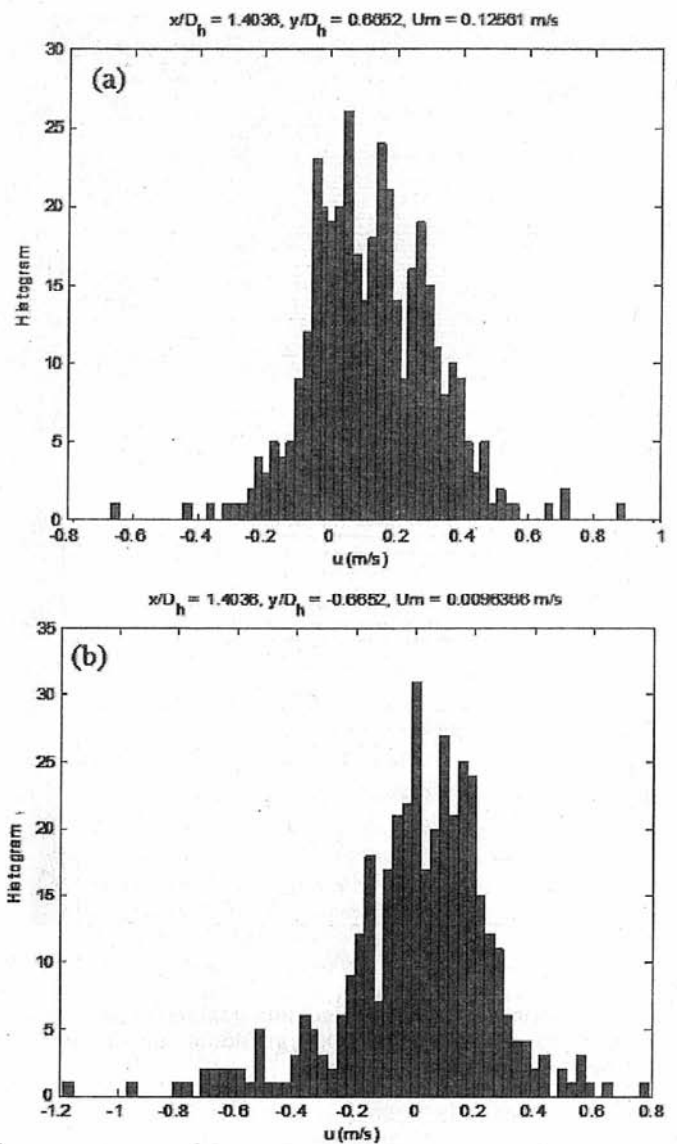


Fig. 12 Sampling of histograms: Effect of the presence of the inlet elbow at  $10D_h$  upstream of the conical diffuser for  $Re = 37,000$  and  $X/D_h=1.4$ : (a)  $Y/D_h=0.66$ ; (b)  $Y/D_h=-0.66$

ing only the high energy modes in the flow, which facilitates the analysis of its typology. For the isolated conical diffuser and for  $Re=37,000$ , Fig. 16(b) presents the instantaneous vorticity  $\omega$  obtained by POD using only 11 modes. The dissymmetry of the inlet flow leads to a slight dissymmetry in the longitudinal boundary layer evolution, which does not lead to a strongly fully developed recirculating zone. But this dissymmetry, in the lower part at the end of the diffuser, reveals the appearance of three-dimensional structures. The influence of the unfavorable pressure gradient on the boundary layer becomes significant from the first quarter ( $1/4$ ) of the diffuser length ( $X \approx 0.4D_h$ ). The boundary layer separation that appears at the bottom of the divergent because of the dissymmetry of the inlet flow is located in the vicinity of  $1.2D_h$ . Turbulent structures, thus observed, are not followed by the formation of a stable and fully developed recirculating zone.

For the nonisolated conical diffuser, the elbow located at  $10D_h$  upstream continues to amplify the Reynolds tension amplitudes, without generating a recirculating zone (Fig. 17(b)). In this case, the instantaneous vorticity field  $\omega$  for  $Re=37,000$  is presented in Figs. 17. The comparison of the vorticity ( $\omega$ ) field in the nonisolated conical diffuser ( $2\alpha=16$  deg) obtained from PIV measurements (Fig. 17(a)) to that reconstructed by POD and superimposed to the streamlines (Fig. 17(b)) highlights the importance of the POD technique application for such a study. In fact, the three-dimensional effect of the flow could not be acquired by the only

post-processing of the 2D-PIV data (Fig. 17(a)), while in Fig. 17(b), this phenomenon is well detected, especially in the boundary layers of the diffuser, thanks to POD results by keeping only

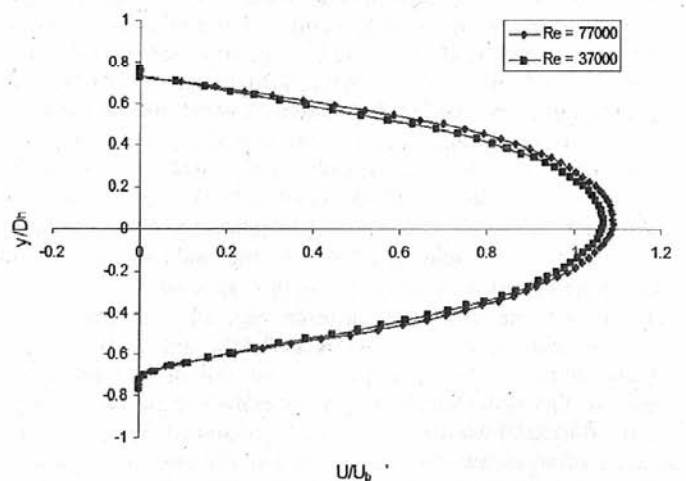


Fig. 13 Effect of Reynolds number: Velocity profiles at  $X=1.4D_h$  in the isolated conical diffuser for the different Reynolds numbers

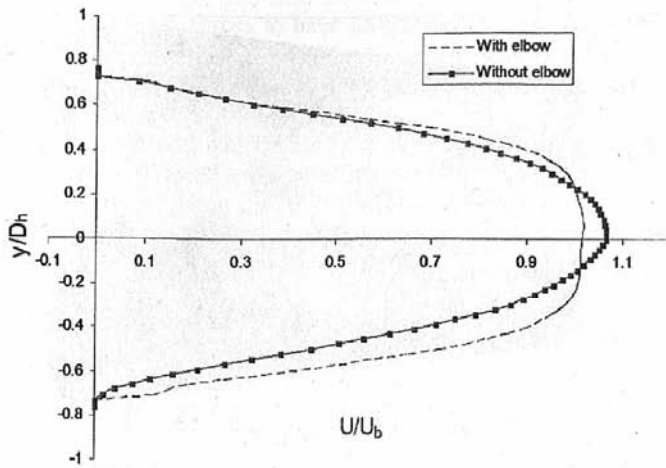


Fig. 14 Effect of the presence of the inlet elbow at  $10D_h$ : Velocity profiles at  $X=1.4D_h$  for the Reynolds number  $Re=37,000$ , respectively, for isolated conical diffuser and nonisolated conical diffuser

the most energetic modes. The two figures also illustrate that the filtered results by POD, compared with the measured ones (by PIV), allow to bring out the important generation of turbulence by the elbow, which is located at  $10D_h$  upstream of the diffuser, by keeping only the 11 first modes.

Here, it should be noted that the more the number of modes decreases (by considering just the most energetic modes), the more the fluctuations of the velocity fields decrease and more results tend toward the average velocity field. By keeping the

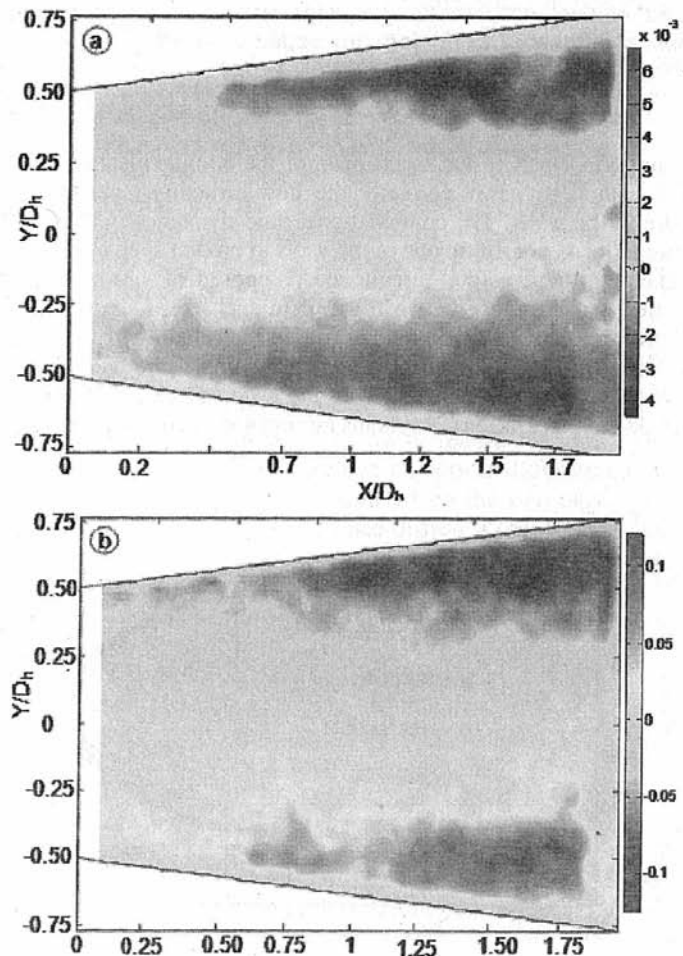


Fig. 15 Tensor of Reynolds in the nonisolated diffuser for  $Re=37,000$ : (a) Diffuser preceded by an elbow at  $20D_h$  and (b) diffuser preceded by an elbow at  $10D_h$

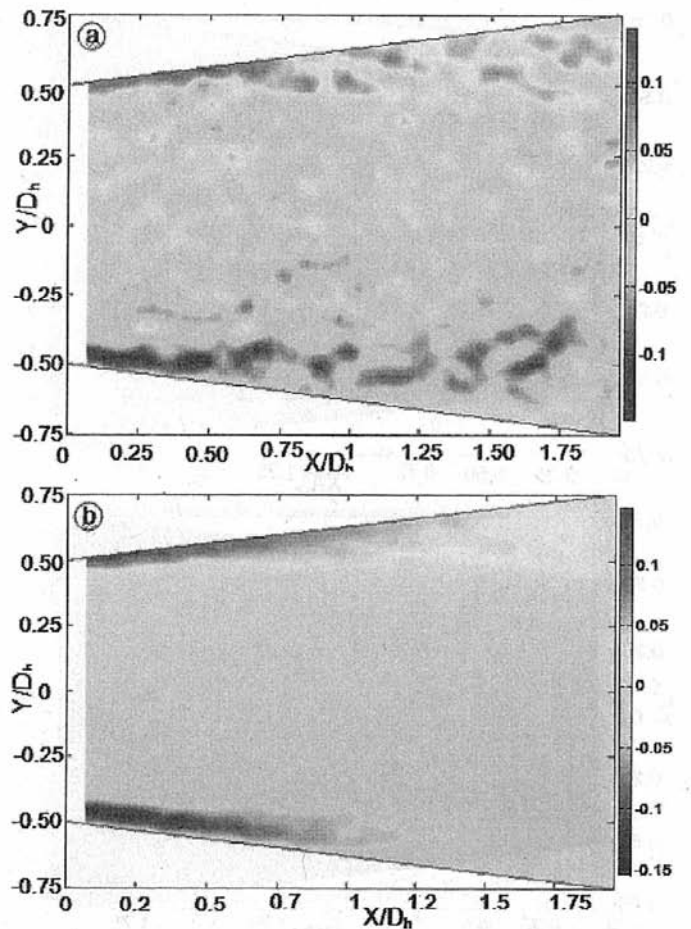


Fig. 16 Example of an instantaneous vorticity field ( $\omega$ ) in the isolated conical diffuser for  $Re=37,000$ : (a)  $\omega$  obtained from the PIV measurements and (b)  $\omega$  obtained by POD (11 modes) after post-processing

same quantity of energy that we want to extract (99.34% of the total energy compared with the case of the diffuser without disturbance in its upstream) in a given point of the sheared zone, we must increase significantly the number of modes because turbulence in the diffuser becomes increasingly important.

The use of the vorticity  $\omega$  (not filtered by POD) as a detection criterion for the turbulent structures is not adapted in the presence of an important wall shear stress. In this case, the recourse to the second invariant or to the kinematic criterion is generally preferable because they are not sensitive to shearing. The  $Q$  criterion permits the localization of the vortex centers in the flow, and the  $\Gamma_2$  criterion [12] permits to better extract the turbulent vortices. The relevance of these criteria was checked. As an illustration, Fig. 9 presents an instantaneous field of the  $\Gamma_2$  criterion obtained for isolated conical diffuser ( $2\alpha=16$  deg) after the post-processing of the PIV measurements for  $Re=37,000$ .

The analysis of this criterion results highlights the strongly disordered character of the flow in the singularity and especially in the vicinity of the walls, where no stable structure appears. However, it reveals the separation of boundary layers in the lower part of the singularity, with a concrete existence of disordered and nonrepetitive turbulent structures.

Figure 18(a) presents an example of the instantaneous field of  $\Gamma_2$  criterion obtained after post-processing of the PIV measurements for isolated conical diffuser ( $2\alpha=16$  deg) and for  $Re=37,000$ . In this figure, we note the presence of a detachment without concrete existence of stable recirculating zones. Equally, we observe that there is no strongly a fully developed asymmetrical structure that appears. By comparing this  $\Gamma_2$  field with the instantaneous one obtained for the same Reynolds number and with disturbances in the upstream of the diffuser (Fig. 18(b)), a

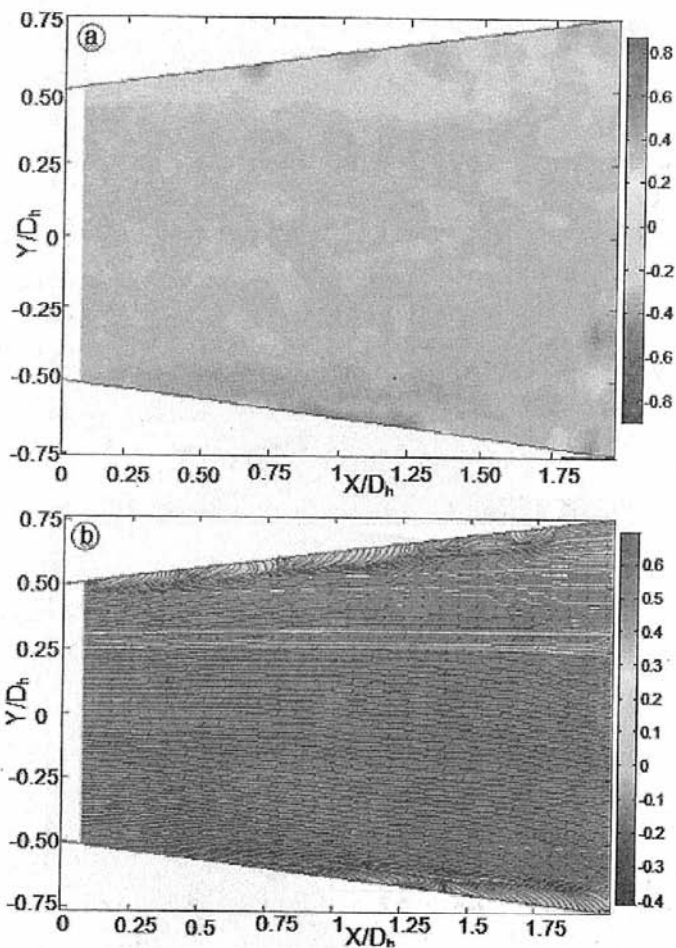


Fig. 17 Instantaneous vorticity field  $\omega$  obtained in the nonisolated conical diffuser for  $Re=37,000$ : (a) Directly from the PIV measurements and (b) by POD (11 modes) superimposed with the streamlines

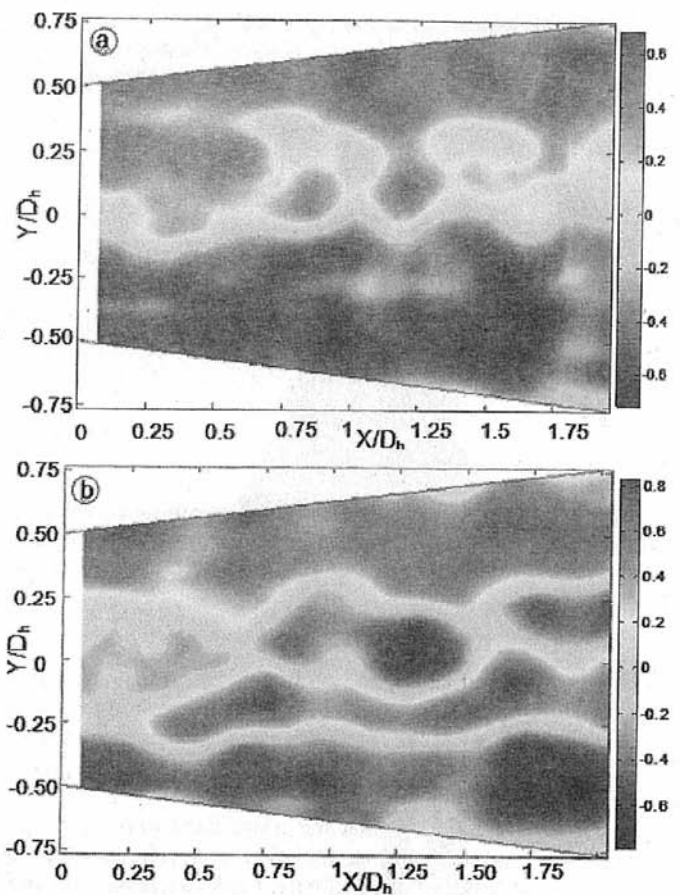


Fig. 18 Instantaneous  $\Gamma_2$  criterion obtained from PIV measurements after post-processing and for  $Re=37,000$ : (a) For isolated conical diffuser ( $2\alpha=16$  deg) and (b) for nonisolated conical diffuser ( $2\alpha=16$  deg) preceded by an elbow located at  $10D_h$  upstream of the diffuser

high level of turbulence in the singularity is detected. This latter is mainly caused by the presence of the elbow at  $10D_h$  upstream of the diffuser. Although it does not appear a strongly developed asymmetrical turbulent structure, the detachment of the boundary layers is more important in the presence of disturbances in the diffuser. This important turbulent structure is located on the same side in the prolongation of the internal side of the last elbow (lower part in the Fig. 18).

These results show that for the studied Reynolds numbers in this diffuser, the two tested cases (disturbed and not disturbed) do not reveal strongly dissymmetrical turbulent structures of the flow, like that predicted by the numerical simulations. However, at this stage of the study, it is difficult to conclude on this difference. Indeed, the numerical simulations were carried out on a model that integrates only one elbow. Because of a technical requirement, it was not possible in our installation to precede the elbow by a sufficient straight length conduct (Fig. 8). The first calculations carried out on such a device (with two elbows forming an S) without including a diffuser indicate a complex flow structure with a higher level of turbulence than that observed downstream of an only elbow isolated in a hydraulic circuit (Fig. 19).

It should be noted that for this study, the acquisition frequency of our PIV system is limited to 15 Hz maximum. According to the Nyquist-Shannon theorem, this system allows to collect information only for all frequencies that do not exceed approximately 6 Hz.

#### 4 Aptitude of the Turbulence Models

In the hygienic design of the agrofood installations [13,14], the hydrodynamics constitutes one of the major components that takes

an important part in the mechanism of the circuits cleaning. It is thus capital to know correctly the flow structures, particularly close to the walls. The computational fluid dynamics (CFD) software tool can constitute one of the ways to predict such structures. Generally, the agrofood circuits are composed of various singularities that are close between them. In such cases, if the space discretization plays a dominating role in the reliability of the predictions, the user should not also forget the grid smoothness that is necessary to remain coherent with the used turbulence model. In the cleaning operations, Reynolds numbers are generally moderate

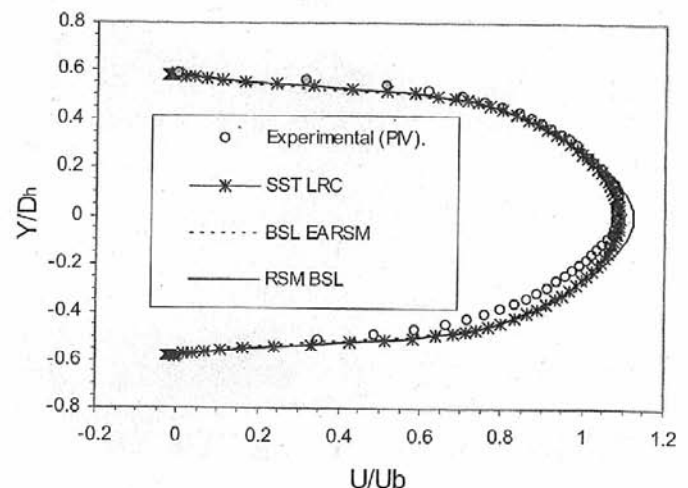


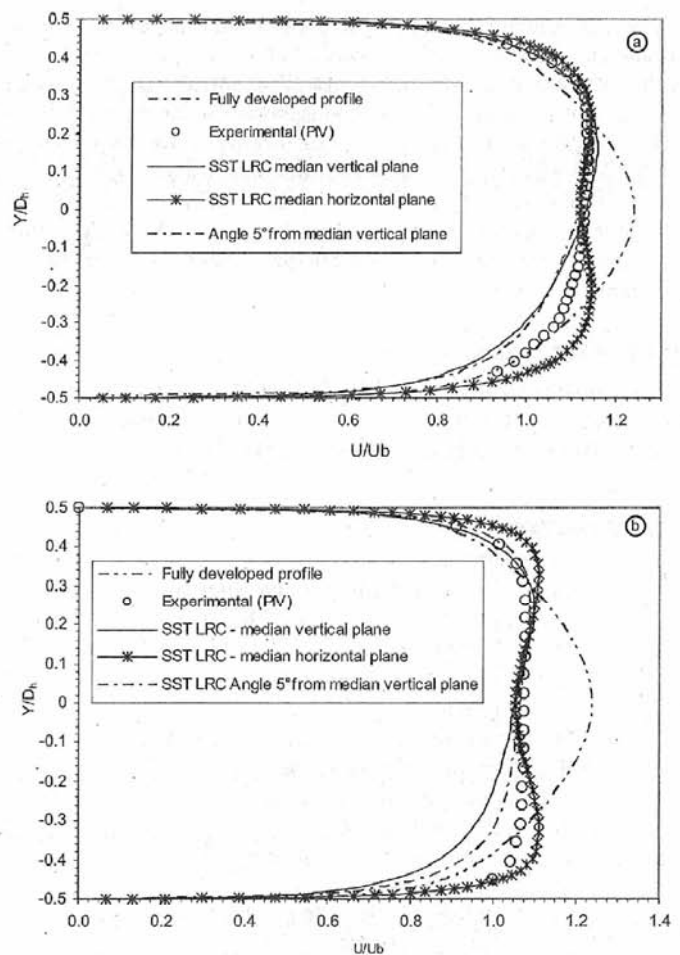
Fig. 19 Velocity profiles for an isolated diffuser for  $Re=37,000$  at  $X=0.6D_h$

( $\approx 4 \cdot 10^4$ ), which forces to have an adapted turbulence model to suitably describe the wall areas which influence extends until a significant portion from the pipe diameter. Moreover, in this study, one was brought to be interested in local singularities, such as rubber seal bulges, which implies to correctly determine the flow hydrodynamics in the wall areas vicinity. In fact, one of the aims of the aliments quality security (AQS) project is to predict, by numerical simulation, the impact of the singularities juxtaposition on the hydrodynamic of flows crossing a portion of the circuit for moderated Reynolds numbers ( $\sim 10^4$ ). A series of turbulence models and strategies of resolution have been tested for similar regimes of 2D and 3D flows. For these regimes, the description of the flow close to the wall region (which presents approximately 10% of the whole section) is essential to well predict the structures. Among the approaches that take into account the specificity of this zone, the SST model demonstrated the best compromise between representativeness, robustness, and calculation time. Its formulation allows a substantial economy of mesh comparing to low Reynolds numbers, two layers or  $v^2$ -f approaches. In fact, these approaches necessitate, to remain consistent, a particular thin mesh at the wall, while for the SST model, its algebraic relation, which fixes the dissipation rate at the wall, remains correct until a distance that verifies the criterion  $y^+ \sim 2$ . However, the extension of the studied domain necessitates a dense mesh that may present a significant stretching in the zones where no significant vortex structures appear. These two aspects may present a veritable disadvantage for some resolution techniques of velocity-pressure. The fluid mechanic equations are usually solved by iterative methods for which the more or less good performances on a dense grid, deformed or stretched, may rapidly conduct to a calculation time incompatible with industrial delays, especially such is the case here, while researching a steady solution. We demonstrated via these works that the simultaneous resolution of velocity and pressure equations ensure an undeniable performance of the used code (ANSYS-CFX modified) comparing to segregated methods. This approach conserves its robustness while using a second order discretization schema for the convected variables.

The used meshes are based on hexahedron elements, which lead to an optimal precision for the nod center (control finite element volume) approach of the ANSYS-CFX code. Verification of input data is generally needed to ensure that the correct grids etc. are used [15]. Indeed, many meshes that respect the model criteria have been tested. The obtained solutions are interpretable for a given residual level (five orders of the decreasing resolved variables: velocity, continuity, and turbulence). The global and local solutions were compared by increasing the fineness of the grid. When it does not change anymore, we visualize the flux limiters of the convected schemes by trying to reduce the zones where these last are active; thus, avoiding numerical diffusion can bias the solution [16]. These tests, realized on the two experimental configurations of flow in the studied diffuser ( $2\alpha = 16$  deg), demonstrated that the researched solution does not change anymore for the case of isolated conical diffuser with a grid of 700,000 cells and 2.2 billions of cells for the nonisolated diffuser preceded by the elbow.

The SST turbulence model [17] permits to correctly describe the wall areas, without requiring a smoothness grid as it is often the case with other approaches, and is particularly powerful for the flows in which there is a presence of an unfavorable pressure gradient. However, for these ranges of Reynolds numbers, we observed that this model SST has a tendency to predict strongly dissymmetrical structures of the flow in the conical diffuser. The experimental study showed that this tendency of SST model to anticipate the boundary layer detachment can indeed lead to generate unrealistic structures. Tests were led on several studied cases, resulting from the literature, and recommend a corrective term limiting this generation tendency.

This SST model detects the formation of a developed recirculating zone, which is strongly fully developed and completely



**Fig. 20** Axial velocity profiles in the nonisolated diffuser for  $Re=37,000$  at the inlet of the conical diffuser: (a) Elbow situated at  $20D_h$ ; (b) elbow situated at  $10D_h$

dissymmetrical. However, in spite of the presence of a dissymmetry in the inlet flow, measurements did not detect such a structure (Fig. 20).

An alternative of this model that takes account of the evolution of the turbulent scales, generated by the appearance of coherent structures on the immediate downstream of detachment, was then tested [13,14,18,19].

This alternative model (SST LRC) corrects the tendency of the SST model to anticipate detachment, without generating such a level of turbulence that will maintain the boundary layer stuck on the wall (Figs. 19 and 20). The difference observed between this model and the experimental results are related to the dissymmetry of the inlet flow, not taken into account by this model.

## 5 Conclusions

This study constitutes an applied database for a better understanding of the reorganization of turbulent flows through arrangements of singularities. The pressure measurements through the studied singularity, which is a simple and quite controllable method, enabled us to localize the recirculating zones in the diffuser. The obtained results on the static pressure helped us to correctly choose the measurements plane for the use of the PIV technique.

The analysis of the PIV and POD results highlighted strong variations of the flow through studied diffuser. Indeed, the analysis of the turbulent velocity fields confirms this behavior. These measurements allowed, in particular, to check the aptitude of the turbulence models to correctly predict the deformation of the flow and possibly, their capacities to detect the appearance of unsteady phenomena. In particular, a variant of the SST model (SST LRC) has been validated.

The experimental study for a good validation of the various turbulence models remains always rather delicate. Indeed, it is preferable to check many geometrical parameters in the test section and, in particular, the good alignment of the two elbows in series that forms an S. The three-dimensional effect was also highlighted via especially the POD technique (case of the elbow located at  $20D_h$  and at  $10D_h$ ). Then, it is imperative to have other experimental database that could be taken on the test section in other planes in order to better analyze and explain the results obtained.

### Acknowledgment

This research was supported by the CETIM of Nantes (France), the Laboratory GEPEA of the University of Nantes, and the CNRS. These supports are gratefully acknowledged.

### Nomenclature

$A$	= area ( $m^2$ )
$D_h$	= upstream hydraulic diameter (m)
$g$	= gravity acceleration ( $9.81 \text{ m/s}^2$ )
$L$	= length (m)
$Q$	= second invariant ( $m/s$ )
$P$	= pressure (Pa)
PIV	= velocimetry by image of particles
POD	= proper orthogonal decomposition
$R_c$	= curvature radius of elbow (m)
$Re$	= Reynolds number
$u$	= axial velocity component ( $m/s$ )
$V$	= velocity ( $m/s$ )
$v$	= radial velocity component ( $m/s$ )
$U_b$	= mean inlet velocity ( $m/s$ )
$U_m$	= averaged axial velocity ( $m/s$ )
$u_{max}$	= maximum axial velocity component ( $m/s$ )
$X, Y$	= coordinates (m)
$y^+$	= Dimensionless wall distance

### Greek symbol

$\alpha$	= diffuser angle (deg)
$\lambda$	= coefficient of the pressure drop by friction by length unit relative to the diffuser
$\varphi$	= shock intensity coefficient (Pa)
$\rho$	= density ( $kg/m^3$ )
$\zeta$	= pressure drop (Pa)
$\Gamma_2$	= kinematic criterion

$\omega$  = vorticity criterion ( $s^{-1}$ )

### References

- [1] Cockrell, D. J., and Bradley, C. L., 1971, "The Response of Diffusers to Flow Conditions at Their Inlet," Symposium on Internal Flows, University of Stanford, pp. 32–41.
- [2] Spencer, E. A., Heitor, M. V., and Castro, I. P., 1995, "Intercomparison of Measurements and Computations of Flow Through a Contraction and a Diffuser," *Flow Meas. Instrum.*, **6**(1), pp. 3–14.
- [3] Johnston, J. P., 1998, "Review: Diffuser Design and Performance Analysis by a Unified Integral Method," *ASME J. Fluids Eng.*, **120**, pp. 6–17.
- [4] Okwuobi, P. A. C., and Azad, R. S., 1973, "Turbulence in a Conical With Fully Developed Flow at Entry," *J. Fluid Mech.*, **57**(03), pp. 603–622.
- [5] Mc Donald, R. V., and Fox, R. W., 1971, "Effects of Swirling Inlet Flow on Pressure Recovery in Conical Diffusers," *AIAA J.*, **9**(10), pp. 2014–2018.
- [6] Meyer, K., and Nielsen, L., 2004, "Flow Structures in Large-Angle Conical Diffusers Measured by PIV," The 12th International Symposium on Application of Laser Techniques to Fluid Mechanics, Lisbon, Portugal, Jul 12–15.
- [7] Carr, Z. R., Ahmed, K. A., and Forliti, D. J., 2009, "Spatially Correlated Precision Error in Digital Particle Image Velocimetry Measurements of Turbulent Flows," *Exp. Fluids*, **47**, pp. 95–106.
- [8] Idelc'ick, I., 1969, *Memento des pertes de charges*, Eyrolles, Paris.
- [9] Yang, Y. T., and Hou, C. F., 1999, "Numerical Calculation of Turbulent Flow in Symmetric Two Dimensional Diffusers," *Acta Mech.*, **137**, pp. 43–54.
- [10] Guo, J., and Pierre, Y. J., 2003, "Modified Log-Wake Law for Turbulent Flow in Smooth Pipes," *J. Hydraul. Res.*, **41**(5), pp. 493–501.
- [11] Rehimi, F., Aloui, F., Doublicz, L., Ben Nasrallah, S., and Legrand, J., 2008, "Experimental Investigation of a Confined Flow Downstream a Circular Cylinder Centred Between Two Parallel Walls," *J. Fluids Struct.*, **24**(6), pp. 855–882.
- [12] Grafietaux, L., Michard, M., and Grosjean, N., 2001, "Combining PIV, POD and Vortex Identification Algorithms for the Study of Unsteady Turbulent Swirling Flows," *Meas. Sci. Technol.*, **12**, pp. 1422–1429.
- [13] Blel, W., Pierrat, D., Le Gentil, C., Legentilhomme, P., Legrand, J., Hermon, C., Faille, C., and Bénézech, T., 2009, "Numerical and Experimental Investigations of the flow Structures Through a Gradual Expansion Pipe," *Trends Food Sci. Technol.*, **20**, pp. S70–S76.
- [14] Pierrat, D., Gros, L., Pintrand, G., Hermon, C., and Bénézech, T., 2008, "Characterizing the Hydrodynamic of Cleaning in Place: Numerical and Experimental Approaches—Challenges in the Setup," *Food Factory of the Future*, Laval, France, Jun. 4–5.
- [15] Roy, C. J., 2005, "Review of Code and Solution Verification Procedures for Computational Simulation," *J. Comput. Phys.*, **205**, pp. 131–156.
- [16] Pierrat, D., Gros, L., Pintrand, G., Le Fur, B., and Gyomlai, Ph., 2008, "Experimental and Numerical Investigations of Leaving Edge Cavitation in a Helicon-Centrifugal Pump," The 12th International Symposium of Transport Phenomena and Dynamics on Rotating Machinery, Honolulu, HI, Feb. 17–22, Paper No. ISROMAC12-2008-20074.
- [17] Menter, F., 1996, "A Comparison of Some Recent Eddy-Viscosity Turbulence Model," *Trans. ASME, Ser. B*, **118**, pp. 514–519.
- [18] Pierrat, D., 2005, "Prédiction numérique du cisaillement pariétal dans les singularités isolées—Choix d'un modèle de turbulence, Collection CETIM Performance, N° 674.
- [19] Pintrand, G., Gros, L., and Pierrat, D., 2005, "Simulation des phénomènes instationnaires se développant sur des conduites situées en aval de grille de protection," *Journées Hydrodynamiques du CLAROM*, IFP, France.



## Turbulent Flows Structures Crossing Conical Diffusers: Angle Effect Analysis using PIV Technique and POD for Post-Processing

E. Berrich<sup>1</sup>, F. Aloui<sup>2†</sup>, D. Pierrat<sup>3</sup>, L. Gros<sup>3</sup>, A. Couzinet<sup>3</sup> and J. Legrand<sup>4</sup>

<sup>1</sup> GEPEA - UMR CNRS 6144, Ecole des Mines de Nantes, Energetic Systems and Environment Department, 4  
 Alfred KASTLER Street- BP20722 Nantes, France

<sup>2</sup> University of Valenciennes (UVHC), LAMIH CNRS UMR 8201, Department of Mechanics, Campus Mont  
 Houy, F-59313 Valenciennes Cedex 9, France

<sup>3</sup> Centre Technique des Industries Mécaniques de Nantes (CETIM), 74 route de la Jonelière - 44300 Nantes,  
 France

<sup>4</sup> LUNAM Université, Université de Nantes, CNRS, GEPEA UMR6144, CRTT, BP 406, 37 Boulevard de  
 l'Université - 44602 Saint-Nazaire Cedex, France

†Corresponding Author Email: [Fethi.Aloui@univ-valenciennes.fr](mailto:Fethi.Aloui@univ-valenciennes.fr)

(Received October 20, 2015; accepted December 10, 2015)

### ABSTRACT

In this work, we investigated experimentally the hydrodynamics of flows crossing conical diffusers. On our previous work (Aloui *et al.*, 2011), CFD turbulent models were validated for flows crossing the critical angle ( $2\alpha=16^\circ$ ). Indeed, the PIV data base constructed was exploited to validate a variant of SST-RLC model. Taking into account the conical diffuser angle effect, the apparition and the development of vortices were observed and studied. The dynamics of the recirculation zones which may be observed at the lower and higher parts of the singularity, has not formed the subject of numerous studies. There were no studies that characterize the vortices at the conical diffusers in terms of size, centre positions, and vortex intensity. Consequently, two conical diffusers were studied using the Particle Image Velocimetry technique (PIV). The results illustrate effects of “opening angle” ( $2\alpha=16^\circ$ ) and ( $2\alpha=30^\circ$ ) on the flow structures developed in such type of diffusers. From such opening angle of conical diffusers, the progressive angle increasing generates a detachment of the boundary layer of the conical diffuser depending on the turbulence level. This detachment may lead to a coherent flow structures. We applied the coherent structures criterion  $\Gamma_2$  to the recorded velocity fields to detect and characterize the vortices at the conical diffusers. We used the Proper Orthogonal Decomposition (POD) to filter the PIV data base constructed and to extract the most energetic modes. The results illustrate that the turbulent flow structures can be constituted using a limited number of energetic modes.

**Keywords:** Conical diffusers; Opening diffuser angle; Flow dynamics; Turbulence; Coherent structures; PIV Technique;  $\Gamma_2$  criterion; Proper Orthogonal Decomposition POD.

### NOMENCLATURE

$a_{i,j}$	temporal coefficient relating to a mode	S	the surface which surrounds the point P,
D	measurement field	t	time,
$D_h$	upstream hydraulic diameter	u	axial velocity component
$d_p$	polyamide diameter	v	radial velocity component
K	temporal correlation matrix of the Velocity field	$u_b$	mean inlet velocity
L	length	X,Y,Z	coordinates
Q	second invariant	n	normal vector in the measurement plan
M	point of the wide S	$\lambda$	proper value of the matrix,
N	number of snapshots	$\delta_{i,i}$	coefficient,
p	pressure	$\Gamma_2$	kinematic criterion,
PIV	velocimetry by Image of Particles	$\omega$	vorticity criterion

POD	Proper Orthogonal Decomposition	$\rho$	density
$R_c$	curvature radius of elbow	$\Omega$	vorticity vector The surface which surrounds the point P
Re	Reynolds number		

## 1. INTRODUCTION

Whether in the fields of energy, chemical engineering, food processing, or more generally in the capital foods industry, the extreme increase of industrial facilities production constraints such as cost, reliability, safety, performance, durability, requires a precise understanding of flows structures through a network of processing elements. Conical diffusers, frequently re-encountered on factories, can modify the flow structures and can generate vortices which, if sufficiently developed, may affect the performance of the production or cleaning in place processing or may even lead to the early exhaustion of the process circuits. The appearance and the amplification of vortex structures involve significant kinetic energy or significant oscillations in the flow or highly asymmetrical recirculation zones.

We focus on turbulent flows structures in conical diffusers by studying experimentally the behaviour of turbulent flow crossing two conical diffusers with opening angle respectively equals to  $2\alpha = 16^\circ$  and  $30^\circ$ . This provides a profile of established flow ( $L/D_h \gg 70$ ).

Few studies have been interested to diffusers, either by numerical or experimental approaches. Regarding the first approach, the diffuser was generally considered as isolated element. The problem was reduced to a symmetric or axisymmetric form (Armfield and Fletcher, 1989). Edimilson *et al.* (2004) studied numerically turbulent flow in small-angle diffusers and contractions using a new wall treatment and a linear high Reynolds  $\kappa$ - $\epsilon$  model. The turbulent flow field was confined in a circular duct with varying cross section. Both expansions and contraction sections were investigated. Equations of boundary-layer type were used and the linear  $\kappa$ - $\epsilon$  model, in its high Reynolds form, was applied. This can limit the representatively of the predicted three-dimensional structures. In experimental studies, the authors do not consider that either moderate angles  $<16^\circ$  (Cockrell and Bradley, 1971; Spencer *et al.*, 1995) or are restricted to high values of Reynolds number ( $Re > 1.5 \cdot 10^5$ , Okwuobi *et al.*, 1989), or still consider the output of the diffuser as free (Okwuobi *et al.* 1989; McDonald and Fox, 1971). However, for lower values, the flow through a conical diffuser with opening angle  $16^\circ$  may reveal a tendency to cause an intense stable vortices but limited compared to the periphery of the diffuser, a relatively small angular sector (Okwuobi *et al.* 1989). This phenomenon rarely discussed for conical diffusers, may be closer to the asymmetry observed for planar diffusers (Kline, 1959; Johnston, 1998). However, the specific geometry of the latter makes it difficult to transpose the analysis of their behaviour to that of conical diffusers. To study the hydrodynamic behaviour of the diffuser,

especially the variation of the velocity profile, the researchers has focused mostly on the effect of "swirl" considering that the diffuser exit is free (McDonald and Fox, 1971; Clausen, 1993). Meyer and Nielsen (2004) have more recently looked at the effect of a deviation of the incident flux on the flow at the outlet of the diffuser, generated by a deflection angle of  $30^\circ$  elbow placed at the inlet diffuser, but have limited their analysis to output plane (Meyer and Nielsen; 2004).

Most of theoretical studies are interested to planar diffusers. The few studies found for conical diffusers include studies for moderate angles less than  $16^\circ$  or more than  $16^\circ$  (Cockrell and Bradley, 1971; Spencer *et al.*, 1995; Johnston, 1998) with large Reynolds numbers (more than  $15 \cdot 10^4$ ) or consider the diffuser exit as being free (Okwuobi and Azad, 1973; Mc Donald and Fox, 1971). All these works consider that the turbulent flow is fully developed in the inlet of the diffuser. For non developed turbulent flows in the upstream of confined axi-symmetric diffusers, no experimental study was found for the critical angle ( $2\alpha=16^\circ$ ). In addition, more interest has been conserved to this particular singularity. On our previous primary work (Aloui *et al.*, 2011), we have qualified the setup and validate CFD turbulence model.

A series of data base including PIV measurements, POD post- processing and structures detection criterions has been constituted for the conical diffusers of "opening angle" ( $2\alpha=16^\circ$ ) and ( $2\alpha=30^\circ$ ); specially designed for this work. The paper proposes an answer to the questions "How does the opening angle affect the hydrodynamic structures of flows crossing conical diffusers?"; "What are the size, the centre positions, and vortex intensity which characterize the vortices at the conical diffusers?"

## 2. EXPERIMENTAL FACILITY

Nowadays, computer control and data analysis software package are available. In this work, a specially designed setup was constructed for the study of the angle effects of conical diffusers on flows crossing it. We have used the "DANTEC" software "Flow Manager" for the PIV measurements.

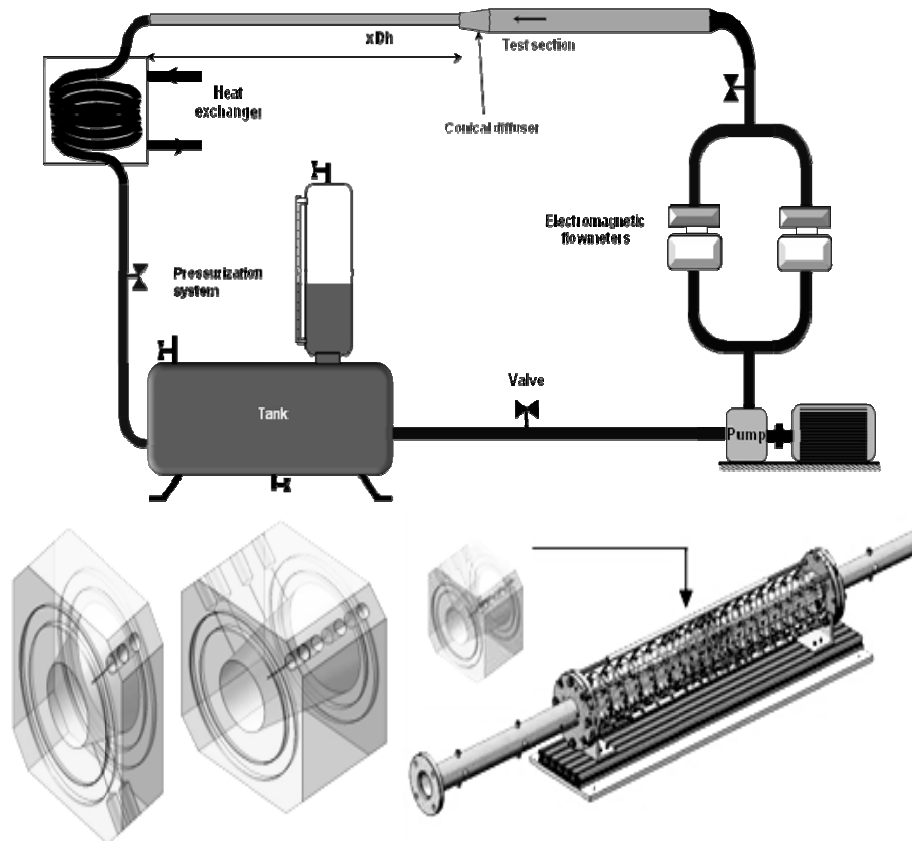
### 2.1 Experimental facility and measurement techniques

The test apparatus is schematically displayed in Fig. 1a. It includes a hydraulic test-section, a tank, a heat exchanger, two parallel electromagnetic flow meters, a pump, and a frequency variator. The hydraulic test-section is made of transparent Plexiglas. The choice of this material is justified by the laser technique used, the Particles Image Velocimetry PIV technique. The diffusers have



respectively an angle  $2\alpha=16^\circ$  with a length of  $L=75\text{mm}$  and an angle  $2\alpha=30^\circ$  with a length of  $L=41\text{mm}$ . The upstream diameter of the test section is  $D_h=41\text{mm}$ . We determined how the opening angle affects the structures of flows crossing these conical diffusers. A specific conception is adopted. It allowed realizing PIV measurements in different geometrical configurations. The idea behind this is to assure that the experimental device can easily be adapted to the different angles, by replacing the conical diffusers. Fig. 1b shows the specific device that ensures a perfect alignment of the different geometries (Fig. 1b). The whole section is integrated in a closed-circuit with a large capacity tank ( $4\text{m}^3$ ), in order to guarantee an efficient

degasification of the turbulent flow from small bubbles. The used fluid is water, and its temperature is maintained constant at  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$  thanks to a heat exchanger. The flow rate is measured by using two parallel electromagnetic flow meters with an accuracy of  $0.5\%$  for the measured ranges. The pump, which has a power of  $2.5\text{ kW}$ , is placed around its optimal operation output points using a frequency variator. A sufficient straight length has been placed upstream of the test section ( $L/D_h > 100$ ), where  $D_h$  is the hydraulic diameter of the conduct in the upstream of the singularity, ensuring a fully developed turbulence upstream of the diffuser ( $D_h=2*R_f$ ).



**Fig. 1. Hydraulic channel: (a) Schematic view of the installation, (b) Test section and conical diffusers ( $2\alpha=16^\circ$  and  $2\alpha=30^\circ$ ).**

The “Velocimetry by Image of Particles” (PIV) is a non-instructive technique used to provide instantaneous velocity field. This technique was used for measurements in a longitudinal cross-section of the conical diffuser in order to determine the instantaneous velocity field in three particular localizations. The first one is located on the upstream of the conical diffuser. The second one is the total section of the conical diffuser and the third one is located downstream of the progressive enlargement.

In practice, the velocity of micron-sized particles

following the flow is measured. In our case, particles of polyamides, with diameters  $d_p \approx 20\mu\text{m}$  are used.

To apply the PIV technique, the cross-section of flow has to be lighted with a luminous plane via a laser. The recording of the displacement by diffusers of light necessitate a special camera. For the purpose, the PIV system used was composed of a pulsed Nd-Yag 15 mJ laser (New wave Solo), a CCD camera of 1600-1186 pixels resolution (Dantec Dynamics Flow Sense M2/E 8 bit) with an objective Nikon (60 mm) and a “DANTEC”

correlator. The whole system is driven by the “DANTEC” software “Flow Manager”.

The flow field’s area studied is the central section of the conical diffuser. For this position, the horizontal laser plane was reflected vertically at  $z = 0$  using a  $45^\circ$  mirror. The CCD camera was placed in front of the lighted diffuser section. For the treatment of measurements, two interrogation areas were been tested:  $32 \times 32$  pixels and  $16 \times 16$  pixels. A comparative study of the treatment results obtained allows choosing  $32 \times 32$  pixels interrogation areas for the study. The PIV measurements are done in three principals positions: in the singularity, upstream and downstream of it. The choice of the measurements plan to position the laser plane and CCD camera is delicate. Indeed, this depends on the localization of the turbulent structures. For certain cases and reasons of checking the appearance of the recirculation zones, series of measurements are added for moderated Reynolds numbers in two other zones of the test section.

## 2.2. Coherent structures and POD technique

Chassaing (2000) made a synthesis of several definitions of coherent structure concept: “Anthony Perry, taking a suggestion of John Lumley, defines coherent structure as being recurring reasons for the flow. That does not imply the concept of order, the scales velocity can be unsystematic, but the reasons must have fixed characteristics of orientation to which they become identifiable. It is, according to Kline, of the recurring events which are essential with dynamics such as the production of Reynolds tensions, kinetic dissipation of turbulence energy, and the entities which ensure a momentum transport according to Stull. Wygnanski defines it as being the prevalent mode of instability”. In practice, many criteria are used (Haller, 2005). They play an important role in the study of generation and dissipation mechanisms in fluid mechanic problems. They are usually deduced from the velocity gradient tensor. Among all coherent structures identification techniques, Proper Orthogonal Decomposition (POD) is one of the most objectives, because it does not make assumptions on the flow (Aloui *et al.* 2007; Aloui *et al.* 2008). The first experimental application was carried out by Payne and Lumley (1967). Sirovich (1987) introduced the Snapshots method, which is carried out classically from the data characterized by an important space resolution and a few temporal resolutions (measurements PIV unsolved in time). The POD is a promising technique thanks to its various advantages (Rehimiet *al.* 2011). Indeed, it is optimal in term of energy conservation, and requires only the provision of the flow velocity data. It permits to compress data because a reduced number of modes is enough for well describing and rebuilding the flow structures. These various modes resulting from the decomposition can have a physical direction especially in the presence of coherent structures in the flow.

The analysis of the major structures of turbulent flows crossing the conical diffusers is realized. The determination of the flow coherent turbulent structures was of a big interest.

The vorticity vector is one of the criteria most easily accessible to visualize the turbulent structures of the flow. It permits the measure of the flow rotation rate. Its direction, specifying the rotation axes, is written:

$$\vec{\omega} = \nabla \wedge \vec{V} \quad (1)$$

where  $\vec{V}$  is the velocity vector,  $\nabla$  is the rotational operator, and  $\wedge$  indicates the vector product.

Strawn *et al.* (1999) defined the vortex centre as being a local maximum of the vorticity module. In 2D, the vorticity  $\omega$  is written as follows:

$$\omega(x, y) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right) \quad (2)$$

The swirl centre is identified as a local extremum of the vorticity function.

Taking in consideration the swirl local convection, the  $\Gamma_2$  criterion is defined as follows:

$$\Gamma_2(P) = \frac{1}{S} \int_{M \in S} \frac{(\overline{PM} \wedge (\overline{U_M} - \vec{u})) \cdot \vec{Z}}{\|\overline{PM}\| \cdot \|\overline{U_M} - \vec{u}\|} dS \quad (3)$$

where the local velocity of convection is written as:

$$\vec{u} = \frac{1}{S} \int_S U dS \quad (4)$$

The  $\Gamma_2$  criterion is a Galilean invariant (Graftieaux *et al.*, 2001).

The objective of  $\Gamma_2$  criterion is to extract the turbulent structures based on their rotations in the flow, because the vorticity  $\omega$  does not make it possible to distinguish between shearing and rotation.

At the moment  $t_k$ , the velocity field  $\vec{U}(x, y, t_k)$  is written:

$$\vec{U}(x, y, t_k) = \vec{U}_m(x, y) + \sum_{i=1}^N a^{(i)}(t_k) \vec{\phi}^{(i)}(x, y) \quad (5)$$

where the coefficient of projection  $a^{(i)}(t_k)$  checking the following relation:

$$\sum_{k=1}^N a^{(i)}(t_k) a^{(j)}(t_k) = \lambda_i \delta_{ij} \quad (6)$$

To suitably filter the various velocity fields measured by PIV, the decomposition can be limited to M modes.

According to Sirovich (1987), the POD is a good technique if the number of modes M verifies:

$$\left( \frac{\sum_{i=1}^M \lambda_i}{\sum_{i=1}^N \lambda_i} \right) \geq 90\% \quad (7)$$

where N is the number of Snapshots (velocity fields obtained by PIV).

The POD decomposition permits to filter the PIV measurements:

$$\begin{cases} \bar{U}_f(x,y,t) = \bar{U}_m(x,y) + \sum_{i=1}^M d^{(i)}(t) \bar{\phi}^{(i)}(x,y) \\ \bar{\omega}_f(x,y,t) = \bar{\nabla} \wedge \bar{U}_m(x,y) + \sum_{i=1}^M d^{(i)}(t) \bar{\nabla} \wedge \bar{\phi}^{(i)}(x,y) \end{cases} \quad (8)$$

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The main purpose of this paper is to illustrate the conical diffusers opening angles effects on the structures of the turbulent flows crossing it, as it is a topic source of vortex creation. In fact, they may generate the apparition and the development of repetitive and stable vortices. In addition, two configurations are adopted: The first one corresponds to a conical diffuser with an opening angle equal to  $2\alpha=16^\circ$ . The second configuration corresponds to  $2\alpha=30^\circ$ . More interest has been conserved to the conical diffuser ( $2\alpha=16^\circ$ ) as it presents a critical case i.e no results for this kind of conical diffusers have been found in the literature. In fact, few studies found for conical diffusers include studies for moderate angles less than  $16^\circ$  or more than  $16^\circ$  with large Reynolds numbers (more than  $1.5 \cdot 10^5$ ) (Cockrell et Bradley, 1971; Spencer *et al.*, 1995; Johnston, 1998, Jiang *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2012) or consider the diffuser exit as being free (Okwuobi and Azad, 1973; Mc Donald et Fox, 1971). All these works consider that the turbulent flow is fully developed in the inlet of the diffuser. For non developed turbulent flows in the upstream of confined axi-symmetric diffusers, no experimental study was found for the critical angle ( $2\alpha=16^\circ$ ). In addition, a series of PIV data has been realized. In particular, on the conical diffuser  $2\alpha=16^\circ$  specially designed for this work. It allows the determination of the instantaneous fields' velocity. We have used the data base constructed to validate CFD simulations. The accuracy of the PIV measurements is about 1% to 2%. The results are obtained from the temporal average (1500 fields).

#### 3.1. Structures of flows crossing conical diffusers

The iso-values lines of the axial component velocity, the iso-values lines of the RMS of the axial component velocity and the iso-values lines of the Reynolds tensor in the conical diffuser ( $2\alpha=16^\circ$ ) for a Reynolds number  $Re=37000$ , are presented respectively in Figs. 2. a, 3. a and 4. a. While Figs. 2.b, 3.b and 4.b show the results in the conical diffuser ( $2\alpha=30^\circ$ ).

The Reynolds tensor is defined as:

$$R_{ij} = -\rho u' v' \quad (9)$$

The figures show mainly three different regions in the singularity whatever the opening angle considered. The first region was observed in the approximate of nearly at  $y/R_f = \pm 0.75$  from the wall in the direction of mean flow. The second region corresponds to the zone where the pressure gradient is important i.e. at the upper part of singularity. The third region is the lower part near the wall where the pressure gradient is less. This let one deduce that there is a slight dissymmetry of the flow. When the conical diffuser's section increases progressively; the turbulence level in the singularity increases. Even in the presence of this slight dissymmetry, the turbulence level visualized in the conical diffuser ( $2\alpha=16^\circ$ ) does not generate repetitive and stable vortices. However, when the diffuser opening angle is increased twice i.e. ( $2\alpha=30^\circ$ ), from  $r/R_f = \pm 0.4$ , the iso-values lines of the axial velocity component have a strong curvature, change directions and generate two circulation zones at the upper and lower part of the diffuser. To conclude, for turbulent flows, when the opening of a symmetrical diffuser exceeds a significant angle, an important separation of the boundary layer of the wall appears. Generally, it induces the formation of a stable recirculation zone characterized by negative values of the axial velocity component close to the wall (Yang and Hou, 1998; Braga and de Lemos, 2004; Mondal *et al.* 2004). In a perfectly axi-symmetric diffuser with a great angle (in our case,  $2\alpha=30^\circ$  and a length of  $41mm$ , a separation alternatively occurs in the top and in the bottom sides. It produces strong vibrations of the flow. This detection is in agreement with the observations of Idel' ick (1969) for diffusers having large point angles, going up to  $50$  at  $60^\circ$ . The comparison of turbulent flows behaviours in the diffusers ( $2\alpha=16^\circ$ ) and ( $2\alpha=30^\circ$ ) lets deduce that the separation of layers is accompanied by the formation of symmetrical recirculation zones consisted of repetitive and stable contra-rotating swirls when the angle of the diffuser becomes important.

#### 3.2. Velocity profiles of turbulent flows crossing conical diffusers

The unsteady nature of the flow does not allow an easy interpretation of the charts presented on the preceded section. For more understanding of the opening angle effect on the flow structures variations, we carried out the velocity profiles at different positions along the conical diffusers. This choice was governed by a desire to illustrate the possible apparition of recirculation zones on the diffusers. It allows the localisation of the probable positions of existence of such bifurcations. Indeed, Fig. 5, 6, 7, 8, 9, 10 and 11 demonstrate the velocity axial component profiles along the conical diffusers for  $Re=37000$ ; respectively at the entry of the diffusers, then at 0.234, 0.42, 0.598, 0.79, 0.88 and 0.97 of the conical diffuser length: (a) ( $2\alpha=16^\circ$ ); (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ).

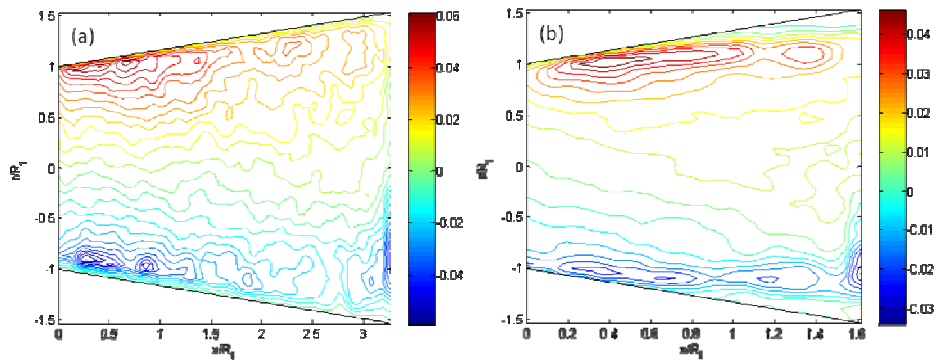


Fig. 2. Iso-values Lines of the axial component velocity for  $Re=37000$ : (a) ( $2\alpha=16^\circ$ ); (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ).

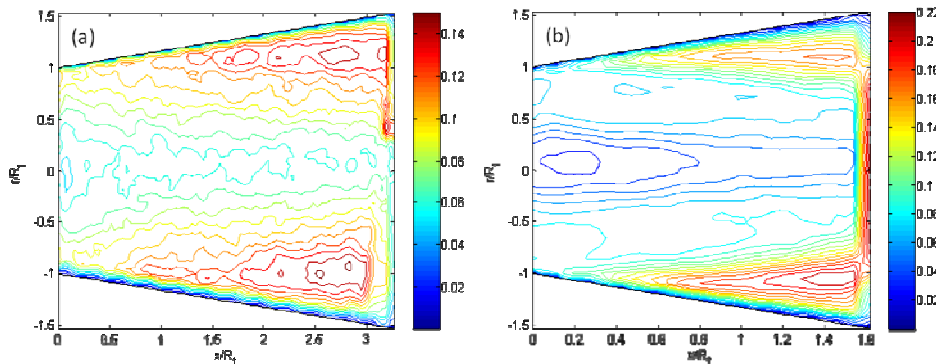


Fig. 3. Iso-values Lines of the RMS of the axial component velocity for  $Re=37000$ : (a) ( $2\alpha=16^\circ$ ); (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ).

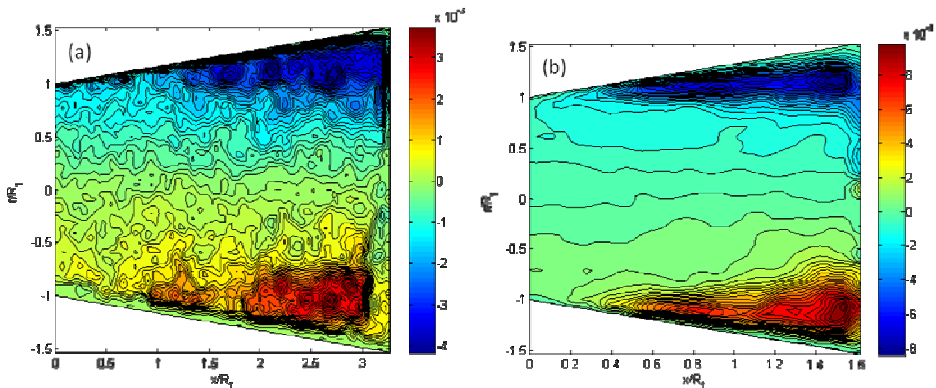


Fig. 4. Iso-values Lines of the Reynolds tensor of the conical diffuser for  $Re=37000$ : (a) ( $2\alpha=16^\circ$ ); (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ).

These different plots show the evolution of the velocity profiles along the conical diffuser. It illustrates particular shapes with maximum velocity slightly shifted upward relative to the principle flow axis. Indeed, for the conical diffuser with opening angle ( $2\alpha=16^\circ$ ), the slight asymmetry of the profiles, observed compared to the diffuser axis, reveals that the flow dynamics are not amplified by the appearance of a strong dissymmetry, even if it is not the same one in the higher and lower parts of the diffuser. At the wall vicinity, the velocity are lower but still positive

both above and below, which proves that there is no recirculation zone in the immediate vicinity of the wall for this type of conical diffuser, under the conditions of the flow tested. However, the asymmetry of these profiles, observed with respect to the central axis of the singularity, shows that the flow dynamics on the expansion is not the same in the upper and lower parts. However when the opening angle of the conical diffuser increases twice ( $2\alpha=30^\circ$ ), there are negative values of the velocity axial components, in the top and in the bottom of the close zones to the wall. This proves

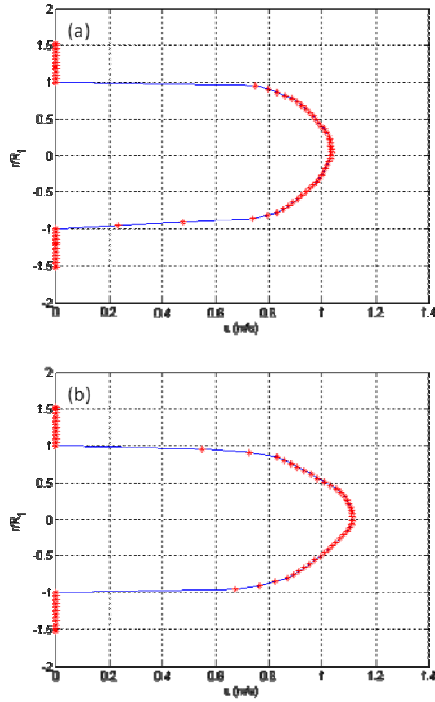


Fig. 5. Velocity axial component profile at the beginning of the conical diffuser for  $Re=37000$ ,  $x/D_h = 0$ : (a) ( $2\alpha=16^\circ$ ); (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ).

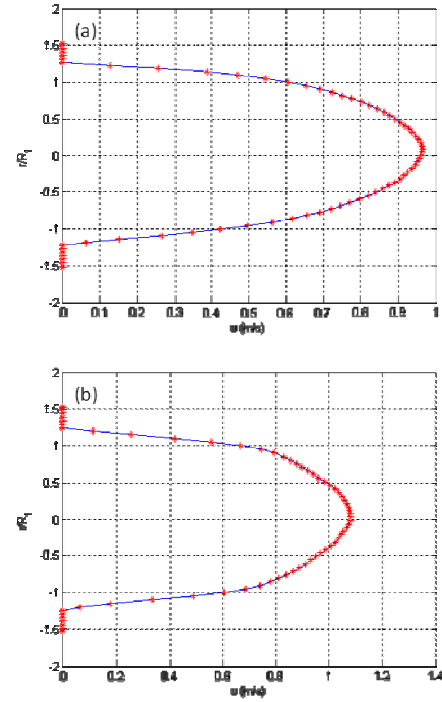


Fig. 7. Velocity axial component profile at 0.42 of the conical diffuser length for  $Re=37000$ : ( $2\alpha=16^\circ$ ):  $x/D_h = 0.709$ ; (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ):  $x/D_h = 0.354$ .

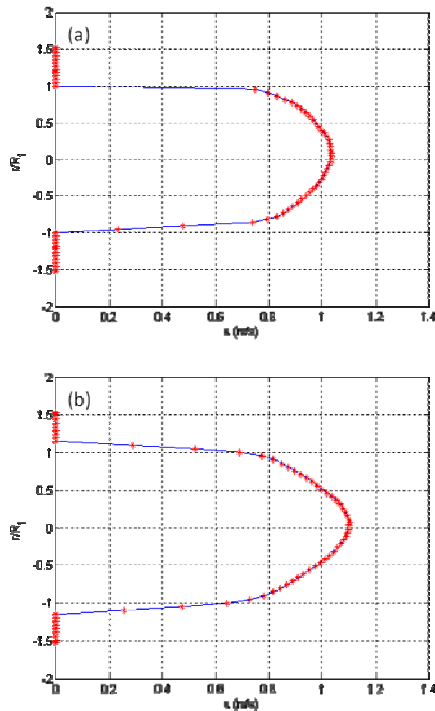


Fig. 6. Velocity axial component profile at 0.234 of the conical diffuser length for  $Re=37000$ : (a) ( $2\alpha=16^\circ$ ):  $x/D_h = 0.4$ ; (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ):  $x/D_h = 0.196$ .

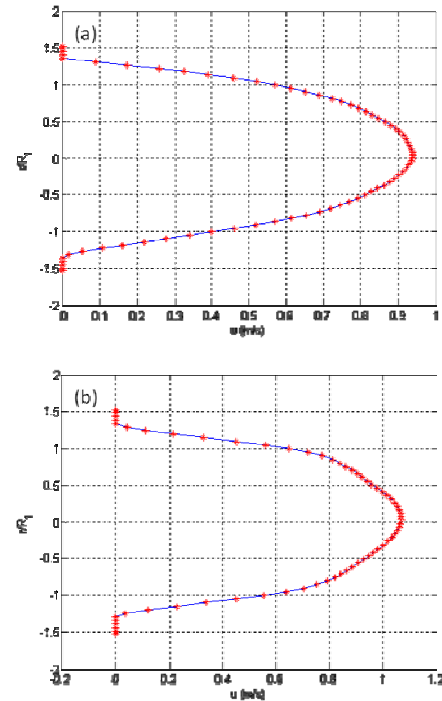


Fig. 8. Velocity axial component profile at 0.598 of the conical diffuser length for  $Re=37000$ : (a) ( $2\alpha=16^\circ$ ):  $x/D_h = 1.0227$ ; (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ):  $x/D_h = 0.5111$ .

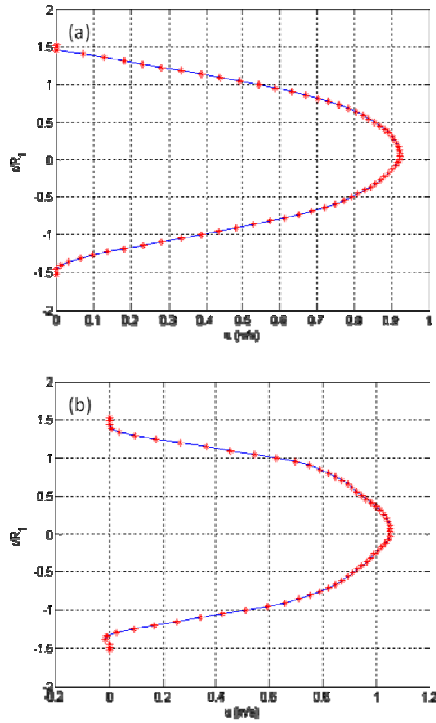


Fig. 9. Velocity axial component profile at 0.79 of the conical diffuser length for  $Re=37000$ : (a) ( $2\alpha=16^\circ$ ):  $x/D_h = 1.338$ ; (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ):  $x/D_h = 0.6687$ .

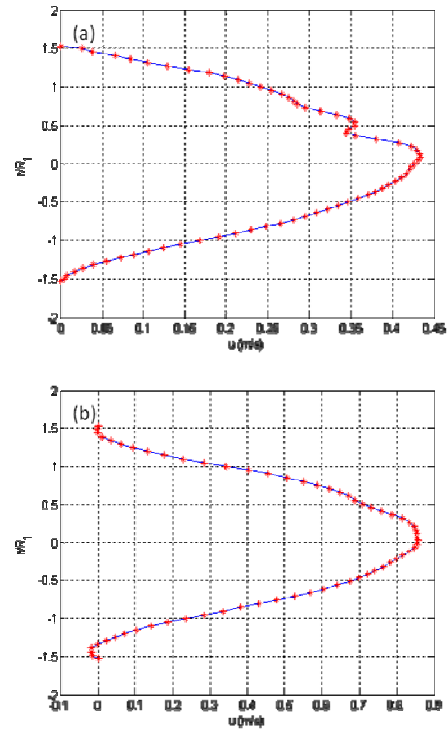


Fig. 11. Velocity axial component profile at 0.97 of the end of the conical diffuser for  $Re=37000$ : (a) ( $2\alpha=16^\circ$ ):  $x/D_h = 1.634$ ; (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ):  $x/D_h = 0.806$ .

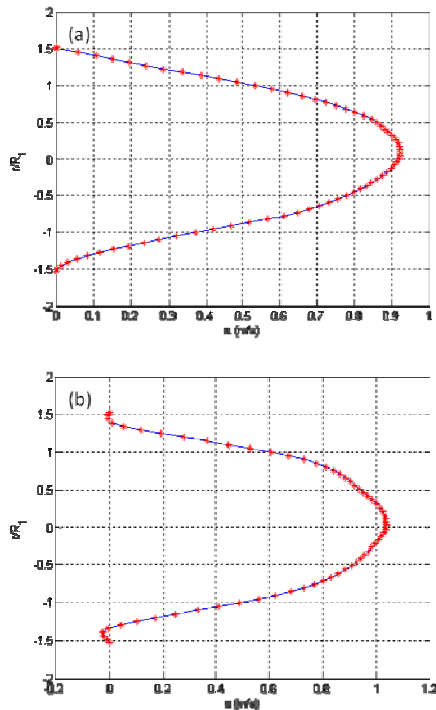


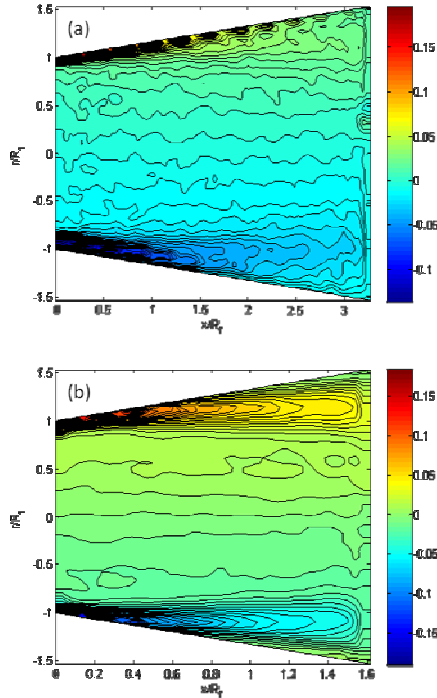
Fig. 10. Velocity axial component profile at 0.88 of the conical diffuser length for  $Re=37000$ : (a) ( $2\alpha=16^\circ$ ):  $x/D_h = 1.4963$ ; (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ):  $x/D_h = 0.747$ .

clearly the existence of a recirculation zone (Fig. 9; 10 and 11 (b)). Thus, the negative values of the axial velocity component close to the wall induce the formation of a stable recirculation zone characterized by (Yang and Hou, 1998).

### 3.3. Vortex criterion of detection

The vorticity  $\omega$  allows the visualization of vortices in a turbulent flow. The instantaneous fields of the vorticity  $\omega$  in the conical diffusers respectively ( $2\alpha=16^\circ$ ) and ( $2\alpha=30^\circ$ ) obtained after the PIV data processing for  $Re=37000$  are presented in Fig. 12 (a) and (b). The charts of instantaneous vorticity  $\omega$  of the flow, through the singularity, show that the behavior of the boundary layer in the critical case i.e. diffuser ( $2\alpha=16^\circ$ ) evolves to a convection mechanism of vortices, without revealing stable and fully developed recirculation zone. The flow visualization in the progressive expansion of low angle ( $2\alpha=16^\circ$ ) revealed a slight disturbance of the global dynamics with a detachment both above and below, from a length of about  $\frac{1}{4}$  of the total length of the cone. This separation is more significant and appears a little early at the bottom than the top of the cone. This is due to the asymmetry already detected in accordance with the Idel'ick deductions (1969). The vortex structures are not observed and followed by the creation of a stable and well developed recirculation zone. While a stable and fully developed one

appears in the conical diffuser ( $2\alpha=30^\circ$ ). The sub-layers separation and the vortices formation phenomena are related to the presence of velocity difference across a given section and a positive pressure gradient along the flow.



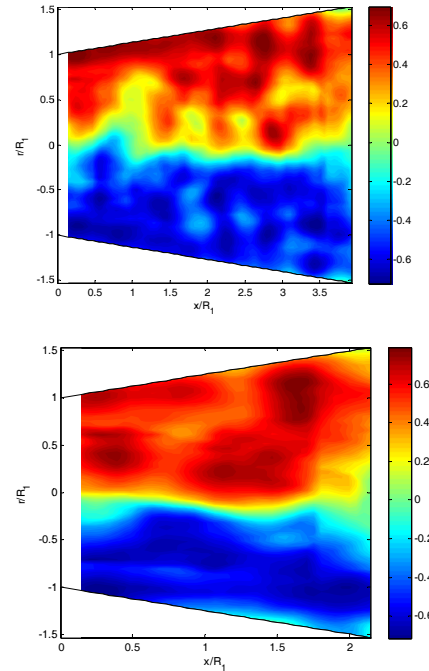
**Fig. 12. Sampling of detection criterion, instantaneous  $\omega$ , in isolated conical diffusers for  $Re=37000$ : (a) ( $2\alpha=16^\circ$ ); (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ).**

The use of the vorticity  $\omega$  as a criterion for detecting vortex structures is not suitable in the presence of significant shear wall. In this case, the use of the  $\Gamma_2$  criterion is generally preferable because they are not sensitive to shear.

The instantaneous field of the  $\Gamma_2$  criterion obtained after the post-processing of PIV data on 7 layers for  $Re=37000$  respectively for the conical diffuser ( $2\alpha=16^\circ$ ) and the conical diffuser ( $2\alpha=30^\circ$ ) is illustrated on Fig. 13. The results for the conical diffuser ( $2\alpha=16^\circ$ ) show the presence of high levels of turbulence and detachment of the boundary layer near the wall with a concrete existence of vortex but not necessary repetitive (no recirculation zones). As it can be seen, there is a detachment without stable turbulent zones. By comparing the instantaneous field of the  $\Gamma_2$  criterion obtained for the conical diffuser ( $2\alpha=16^\circ$ ) to this obtained for the conical diffuser ( $2\alpha=30^\circ$ ) under the same conditions, we conclude that no strongly developed dissymmetrical structure appears in the first one while in the second one, a strong level of turbulence is detected and which caused the apparition of a strongly developed dissymmetrical structure in the singularity ( $2\alpha=30^\circ$ ).

### 3.4. Proper Orthogonal decomposition

The instantaneous vorticity field  $\omega$  obtained after the post-processing of the PIV data by POD (11 modes), superimposed with the streamlines, respectively in the conical diffusers  $2\alpha=16^\circ$

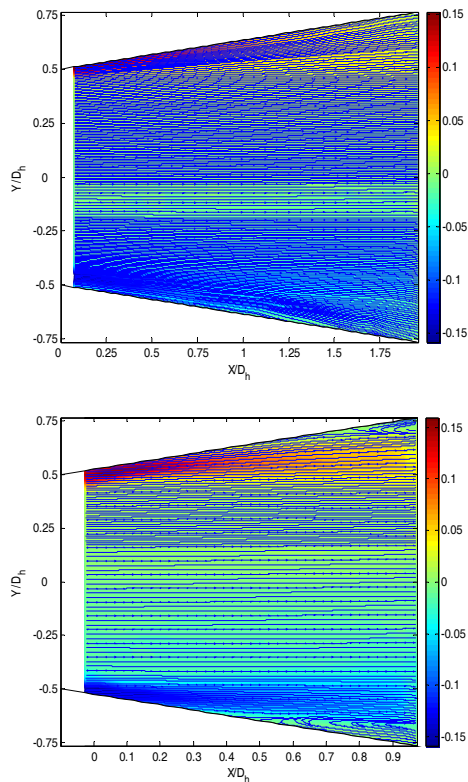


**Fig. 13. Instantaneous  $\Gamma_2$  criterion obtained for the conical diffuser from PIV measurements after post-processing, and for  $Re=37000$ : (a): ( $2\alpha=16^\circ$ ); (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ).**

and  $2\alpha=30^\circ$  is presented on Fig. 14. As it can be seen, two results were demonstrated. The first one concerns the effect of the opening angle. In fact, the instantaneous vorticity field obtained respectively in the conical diffuser  $2\alpha=16^\circ$ , after the post-processing of the PIV data by POD (11 modes), superimposed with the streamlines, shows that when the opening angle is  $2\alpha=16^\circ$ , the recirculation zones are not present. While, the instantaneous vorticity field smoothed by POD, obtained in the conical diffuser ( $2\alpha=30^\circ$ ) illustrate the presence a fully and developed recirculation zone. The second result concerns the analysis of the POD decomposition effect. In addition, the comparison of the PIV field with that obtained following the treatments by POD (filtering with 11 modes) illustrates that smoothing by POD of measurements resulting by PIV permits to stress the important turbulence level. Following this filtering, we noted the existence of a three-dimensional effect of the flow which cannot be highlighted by the single post-processing of the 2D PIV data. However, while being limited to the energy modes, the POD has allowed us then to collect this phenomenon of three-dimensionality.

## 4. CONCLUSION

The behaviours of flows crossing conical diffusers of opening angles respectively equals to ( $2\alpha=16^\circ$ ) and ( $2\alpha=30^\circ$ ) were studied using PIV and POD techniques and some criterions for the detection of the turbulent flows structures such as the instantaneous vorticity  $\omega$  and the  $\Gamma_2$  criterion. Many differences were found in comparing results. In the



**Fig. 14. Instantaneous vorticity field  $\omega$  obtained By POD (11 modes), superimposed with the streamlines, in the conical diffuser for  $Re=37000$ : (a): ( $2\alpha=16^\circ$ ); (b) ( $2\alpha=30^\circ$ ).**

two conical diffusers, the PIV data base illustrate that the flow crossing the singularities was fully developed and turbulent. The iso-values lines of the axial component velocity, the iso-values lines of the RMS of the axial component velocity and the iso-values lines of the Reynolds tensor were presented for the two diffusers. They highlighted the strong variations of the flow depending on the diffuser opening angle. The comparative analysis achieved illustrate that the opening angle strongly affect the turbulence level of flow crossing the conical diffusers and more generally the hydrodynamic structures of the flows. In fact, the analysis of the velocity profiles evolution along the conical diffusers demonstrates a detachment on the near vicinity of the wall. Symmetrical recirculation zones appear in the upper and lower parts of the conical diffuser ( $2\alpha=30^\circ$ ). It consisted of repetitive and stable contra-rotating swirls. While the opening angle of the diffuser is reduced to approximately  $2\alpha=16^\circ$ , for the minimum Reynolds number generally used in agri-food industries for the

cleaning in place processes, even the slight dissymmetry detected does not generate a sufficient turbulence level which can be followed by the creation of repetitive and stable vortices.

The instantaneous field of the  $\Gamma_2$  criterion obtained after the post-processing of PIV data on 7 layers for  $Re=37000$  respectively for the conical diffuser ( $2\alpha=16^\circ$ ) and the conical diffuser ( $2\alpha=30^\circ$ ) was shown. It illustrates the presence of high levels of turbulence and a detachment of the boundary layer near the wall with a concrete existence of vortex but not necessary repetitive for conical diffuser ( $2\alpha=16^\circ$ ).

The POD technique was used in order to extract the coherent flow structures and to filter the different Snapshots. The POD decomposition allowed the reconstruction of the flow structures with limited energy modes. Indeed, the instantaneous vorticity field  $\omega$  obtained directly by PIV and by POD (11 modes), superimposed with the streamlines, in the conical diffusers are presented. It allows the visualization of vortices in a turbulent flow. The POD results detect the presence of 3D effects.

## REFERENCES

- Aloui, F., E. Berrich, and D. Pierrat (2011). Experimental and Numerical investigation of a turbulent flow behavior in isolated and Nonisolated Conical diffusers, *J. Fluids Eng.*, 133 (1), 011201-10.
- Armfield S. W. and C. A. J. Fletcher (1989) Comparison of  $k-\epsilon$  and algebraic Reynolds stress models for swirling diffuser flow, *Int. J. of Num. Meth. In Fluids*, 9(8), pp. 987-1009
- Chassaing, P. (2000) Turbulence en mécanique des fluides : Analyse du phénomène en vue de sa modélisation à l'usage de l'ingénieur, Édité par CÉPADUÉS., *Coll. POLYTECH de l'INP de Toulouse*, 255.
- Clausen P. D., S. G. Koh and D. H. Wood (1993) Measurements of a swirling Turbulent Boundary Layer Developing in a Conical Diffuser, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 6, pp.39-48.
- Cockrell, D. J. and C. L. Bradley (1971) The response of diffusers to flow conditions at their inlet. *Symp. On Internal Flows, University of Stanford*, pp. 32-41.
- Edimilson J. Braga and J. S. Marcelo de Lemos, Numerical Simulation of Turbulent Flow in Small-Angle Diffusers and Contractions using a New Wall Treatment and a Linear High Reynolds  $k-\epsilon$  Model, *Num. Heat Transfer, A*, 45: pp.911-933.
- Graftieaux, M., L. Lollini, and N. Grojean (2001) Combining PIV, POD and Vortex identification algorithms for the study of unsteady turbulent swirling flows, *Measurement Science and Technology*, 12, pp. 1422-1429.



- Guo, J. and Y. J. Pierre (2003) Modified log-wake law for turbulent flow in smooth pipes, *Journal of Hydraulic Research*, 41 (5), pp. 493-501.
- Haller, G. (2005) An objective definition of a vortex. *Journal of Fluid Mechanics* 525, pp. 1–26.
- Hunt, J. C. R., A. A. Wray, and P. Moin (1988) Eddies, Stream and convergence zones in Turbulent flows, *Center for Turbulence Research, Report CRT-S88*, 193.
- Idelc'Ick, I. (1969) Memento des pertes de charges, *Edition EYROLLES, Paris*.
- Jiang, G., Y., S. He Shu and Y.Xiao (2008) Numerical prediction of inner turbulent flow in conical diffuser by using a new five-point scheme and DLR k-ε turbulence model, *J. Cent. South Univ*, 15, pp. 181–186.
- Johnston, J. P. (1998) Review: Diffuser design and performance analysis by a unified integral method, *J. of Fluids Engineering*, 120, pp. 6-17.
- Kline S. J. (1959) On the nature of stall, *Transactions of the ASME, J. of Basic Engineering*, 21, D (3), pp. 305-320.
- Lee J., S. Jae Jang, and H. Jin Sung, (2012) Direct numerical simulations of turbulent flow in a conical diffuser, *Journal of Turbulence*, 13 (30), pp. 1–29.
- Mc Donald, R. V. and R. W. Fox, (1971) Effects of Swirling Inlet Flow on Pressure Recovery in Conical Diffusers, *AIAA Journal*, 0001-1452, 9(10), pp. 2014-2018.
- Meyer, K. and L. Nielson (2014) Flow Structures in Large-angle conical diffusers measured by PIV, *12 th int. Symposium on application of laser techniques to fluid mechanics*, Lisbon, Portugal, 12-15 July, 2004.
- Okwuobi, P. A. C. and R. S. Azad (1973) Turbulence in a conical with fully developed flow at entry, *J. Fluid Mech.* 57(3), pp. 603-622.
- Payne, F. and J. Lumley (1967) Large eddy structure of the turbulent wake behind a circular cylinder, *Phys. Fluid*, 182, pp. 1-22.
- Rehimi, F. and F. Aloui, S. Ben Nasrallah (2011) Reorganization of Coherent Structures Downstream a Circular Cylinder Located between Two Parallel Walls, *Journal of Applied Fluid Mechanics*, 4(2), Issue 1, pp. 51-56.
- Spencer, E. A. and M.V. Heitor, I. P. Castro (1995) Intercomparison of measurements and computations of flow through a contraction and a diffuser, *Flow Meas Instru.*, 6 (01), pp. 3-14.
- Strawn, R. C., D. N. Kenwright and J. Ahmed (1999) Computer visualisation of vortex wake systems, *AIAA Journal*, 37 (4), pp. 511-512.
- Van De Hulst, H. C. (1981) *Light Scattering by Small Particles, Dover publications*.
- Yang, Y. T., and C. F. Hou (1998) Numerical calculation of turbulent flow in symmetric two dimensional diffusers, *ActaMechanica*, 137, pp. 43- 54.



Contents lists available at ScienceDirect

## Chemical Engineering Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ces](http://www.elsevier.com/locate/ces)

# Inverse method for the dynamical analysis of wall shear rates using three-segment probes in parallel plate rheometer

Emna Berrich<sup>a,b</sup>, Fethi Aloui<sup>a,b,\*</sup>, Jack Legrand<sup>c</sup>

<sup>a</sup> LUNAM Université, École des Mines de Nantes, CNRS, GEPEA, UMR6144, Département Systèmes Énergétiques et Environnement, 4 rue Alfred KASTLER, BP 20722 44307 Nantes Cedex 03, France

<sup>b</sup> LUNAM Université, Université de Nantes, Faculté des Sciences et des Techniques, Département de Physique, 2, rue de la Houssinière BP 92208, 44322 Nantes Cedex 03, France

<sup>c</sup> LUNAM Université, CNRS, GEPEA, UMR6144, CRTT, BP 406, 44602 Saint-Nazaire Cedex, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 3 December 2010

Received in revised form

28 April 2011

Accepted 17 May 2011

Available online 24 May 2011

## Keywords:

Inverse method

Wall shear rate

Electrochemistry

Mass transfer

Parallel plate disks

Three-segment probe

## ABSTRACT

Mass transfer measurements were conducted on a Parallel Plate Rheometer (PPR) using the limiting diffusion current method, i.e. the polarography technique. The database constructed was exploited for the validation of the inverse method under a well-controlled unsteady shear flow. This method is based on a numerical sequential estimation. It has been applied to determine of the wall shear rate in the upper disk of the PPR. It requires the numerical inversion of the convection diffusion equation in order to apply it to instantaneous mass transfer measurements. This requires the use of electrochemical probe, which allows the determination of the local mass transfer rate for known flow kinematics. A multi-segment electrochemical probe has been used. The directional characteristics of the three-segment probe were highlighted. The directional angle effect and the frequencies of oscillations effect were studied in order to test the robustness of the inverse method within the presence of such factors. The obtained results demonstrate that the inverse method allows a good determination of the shear rate, which follows the experimental one for different cases tested in a satisfactory way.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Parallel Plate Rheometer (PPR) is a topic of interest. It is frequently used for the determination of rheological properties of fluids. Xu et al. (2007) used a rheometer to measure the first normal stress difference at high shear rates. They proved that the simple shear flow in the PPR is not sensitive to the flow stabilities. Nevertheless, the secondary flow and the wall slip have to be considered for more realistic study.

Until recently, many studies had been spent in the experimental determination of the shear rate. One of the well-known methods generally used is the polarography technique (Lebouché, 1968; Py and Gosse, 1969; Hanratty and Campbell, 1983; Aloui 1994; Aloui and Souhar, 1994; Aloui et al., 1999). It is frequently recommended for the local wall shear rate measurements (Selman and Tobias, 1978). It requires the use of electrochemical probe for the determination of flow behavior at a wall from the liquid–wall mass transfer coefficient on the electrode surface. It is a non-instructive method based on a fast oxido–reduction reaction at the electro–diffusion (ED) probe surface. Many approaches were proposed for the study of the probes performances. Zhuoxiong et al. (1991) have studied the

probes performances by numerically analyzing the direct problem (i.e. time-evolution of the shear rate) and the inverse one (i.e. time-evolution of the mass transfer). In fact, the transfer function relating the mass transfer delivered by the probe and the wall shear stress can be obtained numerically. An experimental investigation of this function is proposed by Ambari et al. (1986) firstly for a flow in a tube then for a flow in a rotating disk. For the second experimental study, the results give a good agreement with the theory in the intermediate frequency field. The difference obtained for high frequencies was explained by the fact that the electron transfer is sufficiently fast. The frequency response of two-segment probe has been studied numerically by Fortuna and Hanratty (1971) and Dumaine (1981) and analytically by Mitchell and Hanratty (1966), Lebouché (1968), and experimentally by Gradeck and Lebouché (1998). This type of probes gives coherent results in the presence of reverse flow (Mao and Hanratty, 1992). They permit the measurement of the two shear stress components and of the angle  $\theta$ . The protocol is based on a comparison of the two currents delivered by the two segments of the probe (Deslouis et al., 1993; Py, 1973). However, this kind of probes gives errors when the flow is perpendicular to the isolated gap (Barbeau et al., 1998). This problem is resolved by using the three-segment probe. A three-segment probe is composed of three platinum segments separated from each other by  $120^\circ$  angle. They are electrically isolated and polarized with a same polarization voltage via a common electrode (the anode). The ideal three-segment theory is based on the hypothesis of negligible

\* Corresponding author at: LUNAM Université, École des Mines de Nantes, CNRS, GEPEA, UMR6144, Département Systèmes Énergétiques et Environnement, 4 rue Alfred KASTLER, BP 20722, 44307 Nantes Cedex 03, France.

E-mail address: [Fethi.Aloui@univ-nantes.fr](mailto:Fethi.Aloui@univ-nantes.fr) (F. Aloui).

isolated gaps and the hypothesis of perfect circular sectors of the segments (Sobolik and Wein, 1990). The directional characteristics, i.e. the dimensionless current delivered by every segment is function of the flow angle (Sobolik et al., 1987) and can be determined via the Lévêque equation (Leveque, 1928). Indeed, the flow angle is determined from the respective value of the measured currents, which depends on the flow angle  $\theta$ . In the boundary layer separation zone, the measurement of the angle  $\theta$  between the main direction of the flow and at the wall is necessary for the determination of the flow structure. In this case, the polarography technique is of a great interest as it allows the study of the flow dynamics near the wall.

Many approaches were proposed to calculate the wall shear rate from the limiting diffusion current. However, the determination of the wall shear rate from the mass transfer coefficient (the Sherwood number) still has some restrictions. In fact, most of the experimental methods are valid for specific ranges of the Péclet numbers and for moderate frequency noises on the ED measurements. In this paper, the limiting diffusion current signals (mass transfer) were measured using a three-segment probe and the inverse method was used to numerically obtain the wall shear rate induced, for different directions of the flow around the probe, i.e. by rotating the probe with respect to the flow direction.

## 2. Experimental installation and ED software

The experimental setup, located at the Institute of Chemical Process Fundamentals ICPF, the Academy of Sciences of the Czech Republic; was used in order to obtain the ED data, which allows to check the inverse method. It was composed of a PPR, a servo-motor and its controller, an ED interface EDIK2 (Wein et al., 2008) and a PC. The lower disk was a rotating Plexiglas disk, while the upper disk was fixed. It serves as a base for fixing the three-segment ED probe (Fig. 1). The servo-motor and its controller were used for generating the superposed oscillatory viscometric

flow. An ED interface EDIK2 (Wein et al., 2008) and a PC were used for the instantaneous control of the processes.

The PPR allows to impose controlled oscillating flows (sinusoidal type in our case of study):

$$S(t) = S_0(1 + \beta \cos(2\pi ft)) \quad (1)$$

where  $S_0$  is the nominal wall shear rate

$$S_0 = \frac{\Omega r}{h} \quad (2)$$

And the angular velocity is

$$\Omega = \frac{2\pi\omega}{60} \quad (3)$$

The fluid inertia impact on experimental oscillatory stress data taken from a controlled rate rheometer was studied by Jones et al. (1987). They proved that the inertial corrections are not important for parallel plate geometries for gap less than 2 mm except perhaps for very thin fluids. Indeed, the experiments carried out using a parallel setup for values of  $h$  varied from 0.2 to 2 mm confirm that the inertia effects are small. Nevertheless, they can be significant in concentric cylinder geometry for high density mobile fluids. In our case of study, the PPR gap length being equal to 0.43 mm, we therefore considered that the wall shear rate follows the quasi-steady approximation  $S(t) = \Omega(t)r/h$  as a first approximation of the wall shear rate.

A dimensionless criterion was defined by Ellenberger and Fortuin (1985) for the study of the inertia effect on rheometers

$$Re^* = \frac{\Omega h^2}{\nu} \quad (4)$$

where  $h$  is the gap thickness.

This criterion of  $Re^*$  is as good as any other definition when the simplex  $h/R$  is constant. Ellenberger and Fortuin (1985) illustrated that  $Re^* = 1$  corresponds to the apparition of the inertia effect on rheometer.

The space-time resolution of a small-size electro-diffusion probe is better than that of a large probe (Geshev and Safarove, 2001). In addition, we have used a micro-electrochemical multi-segment probe with a diameter of 0.504 mm. An ideal three-segment probe is schematically presented in Fig. 2a. The three-segment probe used is composed of three platinum segments separated by an angle of  $120^\circ$  from one another. It has a circular sector as shown in Fig. 2b, which illustrates the existence of the probe roughness on its surface, compared to an ideal one. The multi-segment probe method of construction is well described by Sobolik et al. (1986). The geometrical characteristics of the three-segment probe used are presented in Table 1.

The probe was fixed flush to the wall of the PPR upper disk to allow the study of the directional characteristics of real multi-segment ED probes in Newtonian electrolyte solution of equimolar ferri-ferrocyanure, with a concentration of  $25 \text{ mol/m}^3$ . The supporting electrolyte was a solution of potassium sulfate  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $230 \text{ mol/m}^3$ ), which was in excess in order to suppress the migration effect.

## 3. Inverse method for the determination of the wall shear rates

The ED sensor principle is based on wall mass transfer given by the convection diffusion equation

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{V} \cdot \text{grad}(c) = D\Delta c \quad (5)$$

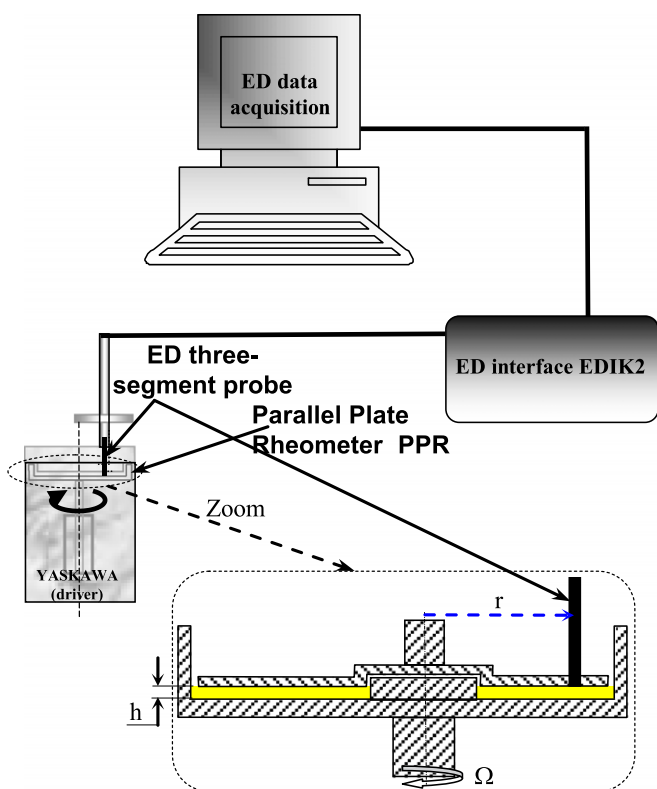
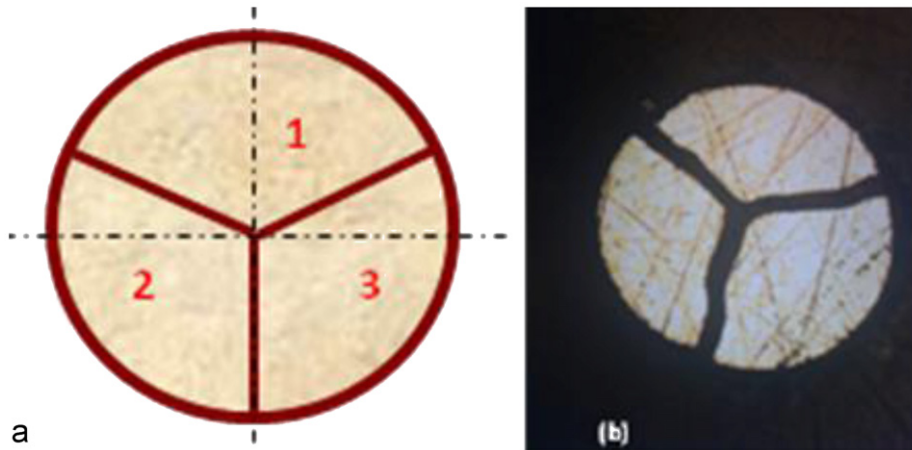


Fig. 1. Experimental setup.



**Fig. 2.** Three-segment probe composed of three-segments separated by three-isolated gaps. (a): Ideal three-segment probe, (b): Microphotography of the three-segment probe used.

**Table 1**  
Geometrical characteristics of the three-segment probe used.

No. of the segment of the three-segment probe	Segment no. 1	Segment no. 2	Segment no. 3
Area of the segment (mm <sup>2</sup> )	0.0684	0.0733	0.0759
Thickness of the isolated gap (mm)	0.0384	0.0395	0.0388

where the boundary conditions are:

$$\begin{cases} c = 0 \text{ at the probe surface } (y = 0) \\ c = c_0 \text{ at the infinite } (y \rightarrow \infty) \\ \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=0} = 0 \text{ at the inert wall } (y = 0) \end{cases} \quad (6)$$

where  $c$  is the instantaneous concentration,  $V$  is the local fluid velocity,  $x$  is the direction of the flow and  $y$  is the perpendicular direction to the wall.

For a bi-dimensional flow, the concentration of the active ions near the probe is given by

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (7)$$

For high Schmidt numbers defined as

$$Sc = \frac{\nu}{D} \gg 1 \quad (8)$$

the diffusion sub-layer is small enough compared to the viscous sub-layer in which it is generally considered that the near wall velocity field has a linear profile (Funfschilling, 2001; Rehim et al., 2006). In our case of study, the Schmidt number is equal to  $Sc = 1195$ . For small probe dimensions, the wall shear rate can be considered homogeneous and the convection diffusion equation can be written as follows:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + S(t)y \frac{\partial c}{\partial x} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (9)$$

where  $S(t)$  is the wall shear rate.

We have imposed to the flow an unsteady, as simple as possible, wall shear rate

$$S(t) = S_0(1 + \beta \cos(2\pi ft)) \quad (10)$$

where  $S_0$  is the nominal wall shear rate,  $\beta$  is the relative amplitude of the superposed harmonic fluctuations and  $f$  is the frequency of the fluctuations. The equation of convection

diffusion can be then written as follows:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + S_0(1 + \beta \cos(2\pi ft))y \frac{\partial c}{\partial x} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (11)$$

Let us introduce the dimensionless characteristics of length and time:

$$c^* = \frac{c}{c_0}, \quad x^* = \frac{x}{l}, \quad y^* = \frac{y}{\delta_c} \text{ and } t^* = ft \quad (12)$$

where  $l$  is the equivalent length and  $\delta_c$  is the length of the diffusion sub-layer. According to Souhar (1997), the length of the diffusion sub-layer is

$$\delta_c = \left( \frac{lD}{\bar{S}} \right)^{1/3} \quad (13)$$

In a dimensionless form, in these conditions, the convection diffusion equation can be written as

$$f^* Pe^{-2/3} \frac{\partial c^*}{\partial t^*} + S^*(t)y^* \frac{\partial c^*}{\partial x^*} = Pe^{-2/3} \frac{\partial^2 c^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 c^*}{\partial y^{*2}} \quad (14)$$

where  $c^* = c/c_0$ ,  $S^* = S/\bar{S}$ ,  $f^* = fl^2/D$ ,  $f$  is the characteristic frequency in the flow,  $Pe = (\bar{S}l^2/D)$  is the Péclet number and  $\bar{S}$  is the mean average of the wall shear rate.

Each term corresponds to physical phenomena:

- $f^* Pe^{-2/3} \partial c^* / \partial t^*$  corresponds to the inertia of the mass transfer
- $S^*(t)y^* (\partial c^* / \partial x^*)$  is the forced convection
- $Pe^{-2/3} \partial^2 c^* / \partial x^{*2}$  is the tangential diffusion
- $\partial^2 c^* / \partial y^{*2}$  is the normal diffusion

Reiss and Hanratty (1963) and Lebouché (1968) proposed this term:

$$f^+ = f^* Pe^{-2/3} = f \left( \frac{l^2}{\bar{S}^2 D} \right)^{1/3} \quad (15)$$

Ambari et al. (1986) studied the frequency response of mass transfer rate in a modulated flow at electrochemical probes. They defined a high-frequency and a low-frequency regimes with respect to  $f^+$ . The low-frequency regime is valid for  $f^+ < 0.1$  and the high-frequency regime corresponds to  $f^+ > 2$ . In practice, the three technical parameters  $f^+$ ,  $Pe$  and  $\beta$  are independent. These three parameters correspond to the experimental control parameters. For very high dimensionless frequencies, i.e.  $f^+ \rightarrow \infty$ , the mass transfer inertia effect becomes significant. The capacitive effect of the diffusion sub-layer dampens the fluctuations, i.e. for high frequencies  $f^+ \rightarrow \infty$ , the diffusion sub-layer does not have

much time to follow the flow fluctuations (Funfschilling, 2001). For small Péclet number  $Pe \rightarrow 0$ , the dimension of the diffusion sub-layer is important and could not follow the flow fluctuations, while for low dimensionless frequencies  $f^+ \rightarrow 0$ , the diffusion sub-layer can follow the flow fluctuations. The quasi-steady solution is known. It depends on the average flow  $Pe$ , on the amplitude of fluctuations  $\beta$  but not on its frequency  $f^+$  (Funfschilling, 2001). On our case of study, two frequencies have been used. They are equals to  $f^+ = 0.2923$  and  $f^+ = 0.5846$ . These frequencies are on the intermediate regime according to the Ambari et al. (1986) analysis. Possible deviations of linear approaches may be expected.

Even if many researchers studied the wall transfer response of a sensor to unsteady flow, most of these research works have been limited to the study of low frequencies probes responses. Indeed, until recently, the analysis of the wall shear rate from mass transfer measurement used linear approaches. Furthermore, the majority are valid under a specific hypothesis, e.g. for a specific range of Péclet numbers (Ling, 1963) or a specific range of oscillation frequencies (Sobolik et al., 1986), neglecting the gap effect (Dumaine, 1981). We extended then our study to test the robustness of the inverse method for ranges of such effects, to know the frequency effect and the directional angle effect.

The inverse method is based on a sequential estimation to simulate the response of ED probe to a wall shear rate excitation  $S(t)$  by resolving the convection diffusion equation using the finite volume method (Ling, 1963). It was introduced by Beck et al. (1985) to solve heat transfer problems. Then Mao and Hanratty (1992) and Patankar (1980) used it to solve mass transfer problems. This method was well developed by Rehimy et al. (2006) for known simulated solutions of the diffusion-convection equation. The concentration profile allowed the calculation of the instantaneous Sherwood number by integration of the equation using the Simpson method:

$$Sh(t) = \overline{Pe}^{1/3} \int_0^1 \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} dx \quad (16)$$

The wall shear rate is defined under the condition of a linear velocity profile in the viscous layer of the flow along the wall surface:

$$S(x,t) = \left( \frac{\partial U_x}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (17)$$

It was deduced after the numerical inversion of the convection diffusion equation (Beck et al., 1985). The numerical instantaneous Sherwood number  $Sh_{num}(t_i^*)$  was calculated via the convection diffusion equation by injection of an estimated wall shear rate  $\overleftrightarrow{S}_{num}(t_i^*)$ . The minimization of the difference between the numerical instantaneous Sherwood number  $Sh_{num}(t_i^*)$  and the experimental instantaneous Sherwood number  $Sh_{exp}(t_i^*)$ , calculated via the limiting diffusion current  $I_{exp}(t)$ , allows the determination of the wall shear rate:

$$S_{exp}^*(t_i^*) = \overleftrightarrow{S}_{num}^*(t_i^*) + \frac{\left( Sh_{exp}^*(t_i^*) - Sh_{num}^*(t_i^*) \right)}{\left( \partial Sh_{num}^*(t_i^*) / \partial S^* \right)_{\overleftrightarrow{S}_{num}^*(t_i^*)}} \quad (18)$$

where the quantity  $\left( \partial Sh_{num}^*(t_i^*) / \partial S^* \right)_{\overleftrightarrow{S}_{num}^*(t_i^*)}$  is estimated numerically via the equation (Rehimy et al., 2006):

$$\left( \frac{\partial Sh_{num}^*(t_i^*)}{\partial S^*} \right)_{\overleftrightarrow{S}_{num}^*(t_i^*)} = \frac{\left( Sh_{num}^*(t_i^*, (1+\varepsilon)\overleftrightarrow{S}_{num}^*) - Sh_{num}^*(t_i^*, (1-\varepsilon)\overleftrightarrow{S}_{num}^*) \right)}{2\varepsilon \overleftrightarrow{S}_{num}^*} \quad (19)$$

where  $10^{-6} \leq \varepsilon \leq 10^{-3}$  (Beck et al., 1985).

After a few temporal steps from the beginning of each measured mass transfer signal, the convergence of calculations was quickly

realized. The consequence of this convergence was that all calculations did not need more than one iteration for the different mass transfer signals. The inverse method coupled with the sequential algorithm was applied and compared to the experimental ED database constructed using a three-segment probe mounted flush on the fixed upper disk of the PPR, for different directional angles characterizing the directions of the flow around the probe.

#### 4. Electro-diffusion measurements in the PPR using three-segment probe

An ideal three-segment probe is schematically presented in Fig. 2a. It is geometrically characterized by three platinum segments separated by three insulated gaps. The microphotography of the probe is presented in Fig. 2b. It illustrates the existence of the probe roughness on its surface, compared to an ideal one. Indeed, the mechanical operations of joining the three platinum wires and polishing for the build-up of the multi-segment probe on the surface of the experimental device led to imperfections of the geometry of probes. The three-segment probe was fixed on the wall of the upper fixed disk of the PPR. The counter electrode (the anode) is bigger than the working electrode to have diffusion control on the probe (the cathode). The electrolyte used was the ferri-ferrocyanide of potassium of concentration  $25 \text{ mol/m}^3$ , and the chemical reaction equation is

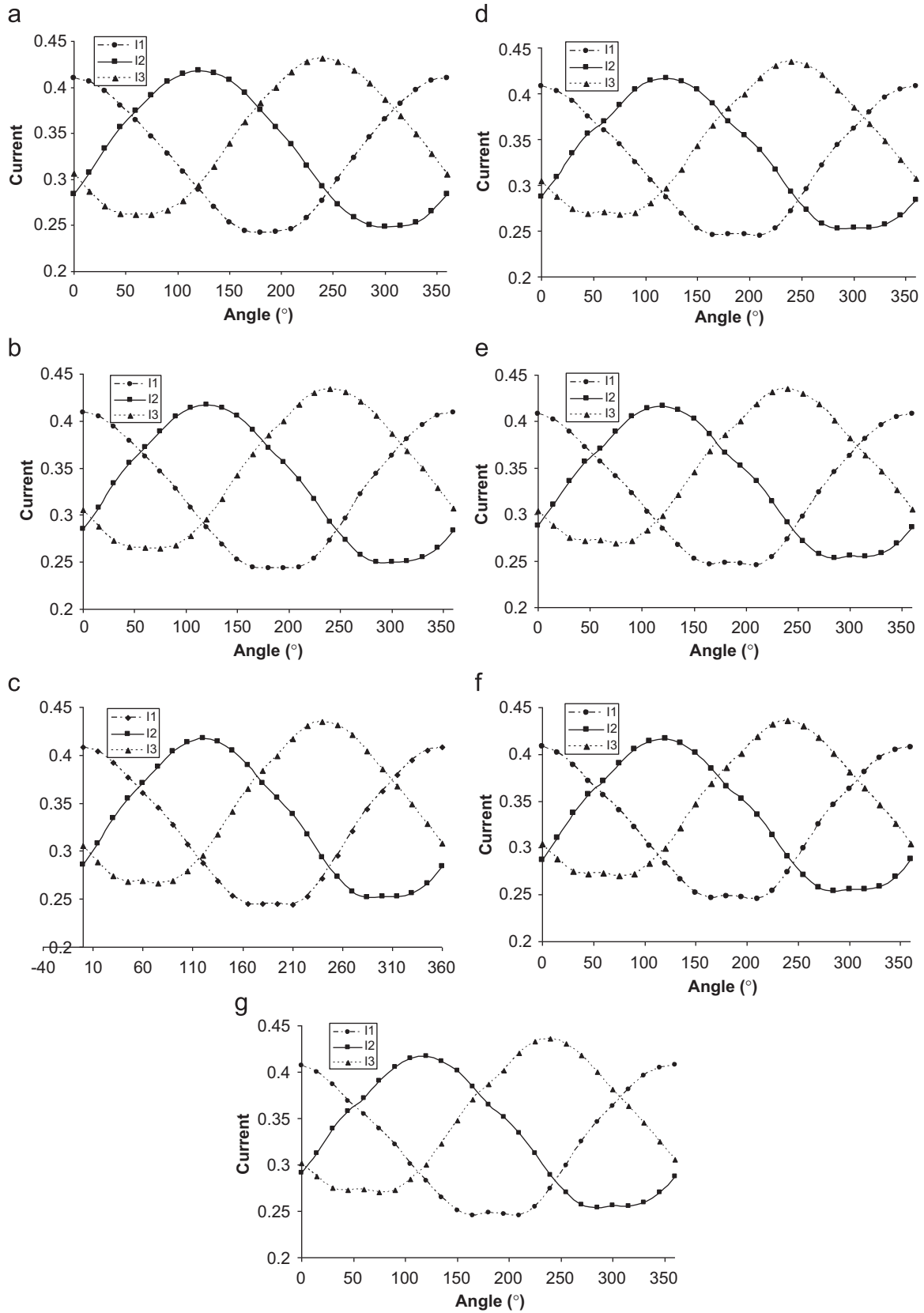


Our present purpose is the application of the inverse method (Rehimy et al., 2006) for a well-controlled flow under the hypothesis of a neglecting isolated gap effect as a first step of the study of three-segment probe frequency response for the test of the robustness of the inverse method.

#### 5. Directional characteristics of the three-segment probe

Sobolik et al. (1998) illustrated that the primary data given by the three independent macroscopic fluxes of the three-segment probes can be converted into information about the kinematics of the flow around the probe, i.e. the bulk velocity and the flow direction, thanks to appropriate calibration. Sampling of directional characteristics of the three-segment probe used was illustrated and some directional angles were chosen to study the robustness of the inverse method to determine the instantaneous wall shear rate. The main purpose of using a three-segment probe is to determine the effect of the flow direction around the probe, in order to test if the inverse method is still pertinent when the direction of the flow around the three-segment probe surface changes.

The directional characteristics for the Newtonian liquid and for flow rates are shown in Fig. 3. In our case, the directional characteristics are slightly different for the different flow rates tested. In fact, for high Reynolds numbers, a “shoulder” appears progressively on the curve of the limiting diffusion normalized current intensity of the first segment of the probe. This is probably due to the three-segment probe geometrical characteristics, to the properties of the fluid or to a weak secondary flow and flow fluctuations, typical for low-viscosity liquids (Wein, 2008). In fact, the insulating gaps deform the directional characteristics, i.e. they cause the apparition of a “shoulder” at  $\theta$  approximately equal to  $180^\circ$ . Indeed, the insulating gaps deform the linear parts of the directional characteristics by causing a “shoulder” effect known also as “beak” effect (Wein, 2008). This “maximum” is probably caused by the inflow of fresh solution along the insulating gap to the back segment of the probe (Wein, 2008). Under medium Péclet number, the “beak” effect is suppressed by lateral diffusion from the gap passage across the long side edges of the segments (Wein, 2008). Simulations made by



**Fig. 3.** Sampling of polarograms of the limiting diffusion normalized current intensities of each segment of the three-segment probe for polarization tension  $U_p$ : (a)  $Pe=0.458 \times 10^{-4}$ ; (b)  $Pe=0.916 \times 10^{-4}$ ; (c)  $Pe=1.83 \times 10^{-4}$ ; (d)  $Pe=3.66 \times 10^{-4}$ ; (e)  $Pe=5.49 \times 10^{-4}$ ; (f)  $Pe=7.32 \times 10^{-4}$ ; (g)  $Pe=15.27 \times 10^{-4}$ .

Wein (2008) allow to conclude that these effects are almost negligible for  $2g/d < 0.1$ . According to the geometrical characteristics of the three-segment probe, this ratio is approximately equal to

1.5 and we consider that these effects are negligible within an accuracy of about 6% between simulation analysis (Wein, 2008) and our experimental case.

## 6. Results and discussions

Measurements were conducted on the PPR using the three-segment ED probe in order to validate the inverse method. For convenience, we consider the possible sources of errors individually and isolate the main cause in each case of study. For example, we concentrate on the directional angle effect or the oscillations frequencies effect on the shear rate and leave any consideration of other influences such as the gap effect or the diffusion effect. This isolation of the different factors is necessary because the general problem coupling all possible sources of error would be extremely difficult to study.

### 6.1. Directional angle effect on wall shear rates of oscillatory torsional flow

The results are obtained for different critical positions, characterized by a directional angle relative to a pointer, fixed on the three-segment probe mantle. The first position corresponds to a directional angle equal to zero. The second position corresponds to a directional angle equal to 120° and the third one is equal to

240°. The Péclet number in all the results presented in this section is equal to  $1.53 \times 10^5$ . Consequently, the diffusion effect can be neglected (Ling, 1963). This allows us to test the robustness of the inverse method for oscillatory flow in the PPR, under the condition of neglecting insulating gap effect.

The preliminary analyses were achieved using the specially designed ED interface EDIK2, which also allowed a simultaneous control of the ED measurements (current intensities, polarization voltage, flow kinematics, i.e. the angular velocity in revolution per minute, i.e. rpm). An algorithm, using Matlab®, was developed for the post-processing, the filtering and the analysis of the wall shear rates and the mass transfer signals issued from the three-segment probe.

Figs. 4a, 5a and 6a present the time-evolution of the mass transfer signals calculated from the sum of the currents delivered by the probe and the inverse method signals respectively for the directional angles  $\theta=0^\circ$ ,  $\theta=120^\circ$  and  $\theta=240^\circ$ , and for the same amplitude of oscillations ( $\beta=60\%$ ). As it can be seen, there is an excellent agreement between the experimental instantaneous mass transfer signal issued from the probe response and the numerical instantaneous mass transfer signals calculated by the

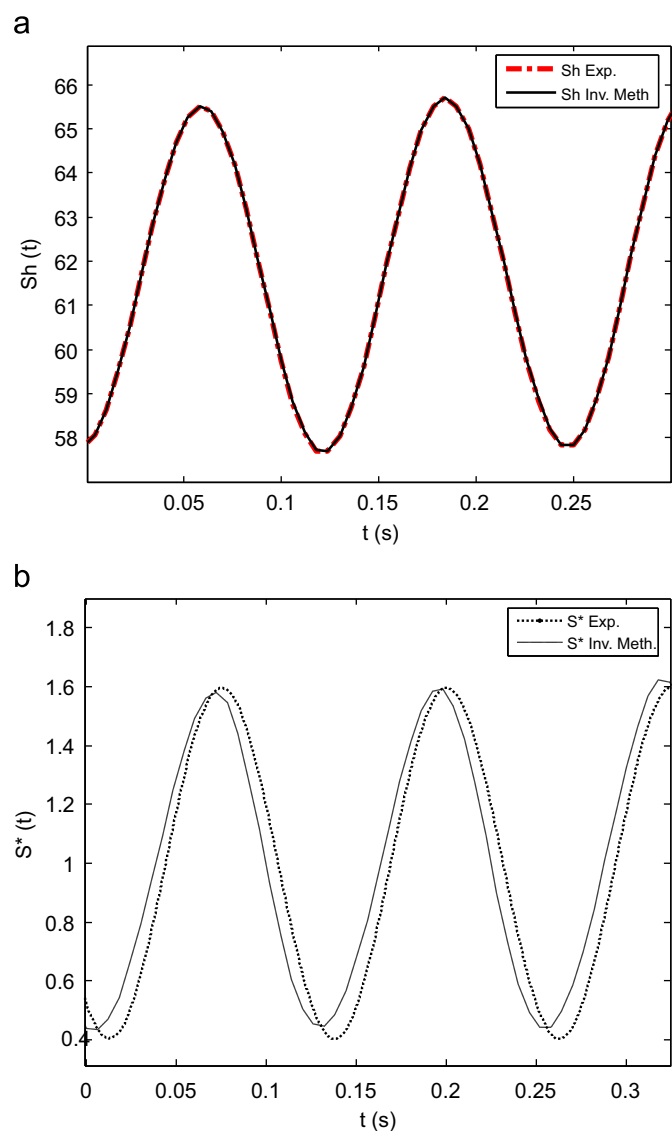


Fig. 4. Time-evolution of the Sherwood number and wall shear rates for  $\theta=0^\circ$ ,  $f^+=0.5846$ ,  $\beta=60\%$ : (a) Sherwood number obtained by the inverse method and compared to the experimental one and (b) wall shear rates obtained by the inverse method compared to the experimental one.

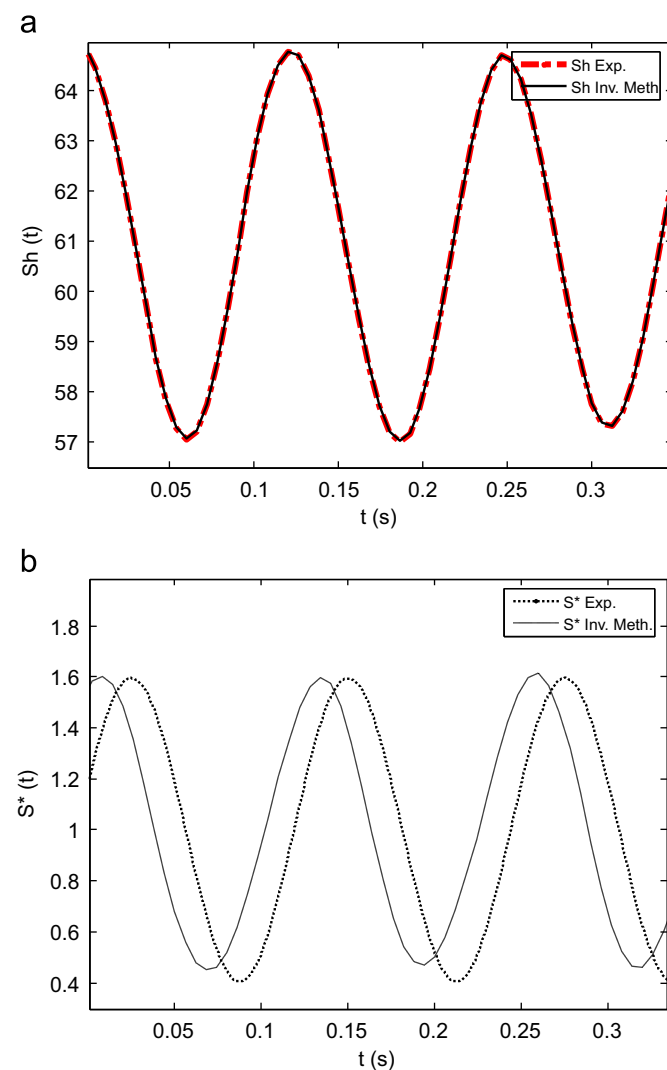
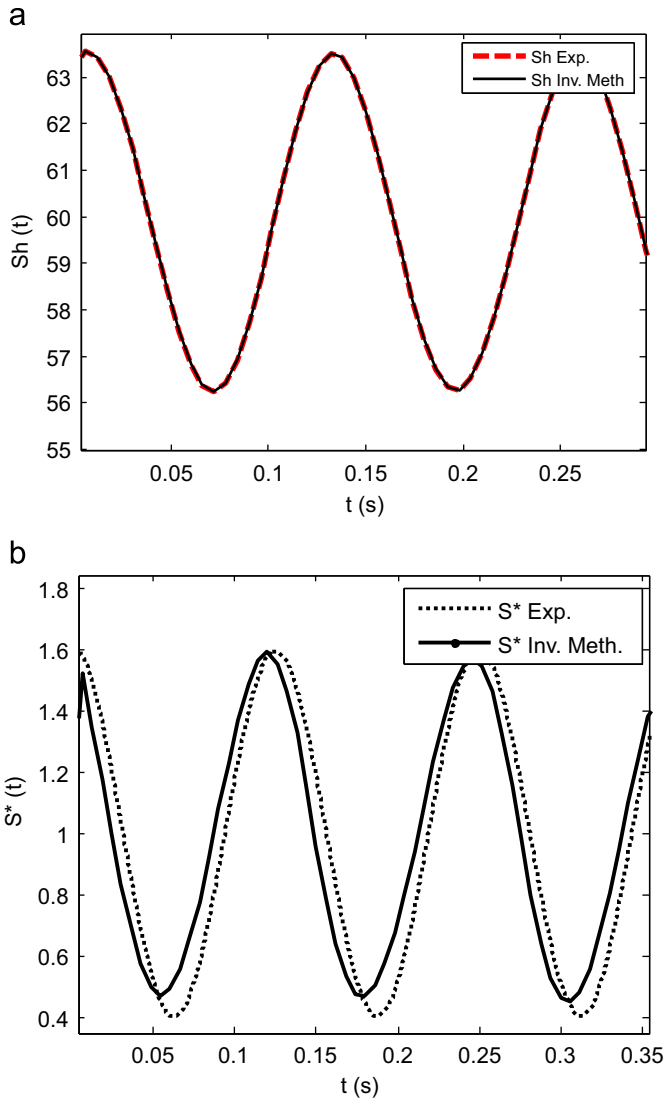


Fig. 5. Time-evolution of Sherwood number and wall shear stress for  $\theta=120^\circ$ ,  $f^+=0.5846$ ,  $\beta=60\%$ : (a) Sherwood number obtained by the inverse method and compared to the experimental one and (b) wall shear stress obtained by the inverse method compared to the experimental one.



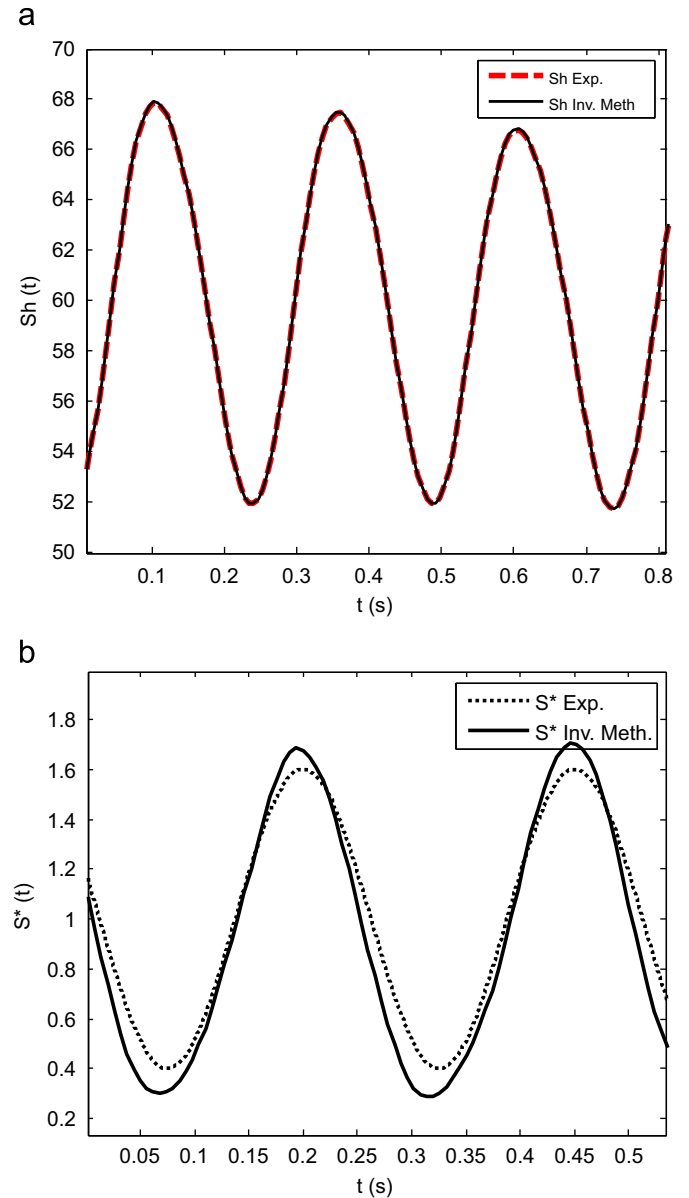
**Fig. 6.** Time-evolution of Sherwood number and wall shear stress for  $\theta=240^\circ$ ,  $f^+=0.5846$ ,  $\beta=60\%$ : (a) Sherwood number obtained by the inverse method and compared to the experimental one and (b) wall shear stress obtained by the inverse method compared to the experimental one.

inverse method with respect of both amplitude ratio and phase lag for the different directional angles.

Figs. 4b, 5b and 6b show the time-evolution of the dimensionless wall shear rate on the PPR upper disk for a Péclet number  $Pe=1.53 \times 10^5$ , respectively, for the directional angles ( $\theta=0^\circ$ ,  $\theta=120^\circ$  and  $\theta=240^\circ$ ). From these figures, we can deduce the following remarks. Firstly, they demonstrate that the dimensionless wall shear rate obtained numerically by the inverse method follows the experimental one in a satisfactory way for the directional angles  $\theta=0^\circ$  and  $\theta=240^\circ$ . Secondly, they prove that for a directional angle  $\theta=120^\circ$ , the inverse method is slightly shifted but the amplitude is correctly predicted. This can be due to the consideration that the instantaneous time-dependent shear rates follow the quasi-steady approximation which is correct especially for low oscillatory flows.

### 6.2. Frequency oscillation effect on wall shear rate of oscillatory torsional flow

Figs. 7a and 4a present the time-evolution of the mass transfer signals calculated from the experimental ED results and the



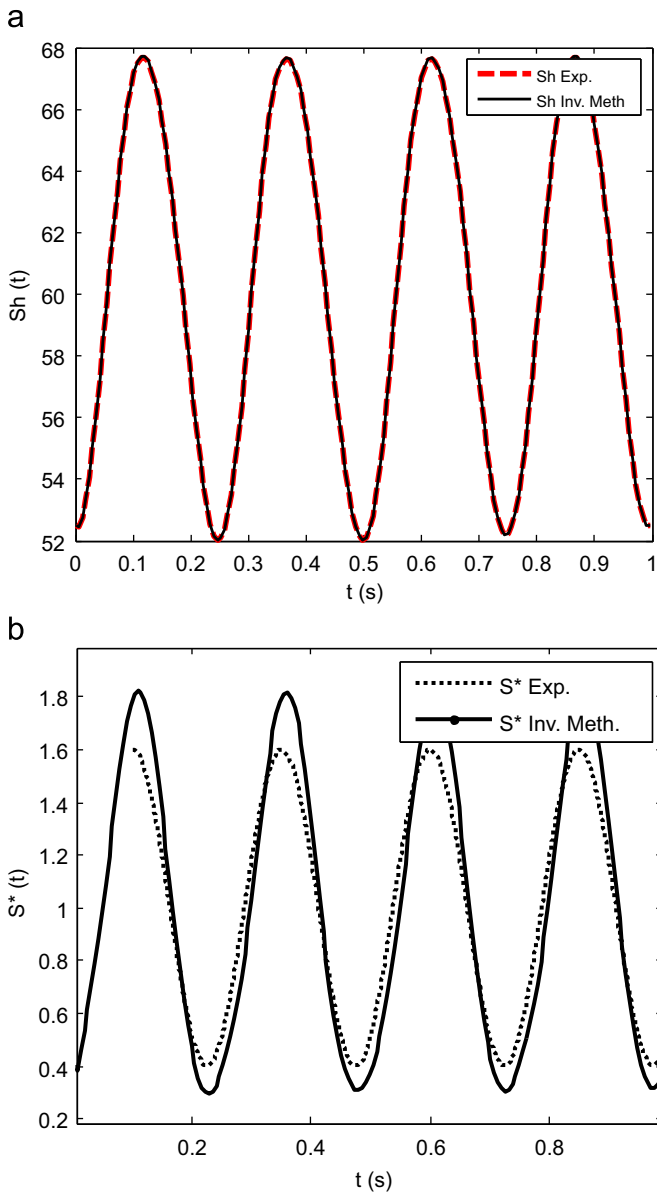
**Fig. 7.** Time-evolution of Sherwood number and wall shear stress for  $\theta=0^\circ$ ,  $f^+=0.2923$ ,  $\beta=60\%$ : (a) Sherwood number obtained by the inverse method and compared to the experimental one and (b) Wall shear stress obtained by the inverse method compared to the experimental one.

inverse method signals respectively for  $f^+=0.5846$  and  $f^+=0.2923$  for a directional angle  $\theta=0^\circ$ . As we can see, the instantaneous mass transfer calculated numerically is equal to the instantaneous mass transfer calculated from the frequencies responses of the probe.

Figs. 7b and 4b illustrate the time-evolution of the wall shear rate signals determined numerically and compared to the experimental signals, respectively, for  $f^+=0.2923$  and  $f^+=0.5846$  for a directional angle  $\theta=0^\circ$ . They clearly show that the inverse method gives a good agreement. For the case of  $\theta=0^\circ$ ,  $f^+=0.2923$ ,  $\beta=60\%$ , the wall shear rate determined by the inverse method follows the experimental one in a satisfactory way for both amplitude and phase of the oscillations (Fig. 7b).

Fig. 8a and b shows, respectively, the experimental and the numerical time-evolution of the mass transfer signals and the time-evolutions of the dimensionless wall shear rate for  $f^+=0.2923$  and for a directional angle  $\theta=120^\circ$ . By comparing the numerical mass transfer time-evolution and the numerical wall shear rate for the studied case of  $\theta=120^\circ$ ,  $f^+=0.2923$ ,  $\beta=60\%$  to those of  $f^+=0.5846$

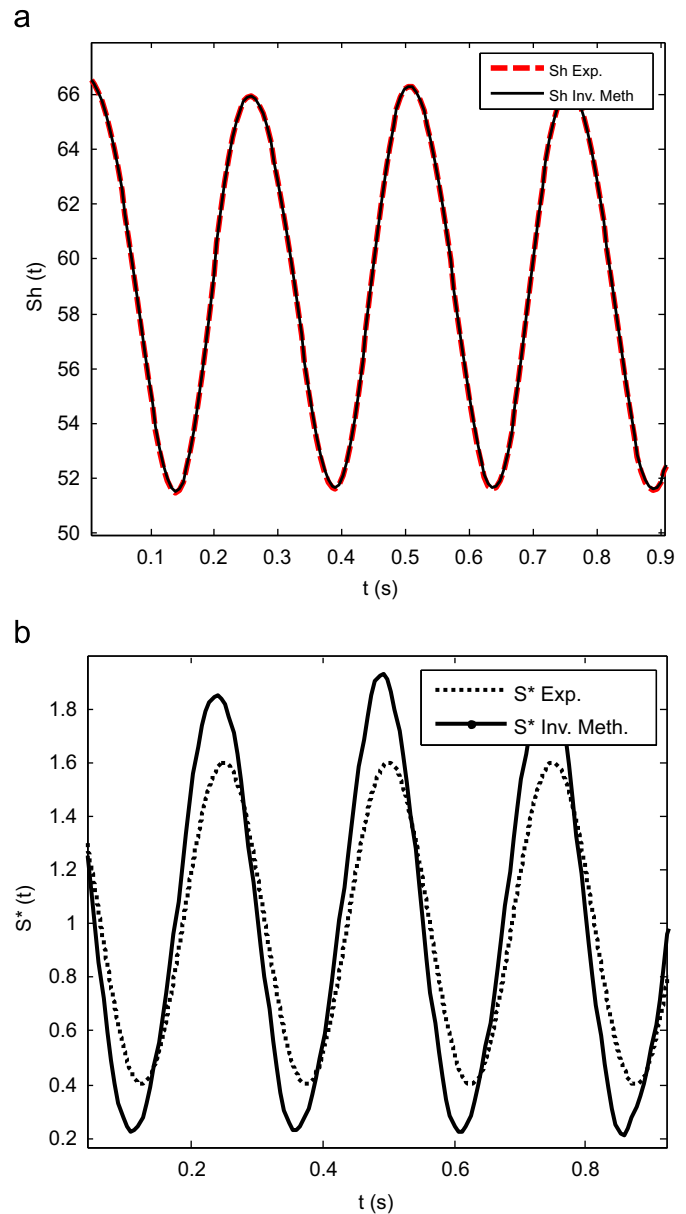




**Fig. 8.** Time-evolution of Sherwood number and wall shear stress for  $\theta=120^\circ$ ,  $f^+=0.2923$ ,  $\beta=60\%$ . (a) Sherwood number obtained by the inverse method and compared to the experimental one and (b) Wall shear stress obtained by the inverse method compared to the experimental one.

and the same other parameters (Fig. 5a and b), we can deduce the following three remarks: firstly, the numerical instantaneous mass transfers in both cases of study are identical to the experimental ones; secondly, for  $f^+=0.5846$ , the amplitude of the fluctuations is rather well predicted, but a small phase lag between the numerical wall shear rate and the experimental one is shown; thirdly, for a frequency of oscillations  $f^+=0.2923$  and a directional angle  $\theta=120^\circ$ , the numerical wall shear rate oscillations amplitude is higher than the real amplitude imposed in the experiment. This may be due to the gap effect, which is re-encountered for this directional angle and/or the three-dimensional effect on mass transfer phenomena, which are not taken into account in the numerical study.

The experimental time-evolution of the Sherwood number results from the mass transfer delivered by the ED probe is illustrated for a directional angle equal to  $\theta=240^\circ$  in Fig. 9a. Also included in the figure is the numerical time-evolution of the Sherwood numbers obtained from the inverse method. We proved that there is an excellent agreement between the numerical mass



**Fig. 9.** Time-evolution of Sherwood number and wall shear stress for  $\theta=240^\circ$ ,  $f^+=0.2923$ ,  $\beta=60\%$ . (a) Sherwood number obtained by the inverse method and compared to the experimental one and (b) Wall shear stress obtained by the inverse method compared to the experimental one.

transfer and the experimental one with respect of both amplitude ratio and phase lag.

The experimental and the numerical time-evolutions of the dimensionless wall shear rate on the upper disk of the PPR are shown in Fig. 9b for the directional angles  $\theta=240^\circ$ , a neglecting diffusion effect (i.e. Péclet number  $Pe=1.53 \times 10^5$ ). For instance, the comparison of Fig. 7b (i.e.  $\theta=0^\circ$ ) with Fig. 9b (i.e.  $\theta=240^\circ$ ) demonstrates that the phase is well predicted by the inverse method in both cases. The little amplitude difference detected on the case of directional angle  $\theta=240^\circ$  disappears while the directional angle decreases to  $\theta=0^\circ$  (Fig. 7b). For the same conditions of study, and when the oscillations frequencies increase twice ( $f^+=0.5846$ ), the wall shear rate determined numerically from the inverse method is corrected, i.e. both amplitude and the phase are suitably predicted (Fig. 6b).

In this section, we compare the instantaneous wall shear rate obtained numerically by the inverse method to a linear approach

generally used in polarography for the determination of the wall shear rate, i.e. the Leveque solution (Leveque, 1928). Fig. 10 shows the time-evolution of the dimensionless wall shear rate obtained numerically by the inverse method compared to the Leveque solution (Leveque, 1928) for  $f^+ = 0.5846$  and for a directional angle  $\theta = 240^\circ$ ,  $\beta = 60\%$ . As we can see, contrary to the inverse method, the linear approach cannot allow the correct determination of the wall shear rate.

Fig. 11 illustrates the numerical time-evolution of the dimensionless wall shear rate obtained by the inverse method compared to the Leveque solution (Leveque, 1928) for  $f^+ = 0.2923$  and for a directional angle  $\theta = 120^\circ$ . As we can see, the linear approach is shifted compared to the inverse method results that are synchronized with the experimental wall shear rate (Fig. 8b).

The frequencies  $f^+ = 0.2923$  and  $f^+ = 0.5846$  are on the intermediate regime (Ambari et al., 1986). The results demonstrate that the linear approach is slightly shifted and that its amplitude is attenuated when the frequency  $f^+$  increases, i.e. the linear approach deviation increase when  $f^+$  approximates  $f^+ = 2$ , which

corresponds to the lower limit of the high frequency regime according to Ambari et al. (1986)'s work.

## 7. Conclusion

The three-segment probe was placed on the parallel plate rheometer (PPR) in order to determine the instantaneous mass transfer using the polarography technique. The three-segment probe frequency response to oscillating torsional flows variations was studied. This allowed the test of the inverse method, based on the inversion of the convection diffusion equation, to rightly determine the wall shear rate for different directions of the flow around the probe. The directional characteristics of the three-segment probe used were highlighted. The dimensionless mass transfer determined numerically and the experimental one determined from the frequencies responses of the probe are equal for different directional angles and frequencies, under the condition of neglected isolating gap effect. We proved that the instantaneous wall shear rate signals calculated by the inverse method follow the experimental one for different directional angles in a satisfactory way. We demonstrated that the inverse method gives good results comparing to the linear approach, which is not valid when the frequencies increase to attend the high frequency regime. The insulating gap effect should be taken into account for more realistic study of the robustness of the inverse method to well determine the wall shear rate.

## Nomenclature

$A$	Surface of the probe ( $m^2$ )
$C$	Molar concentration ( $mol/m^3$ )
$d$	Diameter of the probe (m)
$D$	Coefficient of diffusion of a depolarizer ( $m^2 s^{-1}$ )
DL	Diffusion layer
ED	Electro-diffusion
$f$	Frequency of oscillations (Hz)
$g$	Gap thickness between the front and the back segments (m)
$h$	Length of the gap between the rotating disk and the fixed one (m)
$i$	Current (A)
$l$	Width of the probe (m)
$P$	Perimeter of the probe (m)
PC	Personal computer
$Pe = S_0 l^2 / D$	Péclet number
$R$	Radial distance (m)
$Re = \Omega h R / \nu$	Dimensionless number
$S_0$	Nominal wall shear rates ( $s^{-1}$ )
$S$	Dimensionless wall shear rates
$Sc = \nu / D$	Schmidt number
$Sh = Pe^{1/3} \int (dc^*/dy^*) \langle Y^* = 0 \rangle dx^*$	Sherwood number
PPR	Parallel Plate Rheometer
$t$	Time (s)
$u, v$	Velocity components ( $m s^{-1}$ )
$V$	Velocity ( $m s^{-1}$ )
$x, y$	Coordinates (m)

## Greek symbols

$\beta$	Relative amplitude of superposed harmonic fluctuations (%)
$\varepsilon$	Directional angle relative to a pointer, fixed on the three-segment probe mantle ( $^\circ$ )
$\theta$	Constant used in the inverse method

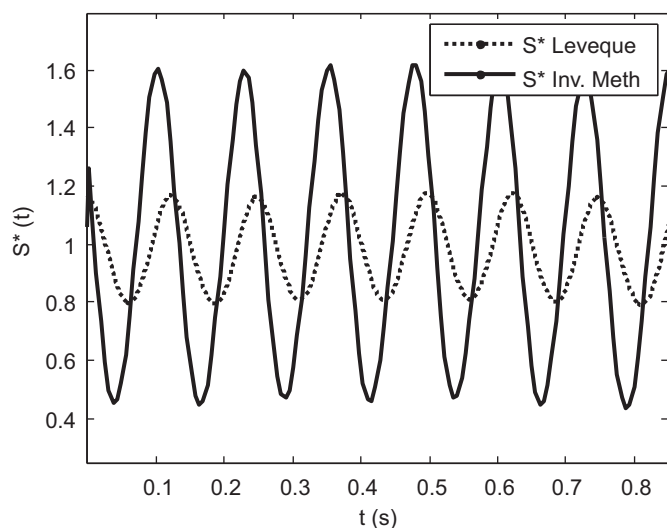


Fig. 10. Time-evolution of wall shear stress obtained by the inverse method compared to the Leveque solution for  $\theta = 240^\circ$ ,  $f^+ = 0.5846$ ,  $\beta = 60\%$ .

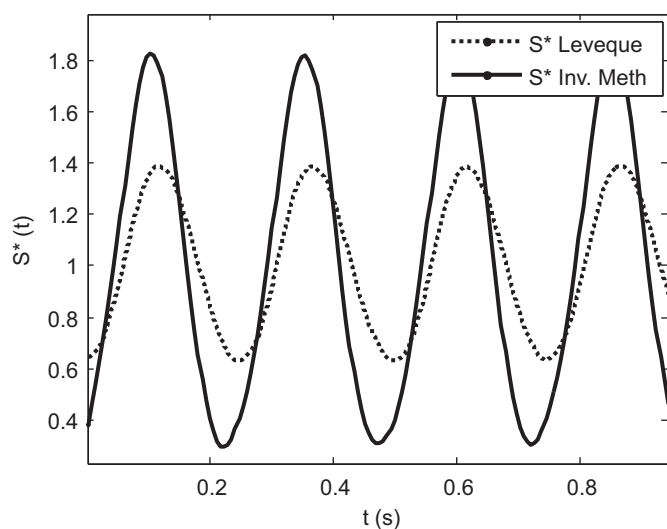


Fig. 11. Time-evolution of wall shear stress obtained by the inverse method compared to the Leveque solution for  $\theta = 120^\circ$ ,  $f^+ = 0.2923$ ,  $\beta = 60\%$ .

$\Omega = 2\pi\omega/60$	Angular velocity of the rotating plate ( $\text{rad s}^{-1}$ )
$\omega$	Angular velocity of the rotating plate on revolution per minute (rpm)
$\delta_c$	Kinematic viscosity ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$\nu$	Length of the diffusion sub-layer (m)

#### Superscripts

*	Dimensionless
–	Temporal average
0	Initial

#### Subscripts

<i>exp</i>	Experimental
<i>num</i>	Numerical
<i>grad</i>	Gradient

#### Acknowledgments

This work was supported by the “Agence Nationale de la Recherche (ANR), France”, by grant no. ANR-08-BLAN-0184-02, and the Academy of Sciences of the Czech Republic (ASCR), Institute of Chemical Process Fundamentals (ICPF). These supports are gratefully acknowledged. We are thankful to Prof. Ing. Ondřej Wein and Ing. Valentin Tovcigrecko for their help to a better understanding of the specially designed ED interface EDIK2 and to Prof. Vaclav Sobolik, for manufacturing the three-segment probe.

#### References

- Aloui, F., 1994. Étude des écoulements monophasiques et diphasiques dans les élargissements brusques axisymétrique et bidimensionnel, PhD. Thesis, ENSEM, INPL, Nancy.
- Aloui, F., Souhar, M., 1994. Étude de la chute de pression singulière dans les élargissements brusques en écoulement monophasique turbulent. *Journal of Applied Mathematics and Physics (ZAMP)* 45, 371–386.
- Aloui, F., Doublié, L., Legrand, J., Souhar, M., 1999. Bubbly Flow in an axisymmetric sudden expansion: pressure drop, void fraction, wall shear stress, bubble velocities and sizes. *Experimental Thermal and Fluid Science* 19, 118–130.
- Ambari, A., Deslouis, C., Tribollet, B., 1986. Frequency response of mass transfer rate in a modulated flow at electrochemical probes. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 29, 35–45.
- Barbeau, F., Sobolik, V., Martemianov, S., Gbahoue, L., 1998. Caractéristique directionnelle calculée et mesurée d'une sonde électrochimique. *Comptes Rendus Mécanique* 330, 433–436.
- Beck, J.V., Blackwell, B., St-Clair, C.R., 1985. *Inverse Heat Conduction*. Wiley, New York.
- Dumaine, J.Y., 1981. Etude numérique de la réponse en fréquence des sondes électrochimiques. *Letters in Heat and Mass Transfer* 8, 293–302.
- Deslouis, C., Huet, F., Gil, O., Tribollet, B., 1993. Spectral analysis of wall turbulence with a bicircular electrochemical probe. *Experiments in Fluids* 16, 97–104.
- Ellenberger, J., Fortuin, J.M.H., 1985. A criterion for purely tangential laminar flow in the cone-and-plate calibrator and the parallel-plate calibrator. *Chemical Engineering Science* 40 (1), 111–116.
- Fortuna, G., Hanratty, T.J., 1971. Frequency response of the boundary layer on the wall transfer probes. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 14, 1499–1507.
- Funfschilling, P., 2001. Investigation par un écoulement de Couette de la réponse fréquentielle des sondes électrochimiques et de la floculation de particules en suspensions, PhD. Thesis, INPL, Nancy, France.
- Gradeck, M., Lebouché, M., 1998. Wall Shear measurements inside corrugated channels using the electrochemical technique. *Experiments in Fluids* 24, 17–26.
- Geshev, P.I., Safarove, H.S., 2001. Calculation of current–voltage curves and angular and transition characteristics of a round electrochemical sensor of viscous friction. *Russian Journal of Electrochemistry* 37 (1), 53–56.
- Hanratty, T.J., Campbell, J.A., 1983. Measurement of wall shear stress. In: Goldstein, R.J. (Ed.), *Fluid Mechanics Measurements*. Hemisphere Publishing, Washington.
- Jones, T.E.R., Davies, J.M., Thomas, A., 1987. Fluid inertia effects on a controlled stress rheometer in its oscillatory mode. *Reologica Acta* 26 (1), 14–19. doi:10.1007/BF01332679.
- Lebouché, M., 1968. Contribution à l'étude des mouvements turbulents des liquides par la méthode polarographique, Thèse de Doctorat en Sciences physiques, Université de Nancy, France.
- Leveque, M.A., 1928. Les lois de transmission de la chaleur par convection. *Annales des Mines* 13, 381–412.
- Ling, S.C., 1963. Heat transfer from a small spanwise on an insulated boundary. *Journal of Heat Transfer, Transactions of ASME* 85C, 230–236.
- Mittchell, J.E., Hanratty, T.J., 1966. A study of turbulence at a wall using an electrochemical wall shear stress meter. *Journal of Fluid Mechanics* 26, 199–221.
- Mao, Z., Hanratty, T.J., 1992. Measurement of wall shear rate in large amplitude unsteady flows. *Experiments in Fluids* 12, 342–350.
- Py, B., Gosse, J., 1969. Sur la réalisation d'une sonde polarographique sensible à la vitesse et à la direction de l'écoulement. *Comptes Rendus Academy Science Paris* 269, A401–405.
- Py, B., 1973. Etude tridimensionnelle de la sous-couche visqueuse dans une veine rectangulaire par des mesures de transfert de matière en paroi. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 16, 129–144.
- Patankar, S.V., 1980. *Numerical Heat Transfer Fluid Flow*. Hemisphere/Mc Graw-Hill, New York.
- Rehimi, F., Aloui, F., Ben Nasrallah, S., Doublié, L., Legrand, J., 2006. Inverse method for electrochemical diagnostics of flows. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49, 1242–1254.
- Reiss, L., Hanratty, T., 1963. An experimental study of the unsteady nature of the viscous sublayer. *A.I.Ch.E* 9 (2), 154.
- Selman, J.R., Tobias, Ch.W., 1978. Mass-transfer measurements by the limiting-current technique. In: Drew, T.B., Cokelet, G.R., Hoopes Jr., J.V., Vermeulen, T. (Eds.), *Advances in Chemical Engineering*, 10. Acad. Press, N.Y., pp. 211–318.
- Sobolik, V., Wein, O., 1990. Three-segment electrodiffusion probes for measuring velocity fields close to a wall. *Experiments in Fluids* 9, 43–48.
- Sobolik, V., Wein, O., Cermak, J., 1987. Simultaneous measurement of film thickness and wall shear stress in wavy flow of non-Newtonian liquids. *Collection Czechoslovak Chemical Communications* 52, 913–928.
- Sobolik, V., Mitschka, P., Menzel, T., 1986. Method of Manufacture of Segmented Probe with Circular Cross-Section, Czechoslovak Pat. AO 262 823.
- Souhar, M., 1997. Notes de cours Aerothermique, ENSEM—INPL, Nancy, France.
- Sobolik, V., Pauli, J., Onken, U., 1998. Three-segment electrodiffusion probe for velocity measurements. *Experiments in Fluids* 11 (2–3), 186–190.
- Wein, O., Sobolik, V., Kiefmann, J., 2008. EDWork II. The EDIK Device, Research Report ICPF No. 2008/5.
- Wein, O., 2008. Theory of Electrodiffusion Friction Probes in Microdisperse Liquids 8: Effect of Apparent Wall Slip and Insulating Gaps on the Directional Characteristics, Research Report No.7/2008.
- Xu, J., Costeux, S., Dealy, J., De Decker, M., 2007. Use of a sliding rheometer to measure the first normal stress difference at high shear rates. *Rheologica Acta* 46 (6), 815–824.
- Zhuoxiong, M., Thomas, J., Hanratty, J., 1991. Analysis of wall shear stress probes in large amplitude unsteady flows. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 34 (1), 281–290.





## Experimental validation and critical analysis of inverse method in mass transfer using electrochemical sensor

Emna Berrich<sup>a</sup>, Fethi Aloui<sup>a,b,\*</sup>, Jack Legrand<sup>c</sup>

<sup>a</sup> LUNAM Université, Université de Nantes, CNRS, GEPEA, UMR 6144, École des Mines de Nantes, 4 rue Alfred KASTLER, BP20722 44307 Nantes Cedex 03, France

<sup>b</sup> Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, TEMPO, EA4542, Le Mont Houy, 59313 Valenciennes Cedex 09, France

<sup>c</sup> LUNAM Université, Université de Nantes, CNRS, GEPEA, UMR 6144, CRTT, BP 406 44602 Saint-Nazaire Cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 August 2011

Received in revised form 16 June 2012

Accepted 1 July 2012

Available online 10 July 2012

#### Keywords:

Wall shear rate

Electrochemical method

Parallel-plate rheometer

Inverse method

Mass transfer

### ABSTRACT

Rehimi et al. [1] numerically studied the frequency response of an electrochemical probe. They applied an inverse sequential algorithm of the convection diffusion equation to simulated periodic mass transfer signals in order to determine the wall shear rate. This paper presents an experimental validation of the inverse method in mass transfer and a critical analysis of its advantages and limits of application. An electrochemical sensor (probe) was used to determine the mass transfer from the current delivered by the probe. The mass transfer is related to the wall shear rate via the convection diffusion equation. The database, obtained by electrochemical method also known as “Electro-Diffusion Method”, was exploited to validate the inverse method experimentally. The inverse method was checked over a specific range of Péclet numbers varied from  $4.58 \times 10^3$  to  $1.06 \times 10^5$  with a well-controlled shear flow with known wall shear rate. An optimized computational algorithm using Matlab<sup>®</sup> was developed for the post-processing, the filtering of the electrochemical results and for programming available models, mostly used in polarography for the determination of the wall shear rate (Lévêque [2]; Sobolik et al. [3]; Deslouis et al. [4]). The comparison of these methods with the inverse method and the experimental wall shear rate allows a critical analysis of the restrictions of the different approaches. We demonstrated experimentally, that the difference between the real wall shear rate and the quasi-steady one of Lévêque [2], can reach 9% for dimensionless frequencies  $f^* = \frac{fL}{D} \leq 205$  and oscillation amplitudes  $\beta \geq 0.3$ . For low frequencies ( $f^* \leq 205$ ), Sobolik et al. [3] solution and Deslouis et al. [4] transfer function are in agreement with the experimental wall shear rate. The inverse method is validated for high frequencies of oscillations, for which the linear approaches lead to amplitude attenuation and phase shift of wall shear stress fluctuations with respect to the experimental one.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

The electrochemical method is one of the few non-intrusive techniques used for the measurement of the local wall shear rate, which is a very important parameter for flow characteristics in many experimental devices. The method is based on the determination of the limiting diffusion current delivered by a small probe placed on an inert wall in contact with the liquid flow. By solving the convection–diffusion equation in steady regime and without the axial diffusion term, a solution, the “Lévêque solution” [2], relating the limiting diffusion current and the wall shear rate was proposed for high Péclet numbers and by neglecting the axial diffusion. Sobolik et al. [3] have introduced another technique

based on the correction of the wall shear rate obtained by the Lévêque [2] solution by adding a term deduced from the transitory response:

$$S_{Sob}(t) = S_q(t) + \frac{2}{3}\theta(t)\left(\frac{\partial S_q(t)}{\partial t}\right) \quad (1)$$

where

$$S_q = S_{Lev} = \frac{D}{l^2} \left(\frac{Sh(t)}{0.807}\right)^3 \quad (2)$$

and

$$\theta(t) = 0.486 \frac{D}{l^2} S_q(t)^{-\frac{2}{3}} \quad (3)$$

This method correctly predicts the wall shear rate at high average Péclet numbers when the sampling rate is sufficient.

The most common approaches related to the wall shear stress probes are focused on the research of transfer functions between

\* Corresponding author at: Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, TEMPO, EA4542, DF2T, Le Mont Houy, 59313 Valenciennes Cedex 09, France. Tel.: +33 3 27 51 19 62; fax: +33 3 27 51 19 61.

E-mail address: [Fethi.aloui@univ-valenciennes.fr](mailto:Fethi.aloui@univ-valenciennes.fr) (F. Aloui).

## Nomenclature

$A$	active area of the probe ( $\text{m}^2$ )
$c$	molar concentration of the active ion ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$c_0$	bulk concentration ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
$C$	dimensionless concentration of the active ion ( $C = \frac{c}{c_0}$ )
$D$	coefficient of diffusion ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$f$	frequency of the superposed harmonic oscillations (Hz)
$f^*$	dimensionless frequency, $f^* = \frac{fD}{U}$
$f^+$	dimensionless frequency, $f^+ = f^* \text{Pe}^{-\frac{2}{3}} = f \left( \frac{r}{S^2 D} \right)^{\frac{1}{3}}$
$F$	Faraday number ( $\text{C mol}^{-1}$ )
$h$	thickness of the gap between the rotating disk and the upper fixed one (m)
$H$	transfer function
$I$	limiting diffusion current delivered by the ED probe (A)
$K = I/(nF c_0 A)$	mass transfer coefficient ( $\text{m s}^{-1}$ )
$l$	length of the probe (m)
$n$	stoichiometric number
$\text{Pe} = S l^2 / D$	Péclet number (dimensionless)
$r$	radial distance (mm)
$R = 2\pi f h^2 / \nu$	oscillatory Reynolds number (dimensionless)
$\text{Re}^* = \Omega h^2 / \nu$	Reynolds number (dimensionless)
$S$	wall shear rate ( $\text{s}^{-1}$ )
$\bar{S}$	mean wall shear rate ( $\text{s}^{-1}$ )
$S_0$	base shear rate ( $\text{s}^{-1}$ )
$\text{Sh} = lK/D$	Sherwood number (dimensionless)
$t$	time (s)
$t^* = t(\omega/2II)$	dimensionless time
$U$	velocity ( $\text{m s}^{-1}$ )
$U_p$	polarization voltage (V)
$x, y$	coordinates (m)

## Greek symbols

$\beta$	relative amplitude of superposed harmonic oscillations
$\varepsilon$	constant
$\eta$	dynamic viscosity of the fluid (Pa s)
$\nu$	kinematic viscosity ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$\omega$	normalized complex amplitude
$\Omega$	rotation speed of the disk ( $\text{rad s}^{-1}$ )
$\sigma$	dimensionless frequency defined in Deslouis et al. [4]
$\Delta$	laplace operator (dimensionless)

## Superscripts and subscripts

–	time average
*	dimensionless form
$\leftrightarrow$	complex function or parameter
<i>circ</i>	circular
<i>exp</i>	experimental
<i>grad</i>	gradient
<i>Lev</i>	Lévêque
<i>num</i>	numerical
<i>q</i>	quasi-steady state
<i>rect</i>	rectangular
<i>Sob</i>	Sobolik et al. method

## Shorthands

ED	electro-diffusion
PC	personal computer
PPDs	parallel plate disks

wall shear stress and limiting diffusion current (Deslouis et al. [4]). The axial diffusion mass transfer was neglected and the approach was based on a linearization of the problem by assuming that the wall shear rate fluctuations remained small in comparison with the average value. The transfer function of Deslouis et al. [4] is proposed for rectangular and circular probes. For a rectangular probe, it can be written as:

– If the dimensionless frequency  $\sigma_{\text{rect}} = 2\pi f \left( \frac{r}{D S^2} \right)^{\frac{1}{3}} \leq 6$ :

$$\begin{cases} \left| \frac{H(\sigma_{\text{rect}})}{H(0)} \right| = (1 + 0,056\sigma_{\text{rect}}^2 + 0,00126\sigma_{\text{rect}}^4)^{-\frac{1}{2}} \\ \arg(H(\sigma_{\text{rect}})) = -\arctan(0,276\sigma_{\text{rect}}(1 + 0,02\sigma_{\text{rect}}^2 - 0,00026\sigma_{\text{rect}}^4)) \end{cases} \quad (4)$$

– If  $\sigma_{\text{rect}} = 2\pi f \left( \frac{r}{D S^2} \right)^{\frac{1}{3}} \geq 6$ :

$$\begin{cases} \left| \frac{H(\sigma_{\text{rect}})}{H(0)} \right| = \frac{\sqrt{55,2049 + (5,64 - 7,49\sigma_{\text{rect}}^{\frac{1}{2}})^2}}{2\sigma_{\text{rect}}^{\frac{2}{3}}} \\ \arg(H(\sigma_{\text{rect}})) = -\arctan\left(\frac{7,43\sigma_{\text{rect}}^{\frac{1}{2}} - 3,99\sqrt{2}}{3,99\sqrt{2}}\right) \end{cases} \quad (5)$$

For a circular probe of diameter  $d_s$ , the transfer function of Deslouis et al. [4] can be written:

– If  $\sigma_{\text{circ}} = 2\pi f \left( \frac{d_s^2}{D S^2} \right)^{\frac{1}{3}} \leq 6$ :

$$\begin{cases} \left| \frac{H(\sigma_{\text{circ}})}{H(0)} \right| = (1 + 0,049\sigma_{\text{circ}}^2 + 0,0006\sigma_{\text{circ}}^4)^{-\frac{1}{2}} \\ \arg(H(\sigma_{\text{circ}})) = -\arctan(0,246\sigma_{\text{circ}}(1 + 0,0124\sigma_{\text{circ}}^2 - 0,00015\sigma_{\text{circ}}^4)) \end{cases} \quad (6)$$

– If  $\sigma_{\text{circ}} = 2\pi f \left( \frac{d_s^2}{D S^2} \right)^{\frac{1}{3}} \geq 6$ :

$$\begin{cases} \left| \frac{H(\sigma_{\text{circ}})}{H(0)} \right| = \frac{\sqrt{56,18 + (7,495 - 8,832\sigma_{\text{circ}}^{\frac{1}{2}})^2}}{2\sigma_{\text{circ}}^{\frac{2}{3}}} \\ \arg(H(\sigma_{\text{circ}})) = -\arctan\left(\frac{7,495 - 8,832\sqrt{\sigma_{\text{circ}}}}{7,495}\right) \end{cases} \quad (7)$$

Deslouis et al. [4] used a rotating disk for which a periodic flow was imposed. They placed simple circular probe of a 0.03 cm diameter at 1.1 cm from the disk axis to validate the transfer function experimentally. The approach is no longer valid for high frequencies.

When the fluctuations are important, the linear approach cannot be applied. For low Péclet numbers and for high flow fluctuations, the wall shear stress has to be determined by solving the inverse problem by using the inverse “technique”. The inverse method was the subject of few studies to solve mass transfer problems. Rehim et al. [1] applied the inverse method using simulated data to determine wall shear rate. They tested the sequential estimation for a known wall shear rate of the form:

$$S^*(t) = 1 + \beta \cos(2\pi f t^* + \varphi) \quad (8)$$

The time evolution of the Sherwood number was determined for different values of  $\beta$  by solving the direct problem. They simulated the mass transfer for a fixed wall shear rate given by Eq. (8) for high Péclet number ( $\text{Pe} = 10^4$ ) which allows to consider negligible axial diffusion. No previous work was done to validate the inverse method experimentally for different ranges of frequencies and amplitudes of flow oscillations and different Péclet numbers. For highly fluctuating oscillatory flows, the quasi-steady solution of Lévêque [2] is no longer applicable [1]. We validated the inverse method experimentally to determine the wall shear rate in controlled fluctuating flows using a circular probe for different ranges of frequencies and amplitudes of flow oscillations and different

Péclet numbers. We illustrated the advantages and the limits of use of the inverse method, the L ev eque solution [2], the Sobolik solution [3] and the transfer function of Deslouis et al. [4] for a large range of Péclet numbers varied from  $4.58 \times 10^3$  to  $1.06 \times 10^5$ , for oscillation dimensionless frequency  $f^*$  range from 206 to 1646 and to  $f^*$  [5] from 0.74 to 1.28 (maximum ability of the device). The oscillation amplitude range was between 30% and 70%. This setup was used to study the flow directional aspect near a wall by setting a three-segment probe frequency response and exploiting its directional characteristics. The shear rate time-evolution was determined from the mass transfer when the flow direction changes [6].

The electrochemical method was used for the determination of the wall shear rate. It needs the use of electrochemical sensors, i.e. probes mounted flush to the wall where the shear rate needs to be determined. The Parallel Plate Disks (PPDs) was used to construct the experimental electrochemical data base needed for checking the inverse method [1]. With given primary data, we checked the robustness of the inverse method experimentally to properly determine the “true” wall shear rate. The comparison of the inverse method, the L ev eque [2] solution, the Sobolik et al. [3] solution and the transfer function of Deslouis et al. [4] allows the determination and the analysis of the advantages and limits of application of each approach.

## 2. Experimental apparatus and electrochemical technique

Parallel Plate Disks (PPDs) were often used for various possible applications on the basis of the control of the fluctuating flow properties conditions. They are generally used to measure the viscosity of fluids. They are frequently used in research and development fields such as the production of adhesives, oils, gels, bitumen, paints, and cosmetics. They are also used for analyzing the effect of small amplitude oscillations, with different frequencies, on the crystallization processes [7].

The test apparatus (available in the Academy of Sciences of the Czech Republic (ASCR), Institute of Chemical Process Fundamentals (ICPFs)) used in our study is presented in Fig. 1. It includes Parallel Plate Disks (PPDs), a Yaskawa servo-motor, an electrochemical probe, and a specially designed data acquisition system (EDIK2). The PPD consisted of a rotating Plexiglas disk and fixed upper disk that served as a base for fixing the ED probe. The radial distance was  $r = 30$  mm and the thickness of the gap between the rotating disk and the bottom of the fixed plate on all tests was equal to  $h = 0.43 \pm 0.02$  mm. The Yaskawa servo-motor and its controller were used to generate oscillatory torsional flow between the two coaxial disks. The lower disk of the PPD was in rotation whereas the upper disk was fixed. The rotation of the disk assured sinusoidal motions. Under the hypothesis of a stable laminar boundary-layer, the wall shear rate can be written as:

$$S(t) = S_0(1 + \beta \cos(2\pi ft)) \quad (9)$$

where the base shear rate  $S_0$  is:

$$S_0(r) = \Omega \frac{r}{h} \quad (10)$$

The ED interface EDIK2 developed by [8] for the ED processes control consisted of two 3-channel connections to two 3-segment ED cells (stages A and B). Using the ED interface EDIK2 and the AD/DA NI card PCI-6221 (68 pin) under PC environment of NI LabVIEW, we have achieved the control of the ED data and the preliminary analysis.

The polarography technique was used to measure the mass transfer rates. Its principle is schematically presented on Fig. 2. It is based on imposing a potential voltage between the anode and the cathode (the electrochemical probe) and measuring the limiting diffusion current delivered by the probe (the electrode) [6,9]. The mass transfer signals were determined from the current measured between the electrochemical probes and the counter electrode (the anode) under a well fixed polarization tension, which was chosen to conversely obtain the diffusional plateau of tension-current curves. In addition, it guaranteed that the polarographic processes were controlled exclusively by the convective diffusion of the working electrode. The working electrolyte in all the ED tests was potassium ferri-ferrocyanide with a concentration of  $25 \text{ mol m}^{-3}$ , and the chemical reaction equation is:



The supporting electrolyte used was potassium sulfate ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) with a molar concentration of  $230 \text{ mol m}^{-3}$ . It allowed to eliminate the migration current due to the electric field. The concentration of the reacting ion on the probe surface was equal to zero, and the limiting diffusion current delivered by the ED probe can be written as:

$$I = nF \iint_{A_s} \left( -D \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} dA = \frac{nFc_0 D A S h}{l} \quad (12)$$

where  $n$  is the number of electrons exchanged by the stoichiometric reaction,  $F$  is the Faraday number ( $F = 96,500 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $c_0$  is the initial concentration of the reactive ion,  $D$  is the diffusion coefficient,  $A$  is the active surface of the ED probe,  $Sh$  is the Sherwood number and  $l$  is the width of the ED probe.

The characteristic dimension of the circular probe is known as the “equivalent length”:

$$l = 0.82d \quad (13)$$

The physicochemical properties of the working fluid are given in Table 1. The probe used was manufactured by Professor V. Sobolik according to the method detailed on [9]. The platinum wire was first pulled simultaneously through a wire-drawing die, starting with a diameter of 1 mm and finishing with 0.5 mm. The wire was then insulated by a layer of polymeric paint and glued with epoxy resin. After soldering the connecting cable, the wire was cemented with the resin into a stainless steel tube with a tip diameter of 3 mm. The smaller electrode was fixed on the wall of the upper

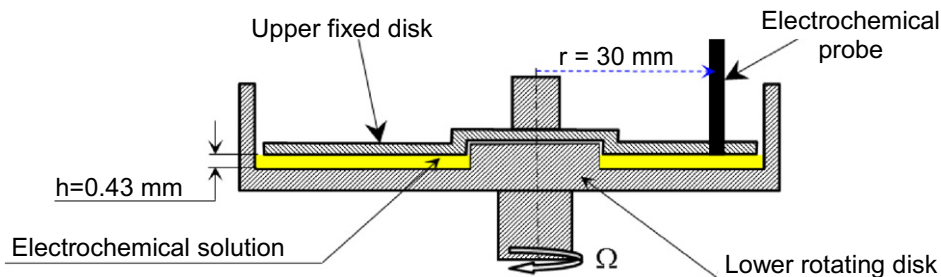


Fig. 1. Experimental installation.

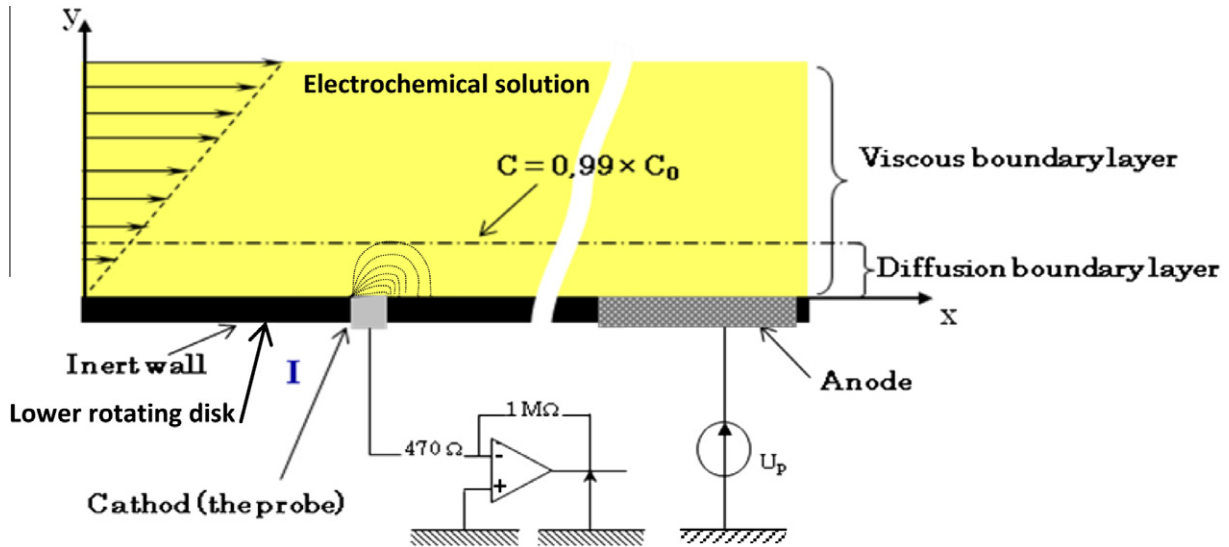


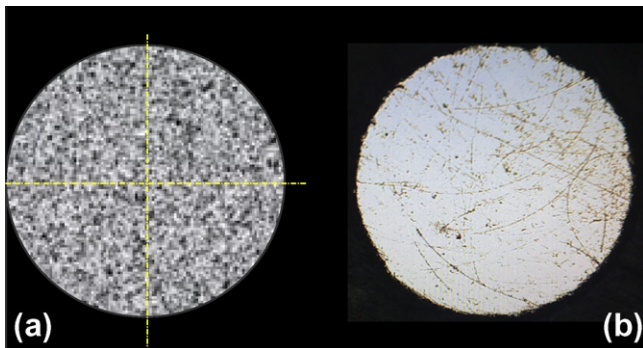
Fig. 2. Polarography principle.

**Table 1**  
Physicochemical properties of the working fluid.

Electrochemical solution	Concentration	Inert in access	Dynamic viscosity	Diffusion coefficient
Ferri/ferrocyanure of potassium	25 mol/m <sup>3</sup>	Potassium sulfate K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (200 mol/m <sup>3</sup> )	$\eta = 0.997 \times 10^{-6}$ Pa s at 20 °C	$D = 8.17 \times 10^{-10}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>

fixed disk. The counter electrode (the anode) was bigger than the working electrode in order to have only diffusion control on the probe (the cathode). The microphotography of the probe is shown in Fig. 3. Its geometrical characteristics determined from the calibration experiments, are given in Table 2. In the same table, we compare the characteristics of the real probe with those of an ideal probe. When designing experimental device, and more precisely, at the operations of joining and polishing of the electrochemical friction probes on the surface of the experimental device, a modification of the geometry of the probes was generally detected. The microphotography of the ED probe shows the existence of roughness on the surface of the probe. The active surface of the probe is larger than that deduced starting from the sectional surface of the platinum wire used.

The probe geometrical characteristics (length and area of the probe) were determined from the probe microphotography with an accuracy of 1%. The frequency rotation was imposed using a motor controller and conversely detected on all the spectral densities



**Fig. 3.** Simple circular probe. (a): Ideal simple probe concept. (b): Microphotography of the real simple probe used.

**Table 2**  
Geometrical characteristics of the probe compared to those of an ideal probe.

Type of the simple probe	Ideal probe	Real probe
Probe area A (mm <sup>2</sup> )	0.196	0.193
Probe perimeter P (mm)	1.570	1.833

of signals, with an accuracy of 0.05%. The diffusion coefficient was determined via the Cottrell method with an accuracy of 1%. The accuracy of  $f^*$  is approximately equal to 1.28%.

### 3. Electrochemical probe calibration

#### 3.1. Polarograms

The polarogram consists in plotting the curve  $i = f(U)$  resulting from the electrode (the probe). Sampling of polarograms is presented on Fig. 4. The limiting diffusion current is revealed by a plate on the curve of the polarogram. Obtaining this plate is necessary for obtaining reliable results. Based on the polarograms, a polarization voltage  $U = -0.8$  V was applied between the anode and the cathode (the probe) for ED measurements of mass transfer and the determination of wall shear rates using the inverse method.

#### 3.2. Current calibration

The probe calibration was used to determine the relation between the total current according to the wall shear rate. This dependence was approximated in our ED experiments by a power function. Fig. 5 presents the evolution of the current intensity according to constant wall shear rate. By using a power function ( $i = A^* Pe^{1/3}$ ), i.e. the continuous line on Fig. 5, those data are expressed by the following equation:

$$i = 0.77 \times Pe^{1/3} \quad (14)$$



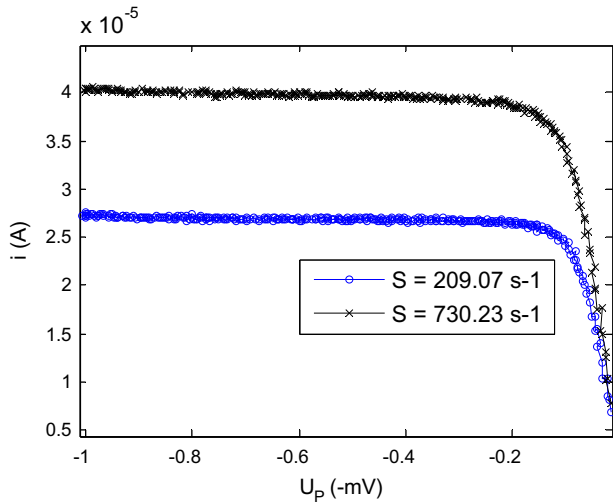


Fig. 4. Sampling of polarograms  $i = f(U)$  for different wall shear rates.

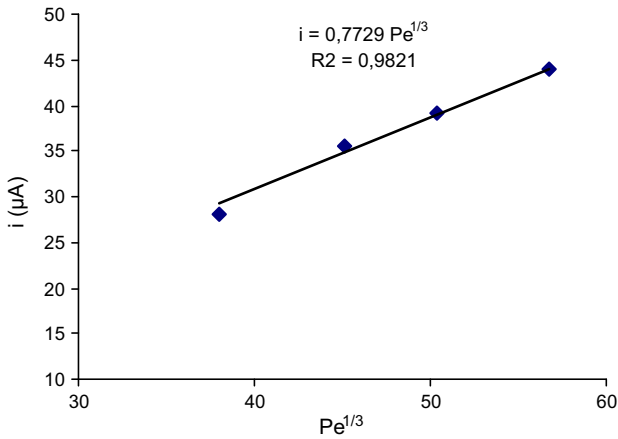


Fig. 5. Sampling of current intensity calibration  $i = f(S)$ .

It should be noted that the experimental method ensures an accuracy of about 0.1 mV in the polarization voltage and about 0.1% from the range selected, with ranges from  $10^{-1}$   $\mu\text{A}$  to  $10^4$   $\mu\text{A}$ .

## 4. Results and discussions

The inverse method strongly depends on the initialization. The L ev eque approach [2] is valid for steady regimes and for important P eclet numbers. Even if the inverse method is successful using the L ev eque [2] solution to initialize calculating when the sampling number is sufficient, the wall shear rate evolution determined numerically using the inverse method in this case is shifted and its amplitude is attenuated. Contrary to the L ev eque solution, the Sobolik et al. [3] approach takes the transient phenomena into account and is valid for a large range of P eclet numbers and oscillation frequencies. We have thus exploited the Sobolik et al. [3] method for the initialization of the inverse method. This approach has also the advantage not to need any initialization and gives acceptable results compared with other approaches. Its main disadvantages are the sensitivity to noise and the fact it is generally available for low fluctuations and needs sufficient data values. Indeed, the calculation of the correction transient term  $\frac{2}{3}\theta(t)\left(\frac{\partial S_q(t)}{\partial t}\right)$  needs sufficient data values to guarantee that the solution is closer

to the experimental one. The noise effect was reduced by filtering the primary limiting diffusion current.

Wavy Taylor vortex flow manifests itself by the presence of a sinusoidal evolution of the wall shear rate [9]. This kind of hydrodynamic flow is frequently encountered in filtration processes, nuclear reactors, photocatalytic reactors, bioreactors, pumps and engines. To properly determine and analyze the wavy vortex impact on the wall using the inverse method, it was necessary to validate the inverse method experimentally for a sinusoidal flow (frequency and amplitude of oscillation). Wall shear rate in parallel plate rheometers are generally known. Thus, we have used such rheometers to test the validity of the inverse method and to critically analyze different methods of determination of wall shear rate. Sinusoidal fluctuations were imposed to the flow to study the effects of the frequency and amplitude oscillations. In practice, the three experimental control parameters  $f^*$ ,  $\beta$ , and  $Pe$  are independent. The low-frequency regime is valid for  $f^* < 0.1$ , while the high-frequency regime corresponds to  $f^* > 2$  [5]. High P eclet numbers conditions were carried out in order to make reasonable comparisons between the different methods used for the determination of the wall shear rate. Transfer functions of Deslouis et al. [4] and Sobolik et al. [3] solution are not valid in the case of reversing flow ( $\beta > 1$ ) [1]. Thus, the comparison between the inverse method [1], Deslouis et al. method [4], Sobolik et al. solutions [3], L ev eque solution [2] and the experimental wall shear rate were made for  $\beta < 1$ . The oscillatory torsional flow experiments were conducted covering the oscillation dimensionless frequency  $f^*$  [5] range from 0.74 to 1.28 (maximum ability of the prototype). The amplitude range was chosen between 30% and 70%, and the P eclet number was in the range from  $Pe = 4.58 \times 10^3$  to  $Pe = 1.06 \times 10^5$ .

### 4.1. Oscillations amplitude effect on the wall shear rate determination

In practice, a known flow kinematics is imposed, and the diffusion limiting current delivered by the probe while polarized is determined. From the current, we determine the mass transfer. For the inverse problem, the mass transfer is known, and the wall shear rate is determined by the inversion of the convection–diffusion equation. The determination of the instantaneous wall shear rate, for high frequencies and high amplitude oscillations and for low P eclet numbers, for which the tangential diffusion has a significant effect on the frequency response, needs the resolution of the inverse problem. It should be noted that Ling [10] suggested that the diffusion effect can be neglected for mean P eclet numbers  $Pe \geq 5 \times 10^3$ . Rehimy et al. [1] applied the inverse method to simulated mass transfer data and proved that the diffusion effect can be neglected for  $Pe < 100$ .

#### 4.1.1. Resolution of the direct problem

The time-evolution of the Sherwood number was determined for different values of  $\beta$  by solving the direct problem. The direct method corresponding to the resolution of the convection diffusion equation is written as follows:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + S(t) \cdot y \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (15)$$

In its dimensionless form, it can be written as:

$$f^* \overline{Pe}^{-2/3} \frac{\partial C}{\partial t^*} + S^* \cdot y^* \cdot \frac{\partial C}{\partial x^*} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^{*2}} \quad (16)$$

In steady state regime, the dimensionless wall shear rate  $S^* = 1$ .

For high P eclet numbers, the axial diffusion can be neglected. Thus, the equation of convection diffusion is written as follows:

$$S^* y^* \frac{\partial C}{\partial x^*} = \frac{\partial^2 C}{\partial y^{*2}} \quad (17)$$

The L ev eque [2] solution is the analytic solution of Eq. (16). It is written as:

$$S_{Lev}^* = \frac{1}{Pe} \left( \frac{Sh}{0.807} \right)^3 \quad (18)$$

Sobolik et al. [3] added a term obtained from the unsteady response of the ED probe multiplied by the time derivative of the mass transfer rate. A good prediction of the wall shear rate is obtained for high average P eclet numbers when the sampling rate is sufficient. However, it is very sensitive to noise. Deslouis et al. [4] transfer function solution was derived from the transfer function proposed by Nakoryakov et al. [11]. It is based on the linearization of the convection diffusion equation where the permanent mass transfer component is the L ev eque solution.

4.1.2. Resolution of the inverse problem

For low P eclet number, the inverse method is frequently suggested. The details of the method are well developed by Beck

et al. [12] who have introduced it in order to solve the heat transfer problem, then by Mao and Hanratty [13] and Maquinghem [14] to solve the mass transfer problem. It is based on a sequential estimation in order to simulate the response of ED probe to a wall shear rate excitation by resolving the convection diffusion equation using the finite volume method. Its process is described in Fig. 6a. The boundary conditions are given on Fig. 6b. This method is well developed and applied on simulated data by Rehimy et al. [1]. The determination of the concentration profile permits the calculation of the instantaneous Sherwood number by integration, using the Simpson method, of the equation:

$$Sh(t) = Pe^{-1} \int_0^1 \left( \frac{\partial C}{\partial y^*} \right)_{y^*=0} dx^* \quad (19)$$

The minimization of the difference between the numerical solution of the instantaneous Sherwood number  $Sh_{num}(t_i^*)$  calculated via the convection diffusion equation by injection of an estimated wall shear stress  $\sum_{num}^*(t_i^*)$  and the experimental Sherwood number  $Sh_{exp}(t^*)$  calculated via the limiting diffusion current  $I_{exp}(t)$ , allows the numerical determination of the wall shear stress:

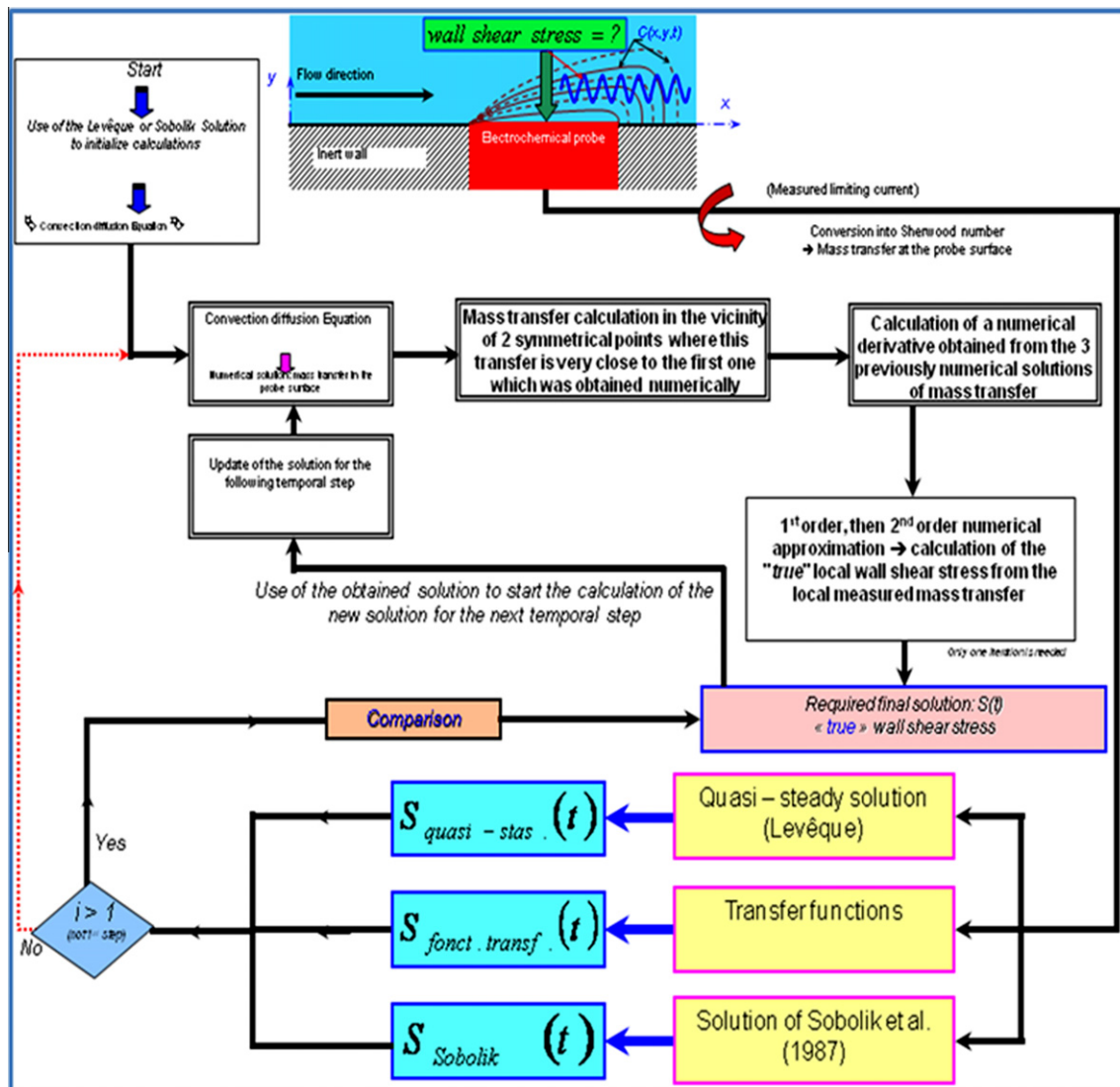


Fig. 6a. Process of the inverse method for the determination of the wall shear rate from the instantaneous mass transfer.

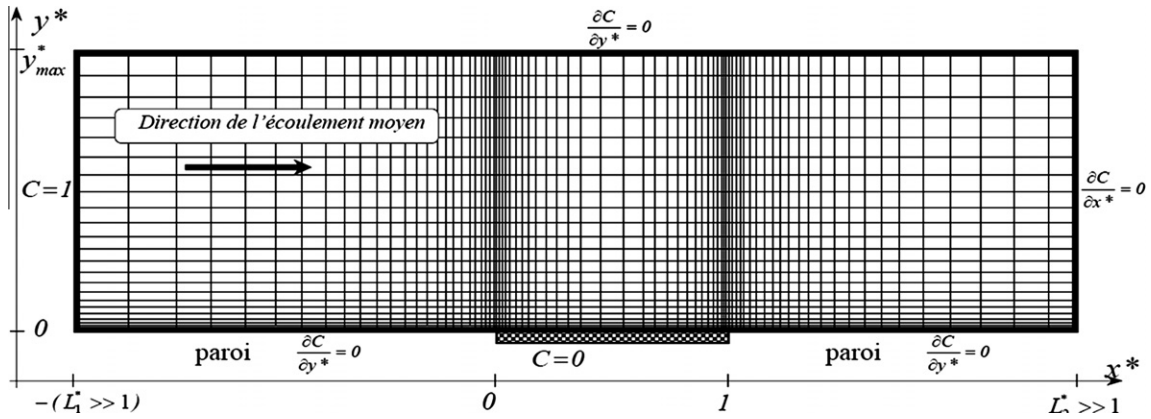


Fig. 6b. Boundary conditions.

$$S_{exp}^*(t_i^*) = \overset{\leftrightarrow}{S}_{num}^*(t_i^*) + \frac{\left( Sh_{exp}^*(t_i^*) - Sh_{num}^*(t_i^*) \right)}{\left( \frac{\partial Sh_{num}^*(t_i^*)}{\partial S^*} \right) \overset{\leftrightarrow}{S}_{num}^*(t_i^*)} \quad (20)$$

where  $\left( \frac{\partial Sh_{num}^*(t_i^*)}{\partial S^*} \right) \overset{\leftrightarrow}{S}_{num}^*(t_i^*)$  is estimated numerically via the equation [1]:

$$\left( \frac{\partial Sh_{num}^*(t_i^*)}{\partial S^*} \right) \overset{\leftrightarrow}{S}_{num}^*(t_i^*) = \frac{\left( Sh_{num}^*(t_i^*, (1 + \varepsilon) \overset{\leftrightarrow}{S}_{num}^*(t_i^*)) - Sh_{num}^*(t_i^*, (1 - \varepsilon) \overset{\leftrightarrow}{S}_{num}^*(t_i^*)) \right)}{2\varepsilon \overset{\leftrightarrow}{S}_{num}^*(t_i^*)} \quad (21)$$

$\varepsilon$  is chosen in the range  $10^{-6} \leq \varepsilon \leq 10^{-3}$  [12].

In our study, we have chosen  $\varepsilon = 10^{-4}$ . This corresponds to an optimal value of the numerical derivate term  $\left( \frac{\partial Sh_{num}^*(t_i^*)}{\partial S^*} \right) \overset{\leftrightarrow}{S}_{num}^*(t_i^*)$ .

This value permits to obtain a linear evolution between  $Sh(t_i^*)$  and  $S^*(t_i^*)$  according to Rehimi et al. [1].

The new value of the wall shear stress obtained numerically  $S_{num}^*(t_i^*)$  is injected again on the convection diffusion equation, in order to recalculate the new value of  $Sh_{num}^*(t_i^*)$ . It is noted that the estimated wall shear stress  $\overset{\leftrightarrow}{S}_{num}^*(t_i^*)$  has to be well chosen for the proper operating of the method. In our study, the solution of Sobolik is used as an initial estimator  $S_{num}^*(t^* = t_0^*) = S_{sob}^*(t^* = t_0^*)$ .

We note that a bad initialization of  $S_{num}^*(t^* = t_0^*)$  needs a long calculation time for the resolution of the inverse problem in quasi-steady regime, which introduces a difference between the numerical solution and the experimental one at the beginning of the calculation. This problem is generally present when the axial diffusion has a significant effect. More details are available on [1,15].

#### 4.1.3. Noise effect on mass transfer signals

Inverse problems are usually very sensitive to noise, especially high frequency noise. In fact, experimental data are usually noisy. Consequently, the primary signal, i.e. the limiting diffusion current intensities have been filtered in order to assure the convergence of the inverse method (Fig. 7). An algorithm using Matlab® was developed to assure the smoothing of the data. It is essentially based on the ‘‘Cubic spline data interpolation’’.

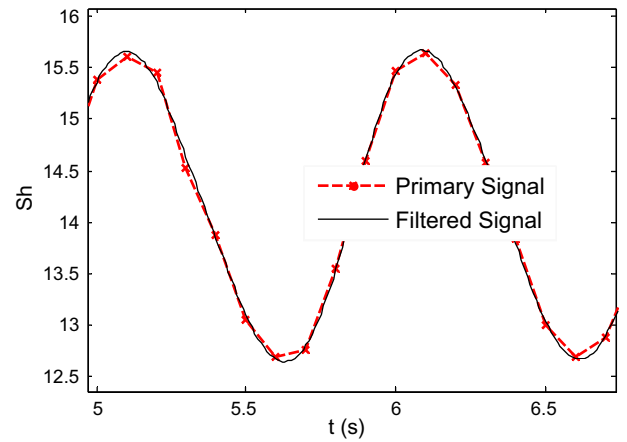


Fig. 7. Sampling of primary signals smoothing.

#### 4.1.4. Comparison of the methods for the study of oscillation amplitudes effect

We present in this part the ED results for  $Pe = 4.58 \times 10^3$  for low frequencies and for three amplitudes of oscillations. Fig. 8a–c illustrate the time-evolution of the mass transfer (the Sherwood number) determined via the direct method for  $Pe = 4.58 \times 10^3$ ,  $f^* = 205$  and for three amplitudes of oscillations (a):  $\beta = 0.3$ , (b):  $\beta = 0.5$ , and (c):  $\beta = 0.7$ . The experimental mass transfer determined from the Faraday law is presented in the same figures. As we can see, the time-evolution of the mass transfer (the Sherwood number) determined via the direct method and the experimental mass transfer determined from the Faraday law, are in good agreement.

The temporal comparison of the wall shear rate for ( $f^* = 205$ ,  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 4.58 \times 10^3$ ) was determined by the L ev eque [2] method, Sobolik et al. [3] method, Deslouis et al. [4] method and the inverse method [1]. The different results are shown in Fig. 9. In Figs. 10 and 11, we present ED results for the same frequency  $f^* = 205$ , the same Péclet number  $Pe = 4.58 \times 10^3$  respectively for  $\beta = 0.5$  and  $\beta = 0.7$ . These different methods were compared to the experimental wall shear rate.

For an ideal probe without inertia, the wall shear rate is given by the L ev eque [2] solution. While, for a real probe and non-reversing flow ( $\beta < 1$ ), the discrepancy between the real wall shear rate and the quasi-steady solution of L ev eque [2], for  $f^* = 205$  can reach 9% for  $\beta = 0.3$  (Fig. 9); 12% for  $\beta = 0.5$  (Fig. 10) and 14% for  $\beta = 0.7$  (Fig. 11). The significant capacitive effect of the ED probe causes that the quasi-steady L ev eque [2] solution to become delayed and the fluctuations are attenuated in comparison with the real

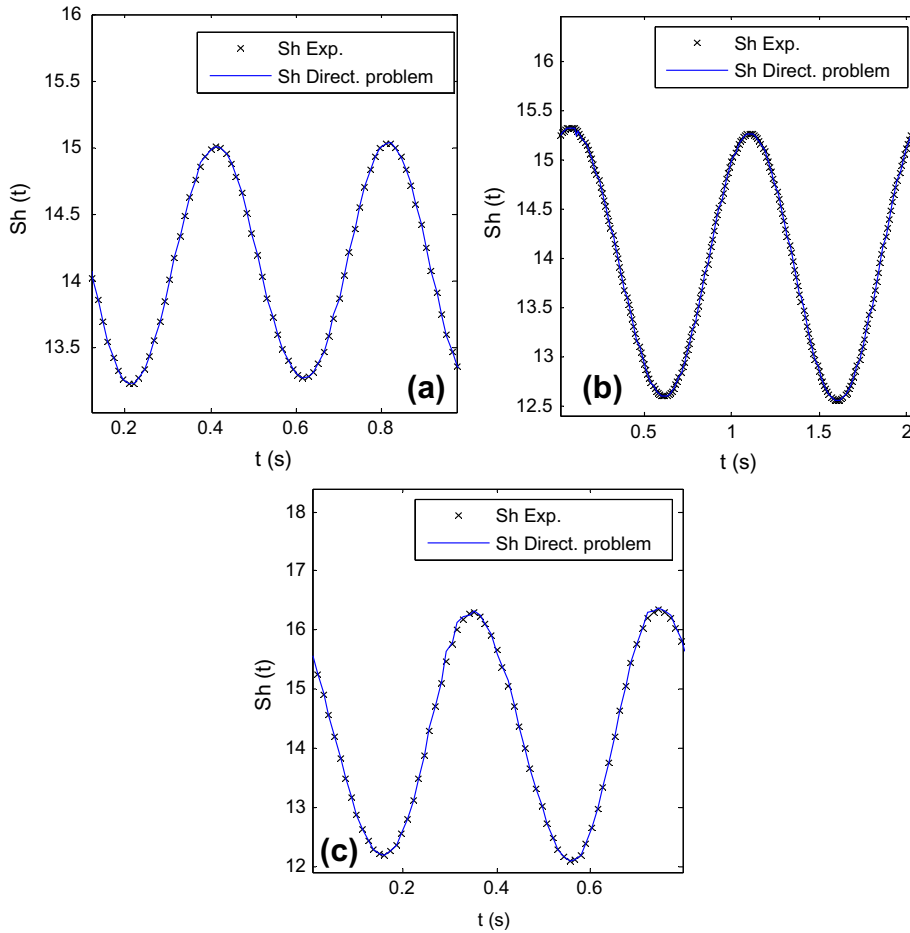


Fig. 8. Time-evolution of the mass transfer of the direct method signals. For  $Pe = 4.58 \times 10^3$ ,  $f^* = 0.74$ . (a):  $\beta = 0.3$ , (b):  $\beta = 0.5$ , and (c):  $\beta = 0.7$

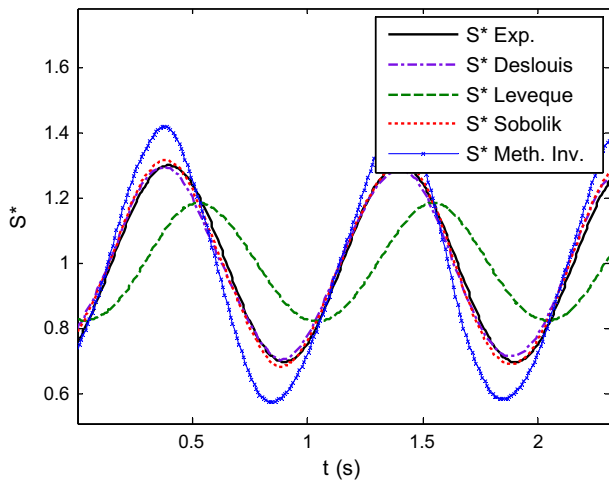


Fig. 9. Temporal comparison of the experimental wall shear rate with the wall shear rate calculated with different methods for ( $f^* = 205.750$ ,  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 4.59 \times 10^3$ ).

wall shear rate. These results confirm the conclusion of Rehimi et al. [1], using simulated mass transfer signals to test the inverse method: for  $f^* \leq 500$  and  $\beta \geq 0.5$ , the difference between the mean wall shear rate and the mean quasi-steady can reach 5%. A of merit of our work is that we demonstrated experimentally that the difference between the real wall shear rate and the quasi-steady one can reach 9% for  $f^* \leq 205$  and  $\beta \geq 0.3$ .

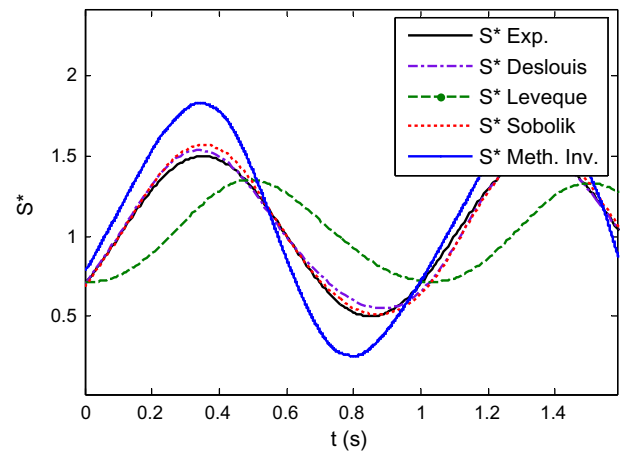
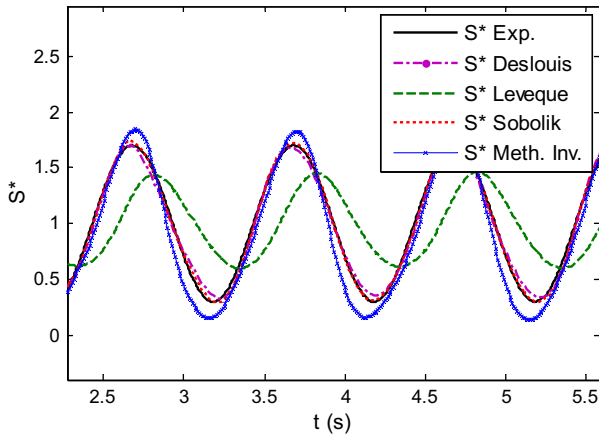


Fig. 10. Temporal comparison of the wall shear rate with the wall shear rate calculated with different methods for ( $f^* = 205.750$ ,  $f^* = 0.7450$ ,  $\beta = 0.5$ ,  $Pe = 4.59 \times 10^3$ ).

As we have initialized the inverse method using the Sobolik et al. [3] solution, we presented the results using the Sobolik et al. [3] method in the same figures with those issued from the inverse method. As we can see, for low frequencies ( $f^* \leq 205$ ), Sobolik et al. [3] solution and Deslouis et al. [4] transfer function are in agreement with the experimental wall shear rate. The discrepancy between the real shear rate and the Sobolik et al. [3] solution is less than 7% for  $\beta \leq 0.5$ . The phase shift between the Sobolik et al. [3]



**Fig. 11.** Temporal comparison of the wall shear rate with the wall shear rate calculated with different methods for ( $f^* = 205.750$ ,  $f^* = 0.7450$ ,  $\beta = 0.7$ ,  $Pe = 4.59 \times 10^3$ ).

solution and the real wall shear rate for  $\beta \leq 0.5$  is less than  $\Delta\varphi = \varphi_{\text{Sobolik}} - \varphi \approx 13^\circ$ . The phase shift between the Sobolik et al. [3] solution and the quasi-steady solution of L ev eque [2] is more than  $\Delta\varphi_q = \varphi_{\text{Sobolik}} - \varphi_q \approx 66^\circ$ . For the Deslouis et al. [4] method, the discrepancy is less than 4% for  $\beta \leq 0.5$ . The phase shift between the Deslouis et al. [4] solution and the real wall shear rate for  $\beta \leq 0.5$  is less than  $\Delta\varphi = \varphi_{\text{Deslouis}} - \varphi \approx 10^\circ$ . The phase shift between the Deslouis et al. [4] solution and the quasi-steady solution of L ev eque [2] can reach  $\Delta\varphi_q = \varphi_{\text{Deslouis}} - \varphi_q \approx 62^\circ$ . To conclude, Deslouis et al. [4] solution and Sobolik et al. [3] solution, based on linear approach, are valid for flows fluctuations with low amplitudes ( $\beta \leq 0.5$ ). For simulated signals corresponding to  $Pe = 10^4$ ,  $\beta = 0.9 < 1$ , and  $f^* = 1$ , Rehimy et al. [1] found that the shear rate determined by the inverse method is equal to the imposed one (sinusoidal form). We found that for P eclet number  $Pe = 4.58 \times 10^3 < 5 \times 10^3$ , the difference between the inverse method wall shear rate and the experimental one is equal to 8% for  $f^* \leq 251$ ,  $Pe \leq 4.58 \times 10^3$ . The phase shift between the inverse method wall shear rate and the real one for  $\beta = 0.5$  is less than  $\Delta\varphi = \varphi_{\text{Inv.Meth.}} - \varphi \approx 20^\circ$  (Fig. 10) and for  $\beta = 0.7$  is approximately equal to  $\Delta\varphi = \varphi_{\text{Inv.Meth.}} - \varphi \approx 13^\circ$  (Fig. 11). The phase shift between the inverse method shear rate and the experimental one imposed is slightly dependent on  $\beta$ . The phase shift between the inverse method wall shear rate and the quasi-steady one (L ev eque solution [2]) for  $\beta = 0.3$  is  $\Delta\varphi = \varphi_{\text{Inv. Meth.}} - \varphi_q \approx 54^\circ$  (Fig. 9), for  $\beta = 0.5$  is approximately equal to  $\Delta\varphi = \varphi_{\text{Inv. Meth.}} - \varphi_q \approx 56^\circ$  (Fig. 9) and for  $\beta = 0.7$  is approximately equal to  $\Delta\varphi = \varphi_{\text{Inv.Meth.}} - \varphi_q \approx 48^\circ$  (Fig. 11). The shift between the inverse method and the L ev eque solution for  $f^* = 205$  can reach  $46^\circ$ . This result confirms the numerical analysis of Rehimy et al. [1] using simulated signals. Indeed, for  $f^* = 205$ , they found  $\Delta\varphi = \varphi_{\text{Inv. Meth.}} - \varphi_q \approx 41^\circ$ . Rehimy [1] studied the dependence of the phase shift on the frequency for different  $\beta$  ( $\beta = 0.2$ ;  $\beta = 0.5$  and  $\beta = 0.9$ ). They demonstrated, using simulated data, that the phase shift between the inverse method mean shear rate and the quasi-steady one, is slightly dependent of  $\beta$  (the difference is less than  $5^\circ$  when  $\beta$  increases from 0.2 to 0.5). The inertia effect of the parallel plate disks may generate this difference. Ellenberger and Fortuin [16] defined a dimensionless criterion  $Re^* = \Omega h^2 / \nu$  for the study of the flow regime of Newtonian liquids in the PPD during measurements. Indeed, the authors confirmed that the secondary flow has no significant effect on the relative torque if  $Re^* \leq 1$ . The appearance of the secondary flow (inertia effect) corresponds in our case to an angular velocity equal to  $Pe \geq 7.63 \times 10^4$ . Wein [17] showed that steady circular motion of a Newtonian liquid between two coaxial disks generated a

viscometric flow with a field of radial-variable shear rates. When the oscillatory Reynolds number (defined as  $R = (2.1fh^2/\nu)$ ) is low enough, the inertia only plays a negligible role and the instantaneous time-dependent shear rates follow the quasi-steady approximation according to  $S(t) = \Omega(t) r/h$ . It should be noted that according to [18] analysis, when  $R < 1$ , the shift is less than  $-0.05\pi$ . The time of calculation was more than 2 h per case studied for a sampling rate of 4000 points. A bad initialization of  $S^*_{\text{num}}(t^* = t^*_0)$  leads to a longer calculation time for the resolution of the inverse problem in quasi-steady regime. Even if the L ev eque [2] solution is used to initialize calculating, the inverse method converges when the sampling number is sufficient. However, the wall shear rate evolution determined numerically using the inverse method in this case is shifted and its amplitude is attenuated because the L ev eque approach [2] is valid for steady regime and for important P eclet numbers. Contrary to the L ev eque solution, the Sobolik et al. [3] approach takes the transient phenomena into account and is valid for a large range of P eclet numbers and oscillation frequencies, we have thus exploited the Sobolik et al. [3] method for the initialization of the inverse method. This approach also has the advantage not to need any initialization and gives acceptable results compared with other approaches. Its principle disadvantages are the sensitivity to noise and the fact it is generally available for low fluctuations and needs sufficient data values. The noise effect was thus reduced by filtering the primary limiting diffusion current.

#### 4.2. Frequential analysis of oscillatory torsional flows

For very high dimensionless frequencies, i.e.  $f^* \rightarrow \infty$ , the mass transfer inertia effect becomes significant. The capacitive effect of the diffusion sub-layer dampens the fluctuations, i.e. for high frequencies  $f^* \rightarrow \infty$ , the diffusion sub-layer does not follow the flow fluctuations [17].

We studied the time-evolution of the numerical wall shear rate determined by the inverse method for a dimensionless frequency three times bigger ( $f^* = 1650$ ) than the most important frequency used by Rehimy et al. [1] ( $f^* = 500$ ), when they numerically studied the dimensionless frequency effect on the wall shear rate using simulated data. The obtained results correspond to  $Pe = 4.57 \times 10^4$ ;  $Pe = 7.63 \times 10^4$  and  $Pe = 1.06 \times 10^5$  and  $f^* = 1650$ . The dimensionless frequencies correspond to  $f^* = 1.28$ ; 0.91 and 0.73. According to Ambari et al. [5], the  $f^*$  range corresponds to an intermediate frequencies range. A filtering of the numerical signal was necessary before the comparison between the experimental wall shear rate and the wall shear rates determined using the L ev eque solution, Sobolik et al. solution [3] and Deslouis et al. solution [4] (transfer function). The primary signal of the inverse method and the filtered one are illustrated in Fig. 12a, while the spectral density of the inverse method signals (primary and filtered signals) is presented in Fig. 12b for  $Pe = 4.57 \times 10^4$ ,  $f^* = 1.28$  and  $\beta = 0.3$ . The spectral density illustrates that the oscillation frequency determined by the inverse method, from the frequency response of the circular probe, is exactly equal to the real one imposed during the ED measurements.

The deviations between the wall shear rate average determined respectively according to the quasi-steady solution of L ev eque, the Deslouis et al. [4] solution, the Sobolik et al. [3] solution, the inverse method and the experimental one are illustrated in Fig. 13 for high frequency, i.e.  $f^* = 1650$ . For the same high frequency and the same P eclet numbers, the shift between the experimental phase and the quasi-steady solution of L ev eque, the Deslouis et al. [4] solution, the Sobolik et al. [3] solution, the inverse method phases is presented in Fig. 14. As we can see, when  $f^*$  becomes important ( $f^* \geq 1000$ ), the wall shear rate average calculated by the quasi-steady solution of L ev eque is more attenuated (Fig. 13)

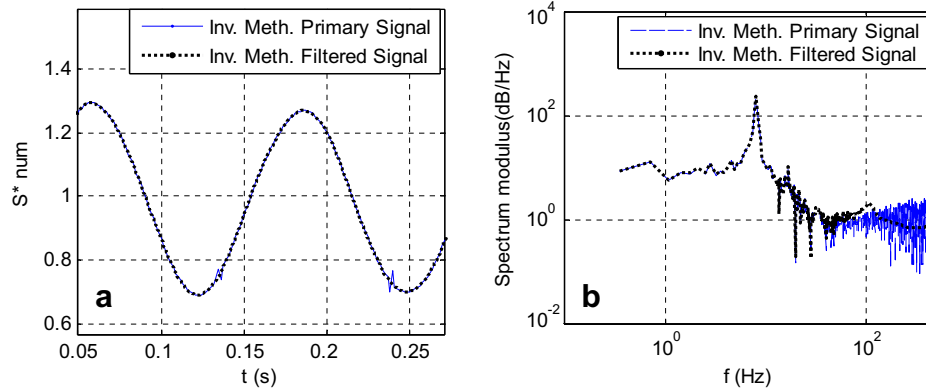


Fig. 12. Sampling of time – evolution of the wall shear rate and the spectral density of the inverse method signals ( $Pe = 4.59 \times 10^4$ ,  $f^* = 1650$ ,  $f^* = 1.2858$ ,  $\beta = 0.3$ ). (a): Wall shear rate evolution and (b): spectral density of the inverse method signals.

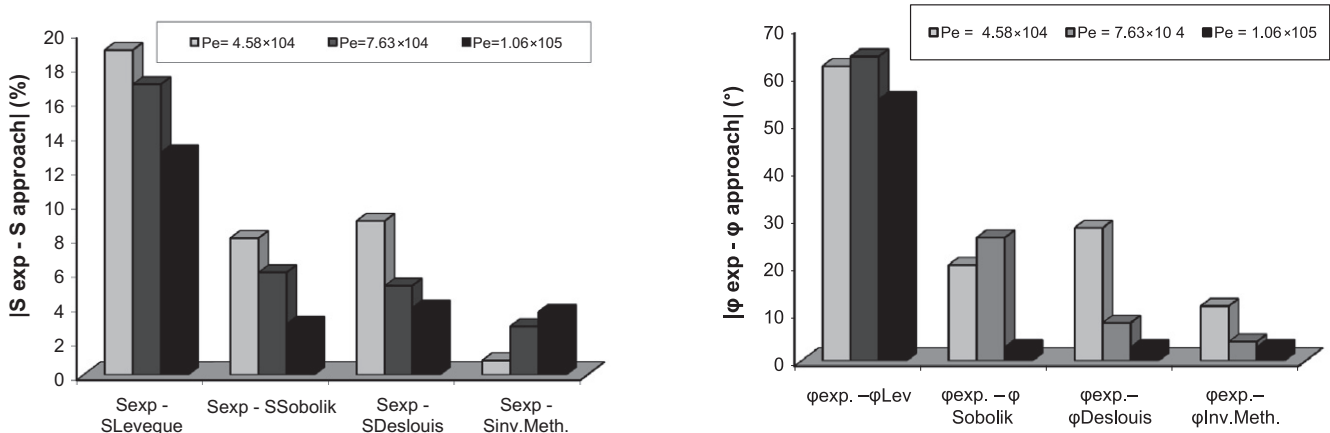


Fig. 13. Deviations of wall shear rate average of the different approaches used from the experimental wall shear rate for  $f^* = 1650$ ,  $f^* = 1.2858$ ,  $\beta = 0.3$  and different Péclet numbers.

Fig. 14. Phase shift of the different approaches used from the experimental wall shear rate for  $f^* = 1650$ ,  $f^* = 1.2858$ , and  $\beta = 0.3$  and different Péclet numbers.

and the phase is shifted (Fig. 14). In fact, the discrepancy between the real shear rate and the quasi-steady one can reach 19% for  $f^* = 1650$ ;  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 4.58 \times 10^4$ , 17% for  $f^* = 1650$ ;  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 7.63 \times 10^4$  and 13% for  $f^* = 1650$ ;  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 1.06 \times 10^5$ .

The phase shift between the quasi-steady solution of L ev eque [2] and the experimental shear rate imposed is equal to  $\Delta\varphi = \varphi_q - \varphi_{exp} = 62^\circ$  for  $f^* = 1650$ ;  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 4.58 \times 10^4$ ,  $\Delta\varphi = \varphi_q - \varphi_{exp} = 64^\circ$  for  $f^* = 1650$ ;  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 7.63 \times 10^4$  and  $\Delta\varphi = \varphi_q - \varphi_{exp} = 55^\circ$  for  $f^* = 1650$ ;  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 1.06 \times 10^5$ . To conclude, the phase shift is maintained approximately the same for  $4.58 \times 10^4 \leq Pe \leq 1.06 \times 10^5$ . At high oscillation frequencies, the quasi-steady solution of L ev eque [2] is attenuated, and the phase is shifted because the response of the probe is damped. This is due to the inability of the mass concentration sub-layer to follow the wall gradient fluctuations properly, and more generally, the hydrodynamic variations of the torsional flow. The shift observed is caused by the capacitive effect induced by the mass boundary layer, which creates a delay on the frequency response of the probe to the torsional flow fluctuations.

For high frequencies, neither the Sobolik et al. [3] solution nor the Deslouis et al. [4] solution give the real wall shear rate. The two solutions appear to be attenuated (Fig. 13) and the phases are shifted (Fig. 14). In fact, the discrepancy between the real shear rate and the Deslouis et al. [4] solution can reach 9% for  $f^* = 1650$ ;  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 4.58 \times 10^4$ , 6% for  $f^* = 1650$ ;  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 7.63 \times 10^4$ , and 4%  $f^* = 1650$ ;  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 1.06 \times 10^5$ .

The discrepancy between the real shear rate and the Sobolik et al. [3] solution can reach 8% for  $f^* = 1650$ ;  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 4.58 \times 10^4$ , 6% for  $f^* = 1650$ ;  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 7.63 \times 10^4$  and 3% for  $f^* = 1650$ ;  $\beta = 0.3$ ,  $Pe = 1.06 \times 10^5$ .

When the Péclet number increases to  $Pe \geq 10^5$ , and for  $f^* \geq 1650$  and  $\beta \geq 0.3$ , both Sobolik et al. [3] solution and Deslouis et al. [4] solution follow the real wall shear rate. In fact, the discrepancy between the Deslouis et al. [4] solution and/or the Sobolik et al. [3] solution and real shear rate are less than 4%. The phase shift between the Deslouis et al., [4] solution and the experimental wall shear rate for  $f^* \leq 1650$ ,  $Pe \geq 4.58 \times 10^4$  and  $\beta \leq 0.3$  is less than  $\Delta\varphi = \varphi_{Deslouis} - \varphi_{exp} \approx 28^\circ$  and for  $f^* \leq 1650$ ,  $Pe \geq 7.63 \times 10^4$  and  $\beta \leq 0.3$  is less than  $\Delta\varphi = \varphi_{Deslouis} - \varphi_{exp} \approx 8^\circ$ . Thus, for  $f^* \leq 1650$ , when the Péclet number increases, Deslouis et al. [4] solution tends to follow the real shear rate.

The phase shift between the Deslouis et al. [4] solution and the quasi-steady wall shear rate of L ev eque [2] for  $f^* \leq 1650$ ,  $Pe \geq 7.63 \times 10^4$  and  $\beta \leq 0.3$  is less than  $\Delta\varphi_q = \varphi_{Deslouis} - \varphi_q \approx 70^\circ$ . This result is in agreement with the Rehimi et al. work, who analyzed the dependence of the phase shift on the frequency for  $\beta = 0.2$ . They have shown, using simulated data, that for very high frequencies ( $f^* \approx 10^3$  for example), the phase shift between the Deslouis et al. [4] and the quasi-steady solution of L ev eque [2] is approximately equal to  $\Delta\varphi_q = \varphi_{Deslouis} - \varphi_q \approx 75^\circ$ .

The inverse method allows the determination of the wall shear rate at the wall of the calibrator upper disk. The inverse method gives the smallest deviation from the experimental wall shear rate.

Indeed, for Péclet numbers  $Pe \geq 10^5$ , and for  $f^* \geq 1650$ , the discrepancy between the inverse method and real shear rate is less than 4%. The shift between the inverse method shear rate and the real wall shear rate is  $\Delta\varphi = \varphi_{Inv. Meth.} - \varphi = 4^\circ$  for  $f^* = 1650; \beta = 0.3, Pe = 7.63 \times 10^4$ . The inverse method is validated for high frequencies of oscillations where the linear approaches amplitudes are attenuated and their phases are shifted. The shift between the inverse method shear rate and the quasi-steady Lévêque one is  $\Delta\varphi_q = \varphi_{Inv. Meth.} - \varphi_q = 67^\circ$  for  $f^* = 1650; \beta = 0.3, Pe = 4.58 \times 10^4$  and decreases to  $42^\circ$  for high frequencies  $f^* = 1650; \beta = 0.3$ , when the Péclet number increases to  $Pe = 1.06 \times 10^5$ . This result confirms the numerical analysis of Rehimy et al. [1] who illustrated that for high frequencies i.e.  $f^* \approx 10^4$ , the phase shift between the inverse method and the quasi-steady solution of Lévêque can reach  $\Delta\varphi_q = \varphi_{Inv.Meth.} - \varphi_q \approx 112^\circ$ .

## 5. Conclusion

An experimental validation of the inverse method was investigated for large range of Péclet numbers varied from  $4.58 \times 10^3$  to  $1.06 \times 10^5$ , for oscillation dimensionless frequency  $f^*$  range from 205 to 1650 corresponding to  $f^*$  from 0.74 to 1.28. This range corresponds to the intermediate frequencies range. The oscillation amplitudes range was between 30% and 70%. This corresponds to  $\beta$  less than 1 (non-reversing flows). We critically analyzed the inverse method, the Lévêque [2] solution, the Sobolik et al. [3] approach and the Deslouis et al. [4] approach which are generally used on mass transfer problems to determine the wall shear rate. The results allow a better understanding of the frequency response of ED friction probes to harmonic oscillatory flows. For Péclet number ( $Pe < 10^4$ ), the instantaneous mass transfer determined numerically from the direct method leads to properly follow the instantaneous mass transfer signals determined experimentally using Faraday's law. The significant capacitive effect of the ED probe causes the quasi-steady Lévêque solution to become delayed and the fluctuations attenuated in comparison with the real wall shear rate. The initialization of the inverse method using the Sobolik et al. [3] solution seems to be a good estimator. Indeed, for low frequencies  $f^* < 500$ , both Sobolik et al. [3] solution and Deslouis et al. [4] transfer function solution are in good agreement with the ED results, i.e. the wall shear rate is predicted correctly. A bad initialization of the sequential method leads to a longer calculation time for the resolution of the inverse problem in quasi-steady one regime. This problem is generally encountered when the axial diffusion has a significant effect. We experimentally demonstrated that the difference between the real wall shear rate and the quasi-steady can reach 9% for  $f^* \leq 205$  and  $\beta \geq 0.3$ . For low frequencies ( $f^* \leq 205$ ), Sobolik et al. [3] solution and Deslouis et al. [4] transfer function are in agreement with the wall shear rate. The discrepancy between the real shear rate and the Sobolik et al. [3] solution is less than 7% for  $\beta \leq 0.5$ . The phase shift between the Sobolik et al. solution and the real wall shear rate for  $\beta \leq 0.5$  is less than  $13^\circ$ . For the Deslouis et al. [4] method, the discrepancy is less than 4% for  $\beta \leq 0.5$ . The phase shift between the Deslouis et al. [4] solution and the real wall shear rate for  $\beta \leq 0.5$  is less than  $10^\circ$ . The inverse method is closely dependent on the sampling rate and the right initialization of the wall shear rate. For non-reversing flow ( $\beta < 1$ ), for Péclet numbers  $Pe \geq 10^5$ , and for  $f^* \geq 1650$ , the discrepancy between the inverse method and real

shear rate is less than 4%. The shift between the inverse method shear rate and the real wall shear rate is  $4^\circ$  for  $f^* = 1650; \beta = 0.3, Pe = 7.63 \times 10^4$ . The inverse method is validated for high frequencies of oscillations where the linear approaches amplitudes are attenuated and their phases are shifted.

## Acknowledgements

This work was supported by the "Agence Nationale de la Recherche (ANR), France", by the grant n° ANR-08-BLAN-0184-02, and the Academy of Sciences of the Czech Republic (ASCR), Institute of Chemical Process Fundamentals (ICPF). These supports are gratefully acknowledged. We are thankful to Prof. Ing. Ondřej Wein and Ing. Valentin Tovčigrecko for their help to a better understanding of the specially designed ED interface EDIK2 and to Prof. Vaclav Sobolík, Dr. Sc., for manufacturing the ED probe.

## References

- [1] F. Rehimy, F. Aloui, S. Ben Nasrallah, L. Doublié, J. Legrand, Inverse method for electrochemical diagnostics of flows, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49 (2006) 1242–1254.
- [2] M.A. Lévêque, Les lois de transmission de la chaleur par convection, *Annual Mines* 13 (1928) 381–412.
- [3] V. Sobolik, O. Wein, J. Cermak, Simultaneous measurement of film thickness and wall shear rate in wavy flow of non-Newtonian liquids, *Collection Czechoslovak Chemistry Communication* 52 (1987) 913–928.
- [4] C. Deslouis, O. Gil, B. Tribollet, Frequency response of electrochemical sensors in a cone-and-plate modulated flow, *International Journal of Heat and Mass Transfer* (1990) 2525–2532.
- [5] A. Ambari, C. Deslouis, B. Tribollet, Frequency response of mass transfer rate in a modulated flow at electrochemical probes, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 29 (1986) 35–45.
- [6] E. Berrich, F. Aloui, J. Legrand, Inverse Method for the study of wall shear stress in a parallel-plate rheometer using electrodiffusion probes, *Chemical Engineering Science*, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.05.026>.
- [7] W. Zhang, J.A. Martins, The temperature calibration of a parallel plate calorimeter and evaluation of the thermal lags during polymer solidification, *Thermochimica Acta* 413 (2004) 101–110.
- [8] O. Wein, EDWork III. EDWork software, Research Report ICPF No. 2008/6 (2008). <[http://home.icpf.cas.cz/wein/EDW\\_Service/EDW%20Docu/2010%20EDW3\\_Software.pdf](http://home.icpf.cas.cz/wein/EDW_Service/EDW%20Docu/2010%20EDW3_Software.pdf)>.
- [9] V. Sobolik, T. Jirout, J. Havlica, M. Kristiawan, Wall shear rates in Taylor vortex flow, *Journal of Applied Fluid Mechanics* 4 (1) (2011) 25–31 (no. 2).
- [10] S.C. Ling, Heat transfer from a small spanwise on an insulated boundary, *Transactions of ASME on Journal of Heat Transfer* (1963) 230–236.
- [11] V.E. Nakoryakov, A.P. Budukov, O.N. Kashinsky, P.I. Geshev, Electrodiffusion method of investigation into local structures of turbulent flows, in: V.G. Gasenko (Ed.), *Novosibirsk*, 1986.
- [12] J.V. Beck, B. Blackwell, C.R. St-Clair, *Inverse Heat Conduction*, Wiley, New York, 1985.
- [13] Z. Mao, T.J. Hunratty, Measurement of wall shear rate in large amplitude unsteady flows, *Experimental Fluids* 12 (1992) 342–350.
- [14] T. Maquinghem, Métrologie tridimensionnelle instationnaire à l'aide de la méthode polarographique, PhD Thesis, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, France, 1999.
- [15] F. Aloui, R. Rehimy, E. Dumont, J. Legrand, Inverse method applied for the determination of the wall shear stress rate in a scraped surface heat exchanger using the electrochemical technique, *International Journal of Electrochemical Science* 3 (2008) 676–690.
- [16] J. Ellenberger, J.M.H. Fortuin, A criterion for purely tangential laminar flow in the cone-and-plate calorimeter and the parallel-plate calorimeter, *Chemical Engineering Science* 40 (N 1) (1985) 111–116.
- [17] O. Wein, J. Kiefmann, J. Slezák, V. Tovčigrecko, ResRep8 (EDSetup): "Effect of insulating gaps on the dynamics of electrodiffusion friction probes I, a laboratory unit for calibration and testing of the multisegmented electrodiffusion probes, 2006.
- [18] P. Fünfschilling, Investigation par un écoulement de Couette de la réponse fréquentielle des sondes électrochimiques et de la floculation de particules en suspensions, PhD. Thesis, INPL, Nancy, France, 2001.





**Emna Berrich**

Département Systèmes Énergétiques  
et Environnement,  
École des Mines de Nantes,  
GEPEA UMR-CNRS 6144,  
4 rue Alfred Kastler - BP20722,  
44307 Nantes Cedex 03, France;  
Département de Physique,  
Faculté des Sciences et des Techniques,  
Université de Nantes,  
2 rue de la Houssinière BP92208,  
44322 Nantes, France

**Fethi Aloui**

ENSIAME, Laboratoire TEMPO EA 4542,  
Université de Valenciennes et  
du Hainaut-Cambrésis,  
DF2T, Le Mont Houy,  
F-59313 Valenciennes Cedex 9, France  
e-mail: Fethi.Aloui@univ-valenciennes.fr

**Jack Legrand**

CNRS, GEPEA, UMR6144, CRTT,  
Lunam Université,  
BP 406,  
44602 Saint-Nazaire Cedex, France

# Analysis of Inverse Method Applied on Sandwich Probes

*Parallel plate disks (PPD) are often used for analyzing the effect of small amplitude oscillations with different frequencies. These devices allow the imposing of a well-known flow kinematics. Mass transfer problems and, particularly, convection-diffusion problems relating wall shear rate to mass transfer can thus be studied. Mass transfer signals can be determined from a sandwich electrodiffusion (ED) sensor frequency response. The experimental database constructed was used to check the inverse method. Indeed, the inverse method (Rehimi et al., 2006, "Inverse Method for Electrochemical Diagnostics of Flows," Int. J. Heat Mass Transfer, 49, pp. 1242–1254) applied on a sandwich ED sensor was analyzed by comparing its instantaneous numerical wall shear rates to the known local and instantaneous experimental wall shear rate. Oscillatory flows amplitudes, frequencies effects, and flow direction effect have been studied in order to test the robustness of the inverse method to such effects. The little difference between experimental and numerical results is probably caused by the sensitivity of the sandwich sensor to such flow directions or to the neglecting of the insulating gap effect on the inverse method. [DOI: 10.1115/1.4007888]*

## 1 Introduction

The polarography technique, known as the electrodiffusion (ED) method, is widely used for local and instantaneous mass transfer rate measurement at a wall using an electrochemical probe. Its fundamental principles are described by Reiss and Hanratty [1], Lebouché [2], Selman and Tobias [3], Souhar [4], and Sobolik et al. [5]. It is a noninstructive method based on an oxidoreduction reaction at the ED probe surface. It is based on a fast reaction between an electrode and a counter electrode by imposing a polarization voltage. The mass transfer rate can be calculated from the primary signal (i.e., the limiting diffusion current). Then, the wall shear rate can be determined from the mass transfer rate using, for example, the Lévêque method [6,7]. The conversion of the mass transfer rate to wall shear rate generally assumes a steady-state process. Thus, it provides the quasisteady approximation, which neglects the ED inertia effect. Few studies were focused on correcting the ED inertia. Actually, the correction of the ED inertia effect is just available for very small fluctuations of wall shear rate (i.e., linear concept of ED impedance [8,9]) and for very slow fluctuations of velocity field [10].

Theoretically, the ED method is based on solving the diffusion-convection equation (in the diffusion layer approximation (i.e., neglecting the longitudinal diffusion effect)) for known flow kinematics (wall shear rate). The resolution of the equation gives the mass transfer rate. When treating the electrodiffusion primary signals (i.e., the limiting diffusion current), the equation must be inverted to provide the wall shear rate. The method is thus known as the inverse method. It aims at introducing reasonable correction on ED inertia into the downstream treatment of the primary data. It should be noted that the primary data should be filtered to eliminate the noise resulting from, for example, aliasing a high frequency noise, the effect of 50 Hz power noise, etc.

For ED measurements, electrochemical probes are generally used. The two-segment probe has been frequently recommended for the determination of the instantaneous wall shear rate and the flow direction near the wall [2,7,11]. A sandwich probe is a probe constituted by two segments separated by an isolated gap. ED inertia of sandwich probes is of a topic interest. It presents a challenging problem, since the downstream segment dynamics are not well understood. Tihon et al. [12] verified an approximate model of sandwich probe dynamic response. The model is based on the assumption of similarity in the concentration fields near the probe surface under steady and unsteady flow conditions. They used a liquid film flow down an oscillating plate to study the dynamic behavior of ED sandwich probes at large fluctuations. The wall shear rate steady and oscillatory components were adjusted through the process parameters (e.g., flow rate, plate inclination, oscillations amplitude, and frequency). The approximate model proved to be able to determine the wall shear rate from the limiting diffusion current, even at large flow fluctuations. The analysis of the probe dynamic behavior under reversing flow conditions provided a new method of the detection of short-time flow reversal. The signal processing method, based on a signal detection criterion of unsteady flow reversal directly from the measured current signals, seems to be able to detect even a short time flow reversal. The method applied confirms the existence of a small backflow region located in front of the large solitary waves, which were excited on the surface of a liquid film flowing down an inclined stationary plate.

For instance, a sandwich probe has been used for the investigation of an adiabatic flow inside two-dimensional and three-dimensional channels to the wall flows interaction description [13]. This kind of multisegment probe can be used successfully for small superposed flow oscillations with known direction [14]. Otherwise, they are unsuitable for strongly fluctuating flows of low velocity and varying direction (e.g., recirculating two-phase flows in bubble columns). In addition, we have restricted our study to low oscillation amplitude ( $A < 1$ ). We should note also that the setup allows maximum amplitude of 100%. In the

Contributed by the Fluids Engineering Division of ASME for publication in the JOURNAL OF FLUIDS ENGINEERING. Manuscript received February 24, 2011; final manuscript received October 15, 2012; published online December 21, 2012. Assoc. Editor: Meng Wang.

literature, the approaches proposed to calculate the wall shear rate from the limiting diffusion current have some restrictions. In fact, most of them are valid for specific ranges of Péclet numbers and for moderate frequency noises on the ED measurements. A numerical study of the frequency response of sandwich electrochemical probes was carried out by Dumaine [15]. These sensors (probes) allow giving more coherent results in the case of reverse flow [16]. Thanks to the use of sandwich electrodiffusion probes, the measurement of wall shear rate components and the flow angle can be carried out. The principle of measurement is based on the comparison of the two currents resulting from the segments of the probe [17,18]. However, the sensitivity of this type of probe is important when the flow becomes perpendicular to the insulating gap. For this reason, we have focused our study to different cases (i.e., different oscillations frequencies and different flow directions).

The inverse method was introduced for the first time by Beck et al. [19] in order to solve heat transfer problems, then by Mao and Hanratty [16] and Maquinghem [20] to solve mass transfer problems. It is based on a sequential estimation in order to simulate the frequency response of an ED probe to a wall shear rate excitation  $S(t)$  by resolving the convection diffusion equation using the finite volume method [21]. This method is well developed by Rehimy et al. [22] with known simulated solutions of the diffusion-convection equation for wall shear rate determination. The concentration profile, determined numerically, allows the calculation of the instantaneous Sherwood number by integration, using the Simpson method, of the equation

$$\text{Sh}(t) = \overline{\text{Pe}}^{\frac{1}{3}} \int_0^l \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} dx \quad (1)$$

where  $c$  is the concentration and  $\text{Pe}$  is the Péclet number written as

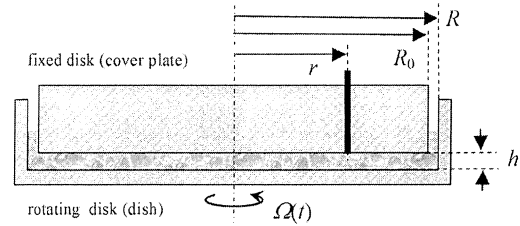
$$\overline{\text{Pe}} = \overline{S} \frac{l^2}{D} \quad (2)$$

where  $S$  is the wall shear rate ( $\text{s}^{-1}$ ),  $l$  the probe length (m), and  $D$  the diffusion coefficient ( $\text{m}^2/\text{s}^{-1}$ ).

The main purpose of this paper is to check and analyze the inverse method outputs to the experimental ED database constructed using the sandwich probe mounted flush on the fixed upper dish of the parallel plate disks. At low oscillatory Reynolds number, the inertia effect is generally neglected and the instantaneous shear rate follows the quasisteady approximation. We exploited this important property to validate the inverse method. Then we extended our study to wall shear rate determination using the inverse method for different frequencies and flow directions. For convenience of presentation, we developed firstly the results of the inverse method with experimental validation for the case of low frequency oscillations and low amplitude for a directional angle equal to zero to validate the inverse method. Then we focused on frequencies effect and flow direction effect. In such part, we present the time evolution of the mass transfer (Sherwood number) calculated via the direct method and compared with the experimental one resulting from the mass transfer measurements. We later illustrated how the inverse method allows the estimation of the wall shear rate by comparison of the experimental wall shear rate and the numerical one for the different cases studied.

## 2 Experimental Installation

The experimental installation of the Academy of Sciences of the Czech Republic (ASCR) Institute of Chemical Process Fundamentals (ICPF) has been used to realize a series of measurements of limiting diffusion current delivered by a sensor for known flow kinematics. It is composed of a parallel plate disk (PPD), a servo-



**Fig. 1 Experimental installation ( $r$  is the probe position (m),  $h$  is the gap thickness between the two disks (m),  $R$  is the disk radius (m))**

motor and its controller, an ED acquisition system EDWORK, and a personal computer (PC) (Fig. 1). The lower dish of the PPD is a rotating Plexiglas dish, while the upper disk is fixed. It serves as a base for fixing the sandwich ED probes.

The servomotor and its controller achieve a torsional viscometric flow between the two coaxial disks. It allows the imposition of a known flow kinematics (type sinusoidal),

$$\Omega(t) = \Omega_0(1 + A\cos(2\pi ft)) \quad (3)$$

where  $A$  is the oscillation amplitude,  $f$  is the oscillation frequency, and the base rotation speed  $\Omega_0$  is

$$\Omega_0 = 2\pi\omega/60 \quad (4)$$

where  $\omega$  is the base rotation speed in revolutions per minute (rpm).

The wall shear rate can be written for negligible angular inertia,

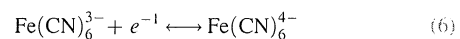
$$S(t) = \frac{\Omega(t)r}{h} \quad (5)$$

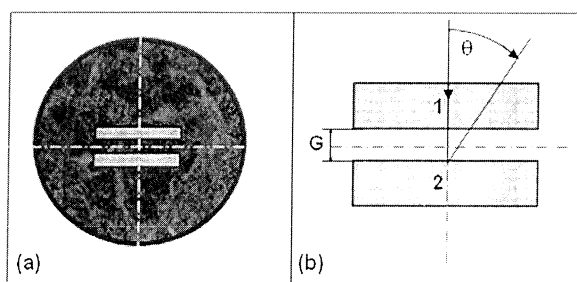
where  $h$  is the thickness of the gap between the rotating dish and the bottom of the fixed plate. It is equal to  $h = 0.43 \pm 0.02$  mm, and  $r$  is the radial distance (i.e., position of the ED probe  $r = 30$  mm (Fig. 1)).

The ED acquisition system EDWORK is composed of two three-channel connections to two three-segment ED cells (stages A and B). It serves for the ED processes control. Using the ED acquisition system EDWORK and the AD/DA NI card PCI-6221 (68 pin) under a PC environment of NI LabVIEW, we have achieved control of the ED data and the preliminary analysis. More details are available in Ref. [2,3]. The main purpose of the sensor mounted flush at the upper disk of the PPD is to measure the limiting diffusion currents for fluctuating evolution of the wall shear rate.

The two-segment electrochemical platinum sensor used was mounted flush to the inner surface of the upper disk of the PPD, while a well-known sinusoidal flow was imposed to the lower dish. The current delivered by the electrochemical sensor allowed the determination of the local and instantaneous mass transfer rate for known hydrodynamic oscillations, assured by the PPD. The counter electrode (the anode) is bigger than the working electrode in order to have diffusion control on the probe (sensor). A sandwich probe is schematically presented in Fig. 2. It is geometrically characterized by two segments on platinum separated by an insulated gap. The geometrical characteristics of the probe are resumed in Table 1. In the same table, we compare the characteristics of the real probe to those of the “mathematical concept” probe.

The electrolyte used was an equimolar ferri-ferrocyanide of concentration  $25 \text{ mol/m}^3$ . The physicochemical properties of the working fluid are resumed in Table 2. The chemical reaction equation between the ferricyanide ion and the ferrocyanide ion is





**Fig. 2** Mathematical concept schema of a sandwich probe composed of two rectangular segments separated by an isolated gap. (a) Global view. (b) View of the two segments separated by the isolated gap.

**Table 1** Geometrical characteristics of the sandwich probe used

No. of the segment of the sandwich probe	Segment no. 1	Segment no. 2
Area of the segment (mm <sup>2</sup> )	0.0421	0.0422
Length of the segment (mm)	0.0507	0.0496

Generally, the elimination of the migration current caused by the electric field is guaranteed using a supporting electrolyte. In our tests, we have used an excess of the potassium sulfate  $K_2SO_4$  (230 mol/m<sup>3</sup>) as a supporting electrolyte. The solution's viscosity is equal to  $0.997 \times 10^{-6} Pa \cdot s$  at 20 °C, and the coefficient of diffusion is equal to  $D = 0.817 \times 10^{-9} m^2/s$  at 21 °C.

According to Walters [24], secondary flows give rise to secondary pressures and secondary rates, which may be significant when the fluid inertia is important, as in the case of low viscosity liquids in high speed rotation. For this reason, we chose to work with low speed rotation (5 rpm).

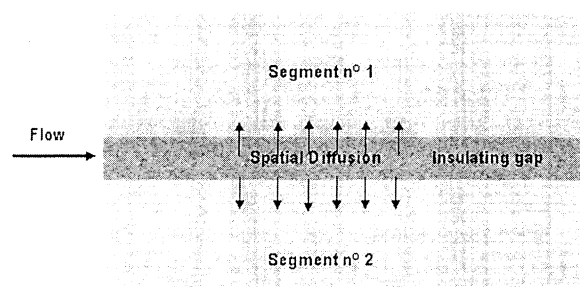
The effect of angular inertia [25] is characterized by the Stokes number,

$$St = \frac{2\pi fh^2}{\nu} \quad (7)$$

where  $\nu$  is the kinematic viscosity on m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>.

Many other researchers proposed different definitions of Reynolds number, such as Ellenberger and Fortuin [25], who illustrated that  $Re^* = (\Omega h^2 / \nu) = 1$  corresponds to the apparition of the inertia effect on a rheometer. It controls the effect of centrifugal inertia on secondary meridian flow. According to the geometrical characteristics of the PPD and to the fluid properties, this criterion corresponds to 50 rpm in our case of study. We should note that their proposed criterion is as good as any other definition when the simplex  $h/R$  is constant.

Sandwich probes are usually used for slowly varying flows and homogeneous liquids. Generally, the effect of insulating gap between the front and the back segment should be included in fast changing flows. Under the diffusion layer (DL) approximation, the limiting diffusion current delivered from the front segment is not affected by the downstream process, while the back segment one is lower in comparison with a single probe of the same dimensions [26]. Wein [26] studied the overall transient process in the



**Fig. 3** Effect of insulating gap—diffusion effect

case of a “zero insulating gap” under a Lévêque approximation. In analogy to steady-state and impedance characteristics, they proposed to calculate the current to back segment as the differences between the currents of the “fictitious” composite electrode  $i_{f+b}$  and its front  $i_f$ . Dumaine [15] studied numerically the frequency response of a double probe (two-segment probe) to fluctuations of the wall shear rate. He used the finite element method for resolving the convection diffusion equation. He assimilated the double probe to two segments of a fictive probe (i.e., nonisolating gap obtained by cutting the probe into two segments). He proposed then a formula related to the mass transfer coefficients of every double probe segment. The formula has some restrictions. In particular, it is limited to low amplitude of oscillations (less than 40%). It is no longer available for large amplitude of fluctuations.

The effect of insulating gap with and without longitudinal diffusion (Fig. 3) was studied by Wein and Wichterle [27]. It has been confirmed by measuring directional characteristics with a sandwich probe that not only homogeneous Newtonian liquid (FF25), but also strongly non-Newtonian polymer solution (CMC2FF25) does not display the apparent wall slip (AWS) effect with a nonlinear near-to-wall velocity profile.

According to Ling [28], the diffusion can be neglected for Péclet numbers greater than  $5 \times 10^5$ , while Rehimy et al. [22] demonstrated numerically using the inverse method that this range is not correct and that the tangential diffusion can be neglected for Pe greater than 1000.

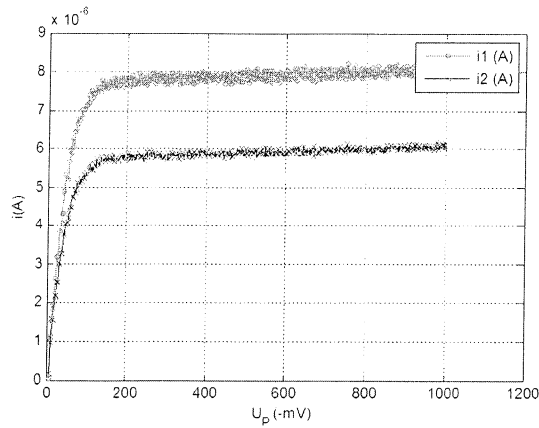
In this paper, we propose an application of the inverse method under the same conditions adopted by these researchers (i.e., the isolating gap effect was neglected). The different results obtained according to frequencies of oscillations and flow directions effects have been discussed.

### 3 Results and Discussions

**3.1 Qualification of the ED Measurements in the Parallel Plate Disks Using Sandwich Probe.** To qualify our ED results, especially before realizing the ED measurements, we have studied the voltage variations function of the current in order to determine the polarization voltage corresponding to the limiting diffusion current. Indeed, to guarantee that the polarographic process is controlled exclusively by the convective diffusion of the working electrode, preliminary tests have been realized in order to well choose a polarization voltage. For the ED measurements, the polarization voltage of the electrochemical solution is fixed to  $U_p = -800$  mV. It has been chosen in the diffusional plateau. A sampling of polarograms of current intensities of each segment of

**Table 2** Physicochemical properties of the working fluid

Electrochemical solution	Concentration	Inert in excess	Dynamic viscosity	Diffusion coefficient
Ferri/ferrocyanide of potassium	25 mol/m <sup>3</sup>	Potassium sulfate $K_2SO_4$ (200 mol/m <sup>3</sup> )	$\eta = 0.997 \times 10^{-6} Pa \cdot s$ at 20 °C	$D = 8.17 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$



**Fig. 4** Sampling of diagrams of the current intensities of each segment of the double probe for polarization voltage  $U_p$  ( $25 \text{ mol/m}^3$  of ferri-ferrocyanide of potassium,  $230 \text{ mol/m}^3$  of  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $S = 22 \text{ s}^{-1}$ )

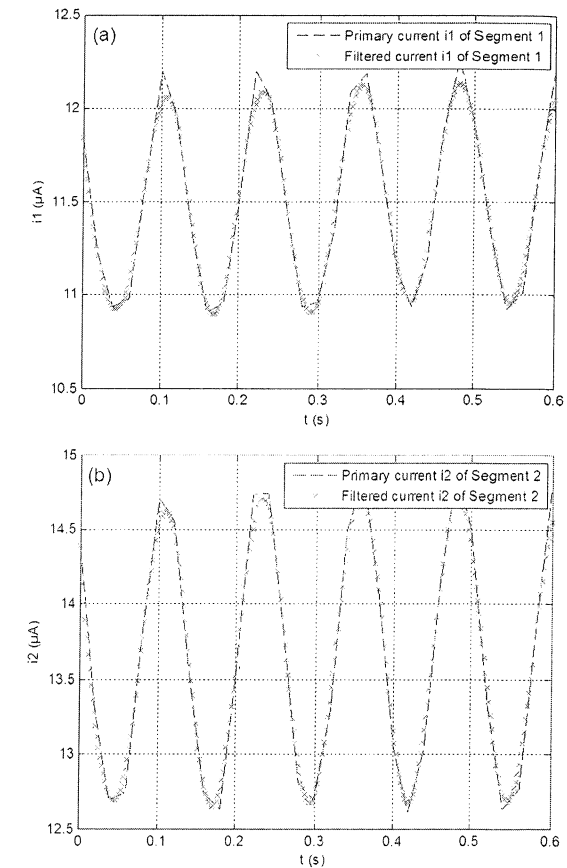
the sandwich probe for polarization voltage  $U_p$  is illustrated in Fig. 4. It highlights that, for a completely polarized electrode, the local current densities of the disk edge have finite values [29], corresponding to the limiting diffusion current. A sampling of the frequency response of a sandwich sensor to sinusoidal harmonic flow fluctuations is illustrated in Fig. 5. The primary signal (without any smoothing) and the smoothing signal have sinusoidal evolutions as the flow fluctuation one.

**3.2 Mass Transfer and Wall Shear Rate.** The primary analyses have been achieved using the specially designed ED acquisition system EDIKWORK, which permits also a simultaneous control of the ED. The inverse method is an iterative method, which necessitates the use of a well-known direct operator (parabolic boundary-value problem). Such an approach necessitates smoothing (filtering) primary data. Indeed, an algorithm using Matlab<sup>®</sup> has been developed for the postprocessing, the smoothing of the mass transfer signals, and the wall shear rate signals (Figs. 6–8). It permits, in particular, to numerically eliminate any possible noise effect due to the vibrations imposed to the torsional oscillatory flow. This generates treating of a long-term batch sample of mass transfer signal (or Sherwood number  $Sh(t)$ ). A sampling of dimensionless primary experimental instantaneous Sherwood number and the filtered one is presented in Fig. 6, while, in Fig. 7, we presented a sampling of dimensionless primary experimental instantaneous wall shear rate and the filtered one. The phase lag between the experimental instantaneous mass transfer and the wall shear rate is illustrated in Fig. 8.

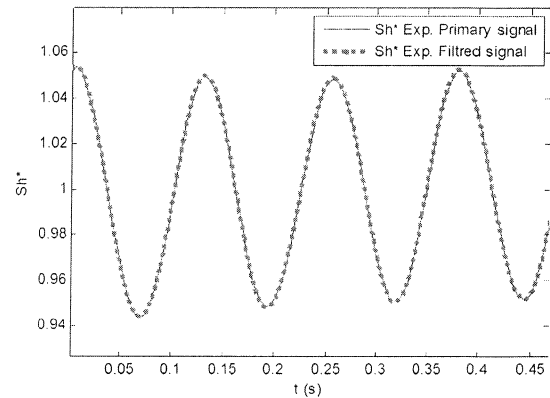
An estimated wall shear rate  $\bar{S}_{\text{num}}^*(t_i^*)$  was injected in the convection diffusion equation in order to calculate the numerical instantaneous Sherwood number  $Sh_{\text{num}}^*(t_i^*)$ . The minimization of the difference between the numerical instantaneous Sherwood number  $Sh_{\text{num}}^*(t_i^*)$  and the experimental instantaneous Sherwood number  $Sh_{\text{exp}}^*(t_i^*)$  calculated via the limiting diffusion current allows the determination of the wall shear rate,

$$S_{\text{exp}}^*(t_i^*) = \bar{S}_{\text{num}}^*(t_i^*) + \frac{Sh_{\text{exp}}^*(t_i^*) - \bar{Sh}_{\text{num}}^*(t_i^*)}{\left(\frac{\partial \bar{Sh}_{\text{num}}^*(t_i^*)}{\partial S^*}\right)_{\bar{S}_{\text{num}}^*(t_i^*)}} \quad (8)$$

where the quantity  $\left(\frac{\partial \bar{Sh}_{\text{num}}^*(t_i^*)}{\partial S^*}\right)_{\bar{S}_{\text{num}}^*(t_i^*)}$  is estimated numerically via the equation [22]



**Fig. 5** Frequency response of a sandwich sensor to sinusoidal harmonic flow fluctuations: sampling of current intensities of each segment of the double probe



**Fig. 6** Sampling of dimensionless primary experimental instantaneous Sherwood number and filtered one for  $Pe = 67$ ,  $A = 20\%$ ,  $F = 8 \text{ Hz}$ , and  $\theta = 0 \text{ deg}$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \bar{Sh}_{\text{num}}^*(t_i^*)}{\partial S^*}\right)_{\bar{S}_{\text{num}}^*(t_i^*)} \\ &= \frac{\left(\bar{Sh}_{\text{num}}^*(t_i^*, (1 + \varepsilon)\bar{S}_{\text{num}}^*) - \bar{Sh}_{\text{num}}^*(t_i^*, (1 - \varepsilon)\bar{S}_{\text{num}}^*)\right)}{2\varepsilon\bar{S}_{\text{num}}^*} \quad (9) \end{aligned}$$

where  $10^{-6} \leq \varepsilon \leq 10^{-3}$  [19].

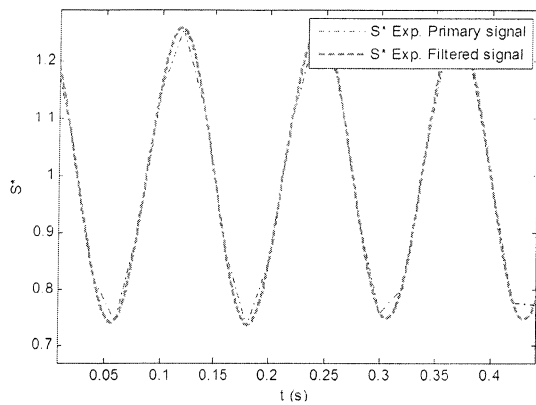


Fig. 7 Sampling of dimensionless primary experimental instantaneous wall shear rate and filtered one for  $Pe = 67$ ,  $A = 20\%$ ,  $F = 8$  Hz, and  $\theta = 0$  deg

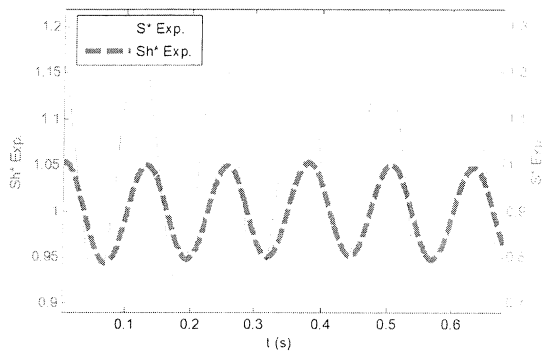


Fig. 8 Phase lag between experimental instantaneous mass transfer and wall shear rate for  $Pe = 67$ ,  $A = 20\%$ ,  $F = 8$  Hz, and  $\theta = 0$  deg

The new value of the wall shear rate obtained numerically  $S_{num}^*(t_i^*)$  was then injected again on the convection diffusion equation in order to recalculate the new value of  $Sh_{num}^*(t_i^*)$ .

The robustness of the inverse method for different cases of small amplitude oscillatory shear (SAOS) was studied. The results obtained for different critical positions, characterized by a directional angle relative to a pointer fixed on the sandwich probe mantle, were studied. The first position corresponds to a directional angle equal to zero. The second position corresponds to a directional angle equal to 90 deg (vertical position comparing to the first one as reference). Finally, we have studied the effect of a directional angle equal to 180 deg (inverse direction taking the first position as reference). The results were presented and discussed below.

### 3.3 Frequency Oscillation Effect on Wall Shear Rate of Oscillatory Torsional Flow.

It is generally impossible to separate different factors effects during a study. However, from a theoretical point of view, the significant complications involved by the real case of coupled factors can be simplified by considering such assumptions or hypotheses. Indeed, factors' impact are frequently separated or neglected in order to fulfill the study just on one effect. In addition, in this part of our study, our aims were to foresee the oscillation frequency effect on the instantaneous wall shear rate determined numerically via the inverse method applied to the sandwich probe frequencies responses and compared to the experimental wall shear rate calculated from the quasilinear approximation. We should note that, for a steady flow or a small

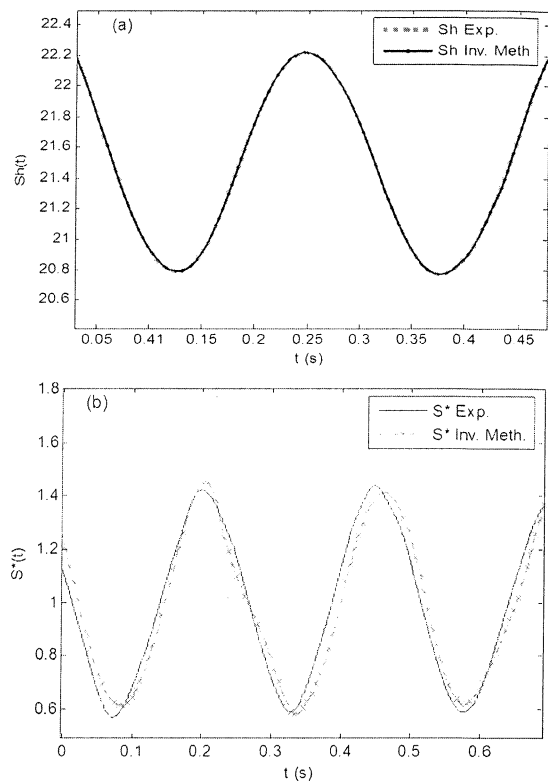


Fig. 9 (a) Time evolution of the Sherwood number obtained by the direct method and compared to the experimental one for  $Pe = 67$ ,  $A = 40\%$ ,  $F = 4$  Hz, and  $\theta = 0$  deg. (b) Time evolution of the wall shear rate obtained by the inverse method compared to the experimental one for  $Pe = 67$ ,  $A = 40\%$ ,  $F = 4$  Hz, and  $\theta = 0$  deg.

amplitude oscillatory shear (SAOS) (i.e., small amplitude harmonically fluctuating flow), the inverse operator (i.e., steady response, impedances) is generally known experimentally. For this reason, we chose to work with small-amplitude, harmonically fluctuating flow.

To demonstrate the possible effect of oscillation frequencies, we referred to ED results with two different oscillations frequencies ( $F = 4$  Hz) and ( $F = 8$  Hz). The time evolution of the mass transfer and the wall shear rate signals issued from the experimental ED results and the numerical one were presented for the lower oscillation frequency in Sec. 3.3, while in Sec. 3.4 we highlight the time evolution of the mass transfer and the wall shear rate signals for the higher frequencies of oscillatory torsional flow. This allowed us, in particular, to test the robustness of the inverse method to well predict the wall shear.

Figures 9(a) and 10(a) present the time evolution of the mass transfer signals calculated from the experimental ED results and the inverse method signals, respectively, for ( $F = 4$  Hz) and ( $F = 8$  Hz). They illustrate a good agreement between the experimental results issued from the probe response and the numerical results in respect to both amplitude ratio and phase lag.

Figures 9(b) and 10(b) indicate the time evolution of the dimensionless wall shear rate on the upper disk of the PPD for a Péclet number  $Pe = 67$ , respectively, for  $F = 4$  Hz and  $F = 8$  Hz. Two principles remarks can be announced basing on these figures. Firstly, they demonstrate that the dimensionless wall shear rate determined numerically leads to well follow the experimental one, even for low Péclet numbers (i.e., a significant diffusion effect). Secondly, they prove that, for a directional angle  $\theta = 0$  deg, the inverse method gives a good estimation of the wall shear rate. The previous illustrations show that the inverse method is

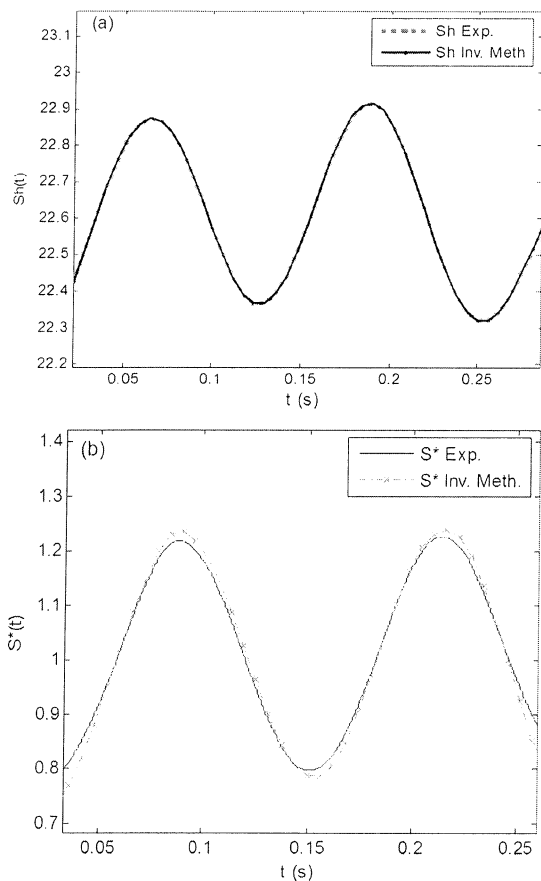


Fig. 10 (a) Time evolution of the mass transfer obtained by the direct method and compared to the experimental one for  $Pe = 67$ ,  $A = 20\%$ ,  $F = 8$  Hz, and  $\theta = 0$  deg. (b) Time evolution of the wall shear rate obtained by the inverse method and compared to the experimental one for  $Pe = 67$ ,  $A = 20\%$ ,  $F = 8$  Hz, and  $\theta = 0$  deg.

experimentally validated for different frequencies of oscillations under the conditions considered. A good smoothing of the primary data was necessary to the convergence of the sequential method. The “step” between two successive Sherwood numbers (mass transfer signals) should be as small as possible. This generates a large time of calculation, but assures the convergence of the sequential method. In our study, we have chosen  $\varepsilon = 10^{-4}$  for the calculation of the quantity  $\left( \frac{\partial \bar{Sh}_{num}^*(t_i^*)}{\partial S^*} \right)_{S_{num}^*(t_i^*)}$  using Eq. (9). This value permits us to obtain a linear evolution between  $Sh(t_i^*)$  and  $S^*(t_i^*)$  [22]. It corresponds to an optimal value of the numerical derivate quantity  $\left( \frac{\partial \bar{Sh}_{num}^*(t_i^*)}{\partial S^*} \right)_{S_{num}^*(t_i^*)}$ .

We have remarked that a bad initialization of  $S_{num}^*(t^* = t_0^*)$  generates a long calculation time for the resolution of the inverse problem on the quasisteady regime, which introduces a difference between the numerical solution and the experimental one on the beginning of the resolution. This problem is generally re-encountered when the axial diffusion has a significant effect. More details are available in Refs. [22] and [30].

**3.4 Flow Direction Effect on Wall Shear Rate of Oscillatory Torsional Flow.** The protocol of ED measurement and its analysis using the specially designed ED acquisition system EDIKWORK and LabView are very important in the qualification of the ED results. To demonstrate the possible impact of

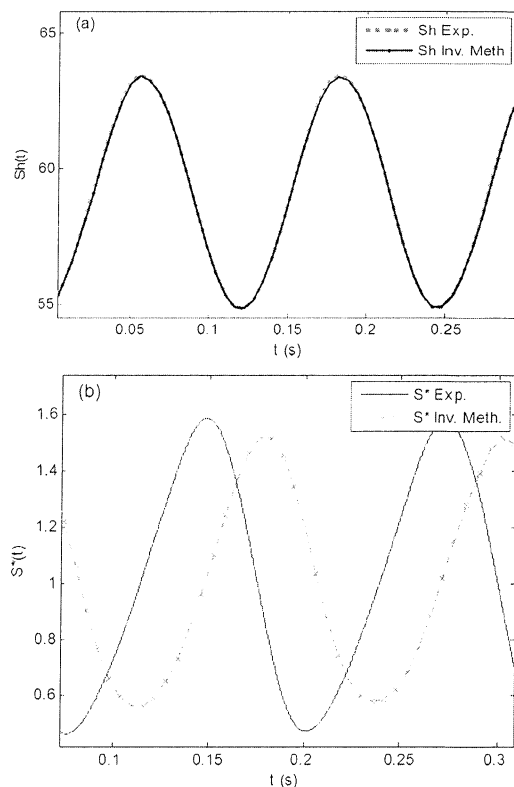


Fig. 11 (a) Time evolution of the mass transfer obtained by the direct method and compared to the experimental one for  $Pe = 2234$ ,  $A = 60\%$ ,  $F = 8$  Hz, and  $\theta = 90$  deg. (b) Time evolution of the wall shear rate obtained by the inverse method and compared to the experimental one for  $Pe = 2234$ ,  $A = 60\%$ ,  $F = 8$  Hz, and  $\theta = 90$  deg.

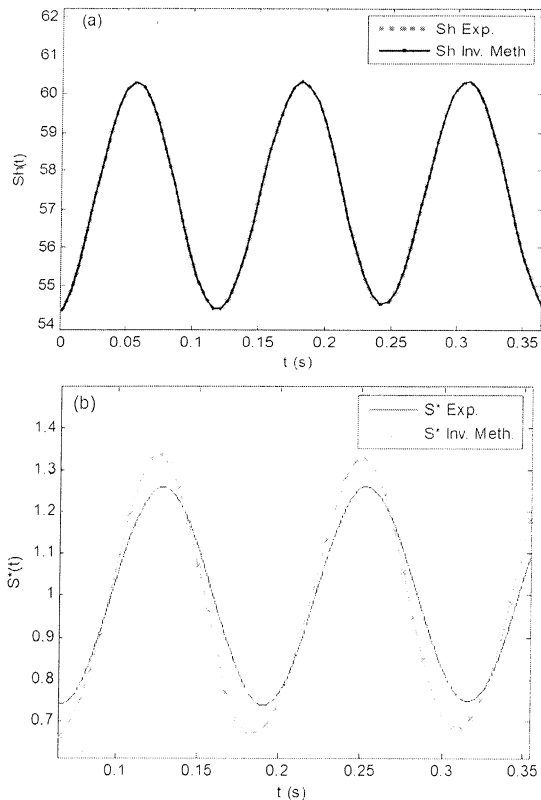
flow directions, we referred to a series of ED measurements. The measurements have been performed for different directional angles. The results were presented according to an increasing directional angle chronometry (i.e., successively 90 deg and 180 deg) and were compared also with the results obtained in Sec. 3.3, where the flow direction corresponds to 0 deg.

For high frequency of fluctuations where the regime is strongly unsteady, the different linear approaches became wrong, because the average and fluctuating equations are coupled. The average value depends on the fluctuations.

The time evolution of the Sherwood numbers results from the mass transfer delivered by the ED sensor are illustrated for a directional angle equal, respectively, to 90 deg and 180 deg in Figs. 11(a) and 12(a). Also included in the figures is the numerical time evolution of the Sherwood numbers obtained from the direct method. In our case of study, the Péclet number is equal to  $Pe = 2234$ . Consequently, the diffusion effect can be neglected (Table 3) [22]. As we can see, the different figures illustrate a good agreement between the numerical results and the experimental ones in respect to both amplitude ratio and phase lag.

The time evolutions of the dimensionless wall shear rate on the upper disk of the PPD are shown in Figs. 11(b) and 12(b) for different directional angles (i.e.,  $\theta$  respectively equals to 90 deg and 180 deg) for a Péclet number  $Pe = 2234$ . We present in the same figures the numerical time evolution of the wall shear rate obtained from the inverse method. The numerical wall shear rate evolution is in agreement with the experimental one. The validation of the inverse method in the case of nonsignificant diffusion effect is thus illustrated.

When the directional angle increases to 90 deg (Fig. 11(b)), we show that the inverse method is a little shifted and has



**Fig. 12** (a) Time evolution of the mass transfer obtained by the direct method and compared to the experimental one for  $Pe = 2234$ ,  $A = 40\%$ ,  $F = 8$  Hz, and  $\theta = 180$  deg. (b) Time evolution of the wall shear rate obtained by the inverse method and compared to the experimental one for  $Pe = 2234$ ,  $A = 40\%$ ,  $F = 8$  Hz, and  $\theta = 180$  deg.

**Table 3** Péclet number related to the diffusion effect

$\omega$ (rpm)	$\Omega$ (rad/s)	$S$ ( $s^{-1}$ )	$Pe$
3	0.31	21.90	67.03
5	0.52	36.51	111.72
30	3.14	219.07	670.34
50	5.23	365.11	1117.24
70	7.32	511.16	1564.14
100	10.46	730.23	2234.49

approximately the same amplitude of oscillation as the experimental wall shear rate. This can be due to the angle flow effect on the frequency response of the sandwich probe or to the insulating gap effect neglected on the numerical method. In fact, when the directional angle was equal to 0 deg, both the phase and the amplitude of the time evolution of the numerical wall shear rate signals were well predicted. We should note that this may be accentuated by the oscillation amplitude effect.

The point of merit of the inverse method is that it is useful for the determination of the instantaneous wall shear rate for a large range of Péclet numbers ( $67 \leq Pe \leq 2234$ ).

While the directional angle increases to the double (i.e.,  $\theta = 180$  deg (Fig. 12(b))), the flow direction is the opposite one comparing to the reference one (i.e.,  $\theta = 0$  deg (Fig. 10(b))). The inverse method within the neglected insulating gap effect assumption gives a good agreement with experimental ED results. We prove that the inverse method well predicts the instantaneous wall shear rate. For instance, the comparison of Fig. 11(b) (i.e.,

$\theta = 90$  deg) to Fig. 12(b) (i.e.,  $\theta = 180$  deg) demonstrates that the little shift detected in the case of directional angle  $\theta = 90$  deg disappears while the directional angle increases to  $\theta = 180$  deg.

Indeed, we can see that the inverse method output leads to well follow the shear rate at the wall of the upper disk of the parallel plate disks, while the directional angle remains equal to 180 deg under the experimental conditions of high Péclet number (non-significant diffusion effect). This proves that the shift source of error for the directional angle 90 deg case is probably due to the sensitivity of the double probe to such a direction. In fact, the sandwich probe is sensitive to the angle flow and can give errors for some critical flow directions [31]. It can be used successfully for small superposed flow oscillations with known direction [14]. However, they are unsuitable for strongly fluctuating flows of low velocity and varying direction.

## 4 Conclusions

Electrodiffusion measurements were conducted on a parallel plate disk using a sandwich ED sensor. We experimentally measured the limiting diffusion current delivered by the sensor and determined the instantaneous and local mass transfer variations. The frequency response of a sandwich sensor to sinusoidal harmonic flow fluctuations was studied in order to test the robustness of the inverse method to determine the wall shear rates from mass transfer signals. The obtained results for different critical flow directions, characterized by a directional angle relative to a pointer fixed on the sandwich probe mantle, were discussed. The inverse method, based on the inversion of the convection diffusion equation, has been validated under the hypothesis of a neglecting insulating gap effect. The obtained results demonstrated that for different frequencies, different amplitude of oscillations, and different flow directions, the inverse method is in a good agreement with the ED results (i.e., the wall shear rate was correctly predicted). A sandwich probe can be used successfully for small superposed flow oscillations with known direction.

## Acknowledgment

This work was supported by the “Agence Nationale de la Recherche (ANR), France” by Grant No. ANR-08-BLAN-0184-02, GEPEA Laboratory and the Department of Energetic and Environmental Systems at École des Mines de Nantes and the Academy of Sciences of the Czech Republic (ASCR), Institute of Chemical Process Fundamentals (ICPF). These supports are gratefully acknowledged.

## Nomenclature

- $A$  = relative amplitude of superposed harmonic fluctuations [1]
- $c$  = molar concentration ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
- $D$  = diffusion coefficient of a depolarizer ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
- $f$  = frequency of the superposed harmonic fluctuations (Hz)
- $G$  = gap thickness between the front and the back segments (m)
- $h$  = thickness of the gap between rotating dish and upper fixed plate (m)
- $i$  = current intensity (A)
- $l$  = width of the probe (m)
- $r$  = radial distance of the ED probe from rotation axis (m)
- $S$  = wall shear rate ( $\text{s}^{-1}$ )
- $t$  = time (s)
- $V$  = velocity components (m/s)
- $x, y$  = coordinates (m)

## Greek Symbols

- $\varepsilon$  = constant used in the inverse method
- $\theta$  = directional angle relative to a pointer, fixed on the sandwich probe mantle (deg)
- $\mu$  = dynamic viscosity of the solution (Pa s)

$\nu$  = kinematic viscosity of the solution ( $\text{m}^2/\text{s}$ )  
 $\Omega$  = rotation speed of the rotating dish in the PPD ( $\text{rad/s}$ )  
 $\omega$  = base rotation speed in revolutions per minute (rpm)

## Subscripts

exp = experimental  
grad = gradient  
num = numerical  
Pe = Péclet number  
PPD = parallel plate disks  
Re = Reynolds number  
 $S_0$  = base shear rate ( $\text{s}^{-1}$ )  
Sh = Sherwood number  
Up = polarization voltage ( $-\text{mV}$ )

## Superscripts

\* = dimensionless  
\_ = temporal average

## Shorthands

AD = analog/digital (converter)  
ED = electrodiffusion  
NI = National Instruments (USA)  
PC = personal computer

## References

- [1] Reiss, L. P., and Hanratty, T. J., 1963, "An Experimental Study of the Viscous Sublayer," *AIChE J.*, **2**, pp. 154–160.
- [2] Lebouché, M., 1968, "Contribution à l'étude des Mouvements Turbulents des Liquides par la Méthode Polarographique," Ph.D. thesis, University of Nancy, France.
- [3] Selman, J. R., and Tobias, C. W., 1978, "Mass-Transfer Measurements by the Limiting-Current Technique," *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 10, T. B. Drew, G. R. Cokelet, J. V. Hoopes, Jr., and T. Vermeulen, eds., Academic, New York, pp. 211–318.
- [4] Souhar, M., 1982, "Contribution à l'étude Dynamique des Écoulements Diphasiques Gaz-Liquide en Conduite Verticale: Cas des Régimes à Bulles et à Poches," Ph.D. thesis, INPL, Nancy, France.
- [5] Sobolik, V., Wein, O., and Wichterle, K., 1996, "Transient Technique in Electrodiffusion Measurements," Proc. of 4th Electro. Diffusion Workshop, Lahnstein.
- [6] Lévêque, M. A., 1928, "Les Lois de Transmission de la Chaleur par Convection," *Ann. Mines*, **13**, pp. 381–412.
- [7] Hanratty, T. J., and Campbell, J. A., 1983, "Measurement of Wall Shear Stress," *Fluid Mechanics Measurements*, R. J. Goldstein, ed., Hemisphere, Washington.
- [8] Deslouis, C., Gil, O., and Tribollet, B., 1990, "Frequency Response of Electrochemical Sensors to Hydrodynamic Fluctuations," *J. Fluid Mech.*, **215**, pp. 85–100.
- [9] Wein, O., Sobolik, V., and Tihon, J., 1997, "Dynamics of Electrodiffusion Friction Probes. II. Shape-Dependent Impedance," *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **62**, pp. 420–441.
- [10] Sobolik, V., Wein, O., and Čermák, J., 1987, "Simultaneous Measurement of Film Thickness and Wall Shear Stress in Wavy Flow of Non-Newtonian Liquids," *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **52**, pp. 913–928.
- [11] Py, B., and Gosse, J., 1969, "Sur la Realization d'une Sonde Polarographique Sensible à la Vitesse et à la Direction de l'écoulement," *C. R. Acad. Sci. Paris*, **269**, pp. 401–405.
- [12] Tihon, J., Tovchigrechko, V., Sobolik, V., and Wein, O., 2003, "Electrodiffusion Detection of the Near-Wall Flow Reversal in Liquid Films at the Regime of Solitary Waves," *J. Appl. Electrochem.*, **33**, pp. 577–587.
- [13] Gradeck, M., and Lebouché, M., 1998, "Wall Shear Measurements Inside Corrugated Channels Using the Electrochemical Technique," *Exp. Fluids*, **24**, pp. 17–26.
- [14] Sobolik, V., and Wein, O., 1990, "Three-Segment Electrodiffusion Probes for Measuring Velocity Fields Close to a Wall," *Exp. Fluids*, **9**, pp. 43–48.
- [15] Dumaine, J. Y., 1981, "Etude Numérique de la Réponse en Fréquence des Sondes Electrochimiques," *Let. Heat Mass Transfer*, **8**, pp. 293–302.
- [16] Mao, Z., and Hanratty, T. J., 1992, "Measurement of Wall Shear Rate in Large Amplitude Unsteady Flows," *Exp. Fluids*, **12**, pp. 342–350.
- [17] Deslouis, C., Huet, F., Gil, O., and Tribollet, B., 1993, "Spectral Analysis of Wall Turbulence With a Bicircular Electrochemical Probe," *Exp. Fluids*, **16**, pp. 97–104.
- [18] Py, B., 1973, "Etude Tridimensionnelle de la Sous-Couche Visqueuse Dans une Veine Rectangulaire par des Mesures de Transfert de Matière en Paroi," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **16**, pp. 129–144.
- [19] Beck, J. V., Blackwell, B., and St-Clair C. R., 1985, *Inverse Heat Conduction*, Wiley, New York.
- [20] Maquinghem, T., 1999, "Métrologie Tridimensionnelle Instationnaire à l'aide de la Méthode Polarographique," Ph.D. thesis, University of Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Valenciennes, France.
- [21] Patankar, S. V., 1980, *Numerical Heat Transfer Fluid Flow*, Hemisphere, New York.
- [22] Rehim, F., Aloui, F., Ben Nasrallah, S., Doublié, L., and Legrand, J., 2006, "Inverse Method for Electrochemical Diagnostics of Flows," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **49**, pp. 1242–1254.
- [23] Wein, O., Sobolik, V., and Kiefmann, J., 2008, "EDWork II. The EDIK Device," Research Report ICPF No. 2008/5.
- [24] Walters, K., 1975, *Rheometry*, Chapman and Hall, London.
- [25] Ellenberger, J., and Fortuin, J. M. H., 1985, "A Criterion for Purely Tangential Laminar Flow in the Cone-and-Plate Calibrator and the Parallel-Plate Calibrator," *Chem. Eng. Sci.*, **40**(1), pp. 111–116.
- [26] Wein, O., 2006, "Effect of Insulating Gaps on the Dynamics of Electrodiffusion Friction Probes II. Voltage-Step Transient and Impedance," Research Report ICPF No. 2006/9.
- [27] Wein, O., and Wichterle, K., 2008, "Theory of Electrodiffusion Friction Probes in Microdisperse Liquids 8: Effect of Apparent Wall Slip and Insulating Gaps on the Directional Characteristics," Research Report No. 7/2008.
- [28] Ling, S. C., 1963, "Heat Transfer From a Small Isothermal Spanwise Strip on an Insulated Boundary," *ASME J. Heat Transfer*, **85**(3), pp. 230–235.
- [29] Geshev, P. I., and Safarova, N. S., 1999, "Angular and Transient Characteristics of Circular Electrochemical Friction Probes," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **42**, pp. 3183–3188.
- [30] Aloui, F., Rehim, R., Dumont, E., and Legrand, J., 2008, "Inverse Method Applied for the Determination of the Wall Shear Stress Rate in a Scraped Surface Heat Exchanger Using the Electrochemical Technique," *Int. J. Electrochem. Sci.*, **3**, pp. 676–690.
- [31] Barbeau, F., Sobolik, V., Martemianov, S., and Gbahoue, L., 1998, "Caractéristique Directionnelle Calculée et Mesurée d'une Sonde Electrochimique," *C. R. Mec.*, **330**, pp. 433–436.



## **Annexe 2 :**

Quelques extraits de ma production scientifique  
sur la modélisation thermodynamique des  
procédés énergétiques



## ON SOLAR ABSORPTION REFRIGERATOR'S PERFORMANCES

Emna Berrich, Ali Fellah, Ammar Ben Brahim, Fethi Aloui, Michel Feidt

## ОТНОСНО ХАРАКТЕРИСТИКИТЕ НА ХЛАДИЛНИК РАБОТЕЩ СЪС СЛЪНЧЕВА АБСОРБЦИЯ

Емна Бериш, Али Феллах, Амар Бен Брахим, Фети Алуи, Мишел Фейт

**Abstract:** Solar absorption refrigerator's performances are analysed by a conceptual optimization. The simulation is based on hierarchical decomposition, on the principles of the endoreversibility, respectively of the exoreversibility of the solar absorption refrigerators. Optimization is carried out by adopting the method of Lagrange multipliers. This methodology was been applied to absorption cycle composed of a solar concentrator (hot source), a thermal solar converter (thermal engine 1), an intermediate source, a cold source and four main elements: a generator, an absorber, a condenser and an evaporator. The generator and the absorber constitute a thermal engine ET2 and the whole condenser evaporator forms the thermal receptor RT. The parameterization of the installation comprises fluxes and powers and the temperatures that reign in the thermal machine compartments. This made it possible to get out two equation systems which guarantee the coupling of general optimal performance characteristics of a simple effect solar absorption cycle. The functional and conceptual characteristics are studied. In particular, the effect of the external sources temperatures on the performances is discussed. These results are interesting in absorption machine's conception viewpoint. They encourage studies in an irreversible way.

**Keywords:** Absorption refrigerator, Solar energy, Optimization, Hierarchical decomposition, Endoreversibility, Exoreversibility.

### 1. INTRODUCTION

The ideal solar absorption refrigerator's performance coefficient,  $COP_{Carnot}$ , possesses greater values compared to those of real irreversible machines. The latest kind of machines cannot achieve  $COP_{Carnot}$ . For this reason it doesn't have a convenient utility. However, it is necessary to get a coefficient of real irreversible performance, so it is necessary to pass by intermediate approaches as endoreversible and exoreversible ones. During latest years, several works [1-8] have been dedicated to the solar driven refrigeration. They have been interested in the thermodynamic of absorption refrigerators. Others [9-18] studied the performance analysis according to the intermediate models i.e. the endoreversible or irreversible models. Using a transfer Newton law, the performances of four sources models were investigated in the works of Chen and al. [18-20], Shi and Chen [21]. All these researches are oriented toward the absorption machines efficiency improvement.

The ideal performance coefficient,  $COP_{Carnot}$ , possesses greater values compared to those of real irreversible machines. For this reason it doesn't have a convenient utility. However, endoreversible and exoreversible models present a COP values closer to the real irreversible one. In this paper, a comparison is made between results achieved by both an endoreversible and an exoreversible absorption

refrigerator models. Hierarchical decomposition is associated to the endoreversibility and exoreversibility principles. Optimization is carried out by adopting the method of Lagrange multipliers.

### Nomenclature

A : Area ( $m^2$ )  
 COP : Coefficient of performance (-)  
 Q : Cooling/Heating load (kW)  
 T : Temperature (K or °C)  
 U : Global heat exchange coefficient ( $kW/m^2.K$ )  
 W : Power (kW)  
 R : Efficiency  
 I : Lagrange multiplier

### Subscriptions

a : Absorber  
 c : Condenser  
 cs : Solar collector  
 e : Evaporator  
 fc : Coolant fluid  
 g : Generator  
 h : High temperature  
 r : Low temperature  
 ref. : Refrigeration  
 sf : Cooled source  
 si : Intermediate source  
 u : Utile

## 2. HIERARCHICAL DECOMPOSITION OF THE MODEL

Hierarchical decomposition is usually used in mechanical structure engineering. Here, the methodology is applied to an absorption refrigeration cycle. It is composed by a solar concentrator (hot source), a thermal solar converter (thermal engine 1), an intermediate source, a cold source and four main elements: a generator, an absorber, a condenser and an evaporator. Both the generator and the absorber constitute a thermal engine TE2 and both the condenser and the evaporator form the thermal receptor TR. The exchanged fluxes and powers that reign in the different compartments of the machine are mentioned in Fig. 1.

The decomposition, represented in Fig. 2, consists in a four levels subdivision. The first level (L.I) presents the compact global system (TE<sub>1</sub> + TE<sub>2</sub> + TR). This level is decomposed in two sublevels (N.II.1 and 2) the thermal converter (TE<sub>1</sub>) and the command and refrigeration system (TE<sub>2</sub>+TR). This last is subdivided to give the two sublevels composed by the thermal engine TE<sub>2</sub> and the thermal receptor TR. The level (L.VI) is composed essentially by the four elements: generator, absorber, condenser and evaporator.

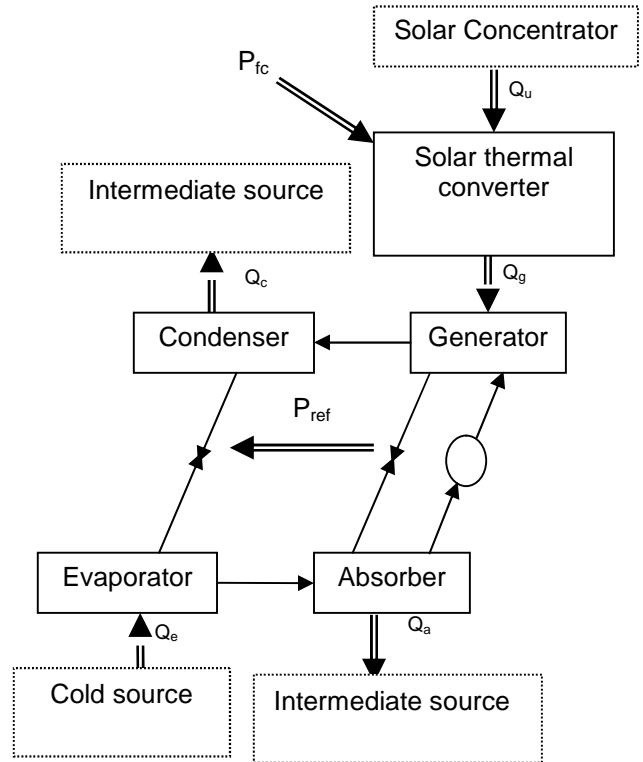


Fig. 1. Composition of a solar absorption refrigerator.

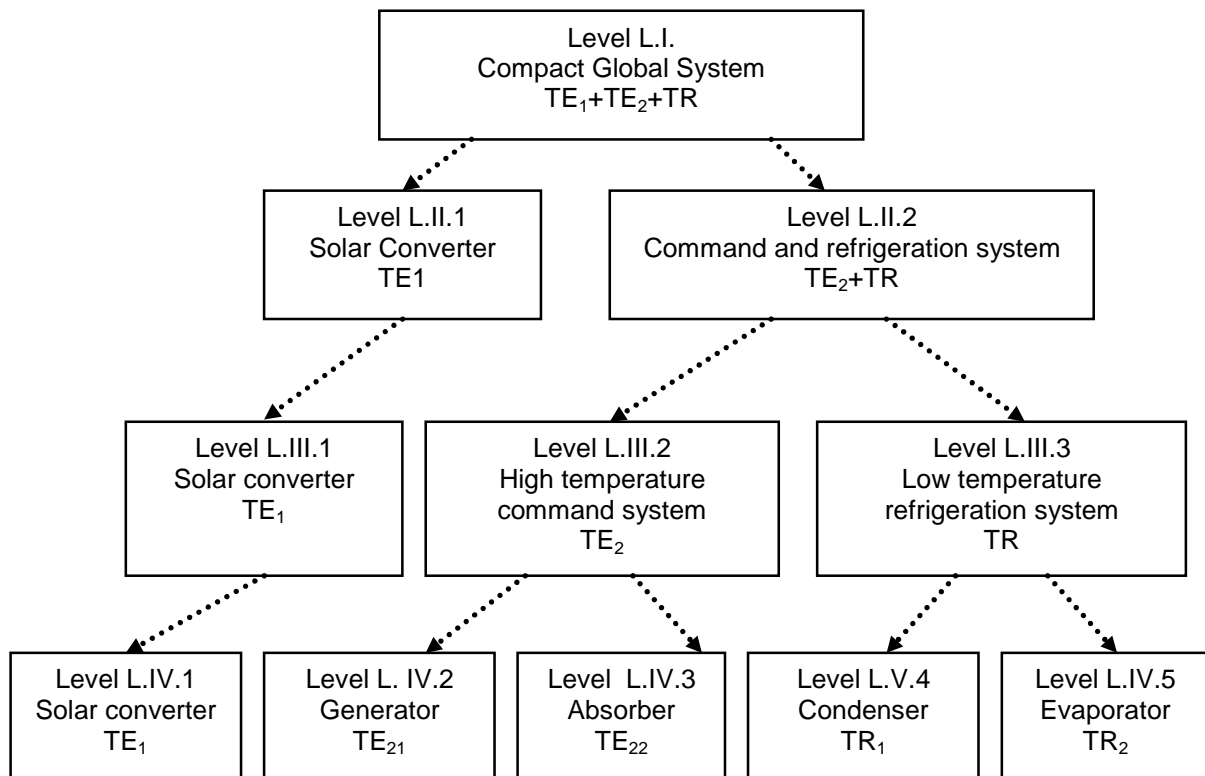


Fig. 2. Hierarchical decomposition of the solar absorption refrigerator.

### 3. GENERAL CHARACTERISTICS OPTIMIZATION

According to the functional and conceptual unknowns' apparition in the mathematical model, the study could concern a sublevel, a level or a set of sublevels. Mathematical equations present then some couplings between the optimal performance characteristics of the cycle. Let's consider, as an example, the subsystem formed by the solar thermal converter (TE<sub>1</sub>). The Fig. 3 represents its equivalent model.

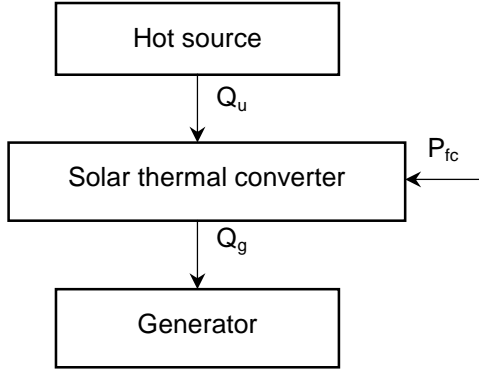


Fig. 3. Thermal solar converter model (TE<sub>1</sub>)

The heat transfers obey a linear law. They are defined as follow:

$$(1) \quad Q_g = U_g A_g (T_{cs} - T_g)$$

This subsystem also receives the  $Q_u$  flux of the solar concentrator defined by:

$$(2) \quad Q_u = UA_u (T_{sc} - T_{cs})$$

The coefficient of performance is expressed according to the type of machine. For a refrigerator, it is equal to:

$$(3) \quad COP = \frac{Q_e}{Q_g + W}$$

While disregarding the power  $W$ , the coefficient of performance for an absorption refrigerator is written:

$$(4) \quad COP = \frac{Q_e}{Q_g}$$

Introducing the power  $P_{ref}$  exchanged between the thermal engine TE<sub>2</sub> and the thermal receptor TR, the expression (4) could be written as:

$$(5) \quad COP = \frac{P_{ref}}{Q_g} \frac{Q_e}{P_{ref}}$$

The two ratios in this last expression are the efficiencies respectively of TE<sub>2</sub> and of the TR. While

replacing these efficiencies by their mathematical expressions [15], the COP takes the form:

$$(6) \quad COP = \left[ 1 - \frac{T_{si}}{T_{sc} - \frac{Q_g}{A_h U_h}} \right] \left[ \frac{T_{sf} - \frac{Q_e}{U_r A_r}}{T_{si} - T_{sf} + \frac{Q_e}{U_r A_r}} \right]$$

where:

$$(7) \quad U_h = \frac{U_g U_a}{(\sqrt{U_g} + \sqrt{U_a})^2}$$

and:

$$(8) \quad U_r = \frac{U_e U_c}{(\sqrt{U_e} + \sqrt{U_c})^2}$$

The heat transfer areas of the thermal engine and the thermal receptor are respectively:

$$(9) \quad A_h = A_g + A_a$$

$$(10) \quad A_r = A_c + A_e$$

$$(11) \quad A = A_h + A_r$$

The Lagrange function is [4]:

$$(12) \quad L(I, T_j) = F + I_k \left( \sum Q_i \right) + I_{k+1} \left( \sum \frac{Q_i}{T_j} \right)$$

where  $T_j$  is the temperature of the heat sink corresponding to the interface  $i$ .

In the case of a three sources refrigerator, and the presence of the first and the second principle of thermodynamic in the constraints in the Lagrange multipliers optimization, the mathematical system regrouping the functional and conceptual parameters could be deduced:

- For the endoreversible model:

$$(13) \quad -1 + I \frac{T_{cs}}{T_g^2} = 0$$

$$(14) \quad UA_g + UA_u - I \left[ UA_u \frac{T_{sc}}{T_{cs}^2} + UA_g \frac{1}{T_g^2} \right] = 0$$

$$(15) \quad UA_u \frac{(T_{sc} - T_{cs})}{T_{cs}} - UA_g \frac{(T_{cs} - T_g)}{T_g} = 0$$

- For the exoreversible model:

$$(16) \quad -1 + I \frac{T_{cs}}{T_{sc}^2} = 0$$

$$(17) \quad -1 + I \frac{T_{cs}}{T_g^2} = 0$$

$$(18) UA_u \frac{(T_{sc} - T_{cs})}{T_{sc}} - UA_g \frac{(T_{cs} - T_g)}{T_g} = 0$$

The partial derivatives of the Lagrange L in relation to the multiplier  $\lambda$  and to the temperatures  $T_j$  form a hyper-static system of equations. This system does not present all necessary parameters to the definition of the functional and conceptual features of the cycle. To have a system including all the unknown parameters, it will be necessary to apply this optimization step successively to different levels of the sub-structuring.

#### 4. RESULTS AND DISCUSSION

The analysis of the endoreversible model has permitted to derive that the frigorific fluid and the rich solution temperatures respectively in the condenser and the absorber are equal according to the same external source connection of the two elements.

The point of merit is that in the chosen temperature ranges, the COP has a real aspect. It varies from 0.28 to 0.575, which define the convenient work zone. Regarding the influence of the intermediate source's temperature  $T_{si}$  (Fig. 4), the existence of an optimal temperature  $T_{si}$  equal to 28°C with a correspondent COP of 0.48 could be notified. It has a great influence on the cycle performances. But, there is no need to increase infinitely the temperature  $T_{sc}$ . It makes a COP asymptotic variation. The COP takes then a constant value 0.455. The exoreversible results shows that the maximal COP related to the temperature ranges is in the order of 0.385 for a  $T_{si}$  of 27°C (Fig. 5).

Mathematical relations between the interfaces conductances and the thermal solar converter one have been derived. The Fig. 6 shows the influence of the intermediate source's temperature  $T_{si}$  on the ratio of the interface i conductance and the solar converter conductance  $UA_i/UA_u$ , renowned  $\alpha$ . The endoreversible simulations prove that in the chosen temperature ranges of  $T_{si}$ ,  $\alpha$  varies from 0.32 to 1.6. When the  $T_{si}$  values are greater than 50°C, the ratios have tendency to converge toward the equality. The ratio related to the evaporator is the biggest when compared to those of the condenser, generator and finally the absorber. These results are interesting regarding the absorption machines design viewpoint. In fact, they permit the conceptual feature deduction. As an example, for  $T_{si}$  equal to 40°C, the  $UA_i/UA_u$  of the evaporator, the condenser, the generator and the absorber are respectively equal to 1.62, 1.2, 0.96 and 0.55.

The variations of the COP according to the variations of the heat transfer areas  $A_h$  and  $A_r$ , are also studied (Fig. 7). For the endoreversible model, when  $A_h$  increases, the output of the thermal receptor  $R_{TR}$  decreases and the thermal motor one  $R_{TE2}$  increases (Fig. 7.a). An intercept point exists and it corresponds to the equality between the two outputs (in the order of 0.68). This point corresponds also to  $A_h$  and  $A_r$  respectively equal to 0.35 m<sup>2</sup> and 0.625 m<sup>2</sup>. In this case, the COP is equal to 0.46. When  $T_{si}$  increases, the thermal receptor efficiency  $R_{TR}$  increases and the thermal engine one  $R_{TE2}$  decreases. When  $T_{sf}$  increases, it exist an intercept point corresponding to the equality between the two efficiencies (in the order of 0.68). This point corresponds to  $T_{si}$ ,  $T_{sf}$  and  $T_{sc}$  respectively equals to 28°C, 10.5°C, and 116°C and to a COP value equal to 0.46.

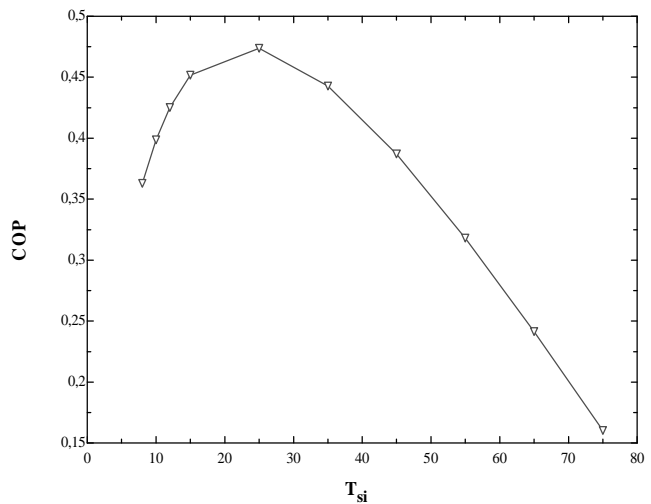


Fig. 4. Influence of intermediate source temperature  $T_{si}$  on the COP for endoreversible model.

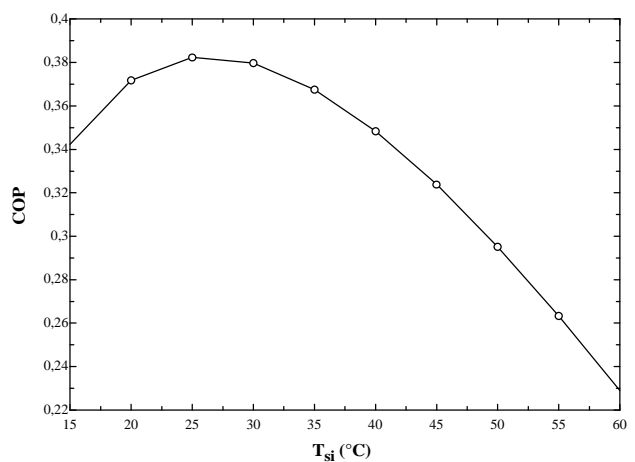


Fig. 5. Influence of intermediate source temperature  $T_{si}$  on the COP for exoreversible model.

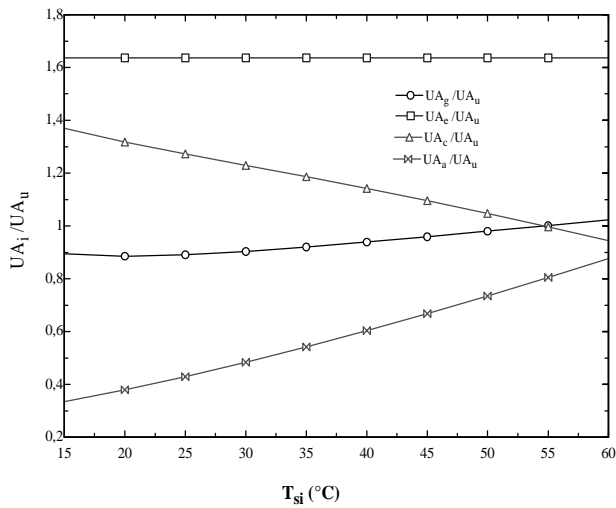


Fig. 6. Influence of intermediate source temperature  $T_{si}$  on  $U_{Ai}/U_{Au}$ .

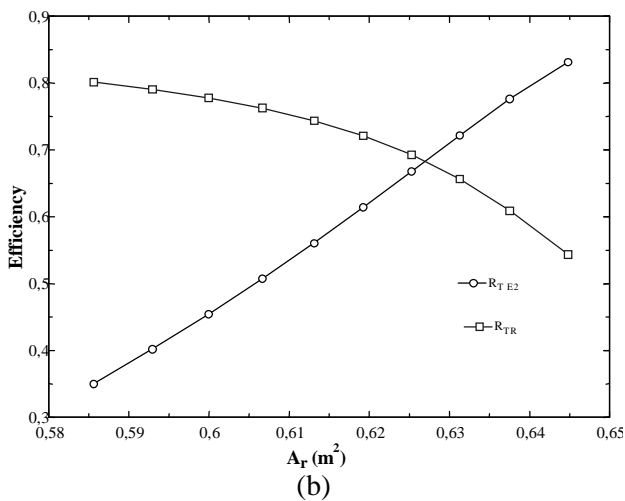
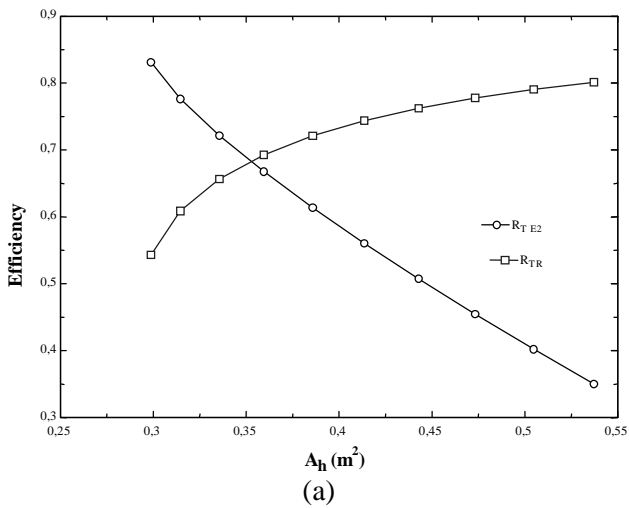


Fig. 7. Influence of heat transfer areas  $A_h$  and  $A_r$  on the efficiencies of the thermal receptor  $R_{TR}$  and the thermal engine  $R_{TE2}$  for endoreversible model.

Concerning the exoreversible simulation and for  $T_{si}$ ,  $T_{sc}$  and  $T_{sf}$  equal respectively to  $35^{\circ}\text{C}$ ,  $106^{\circ}\text{C}$  and  $10^{\circ}\text{C}$ , the efficiencies  $R_{TR}$  and  $R_{TE2}$  are optimal and equal to approximately 0.6 (Fig. 8).

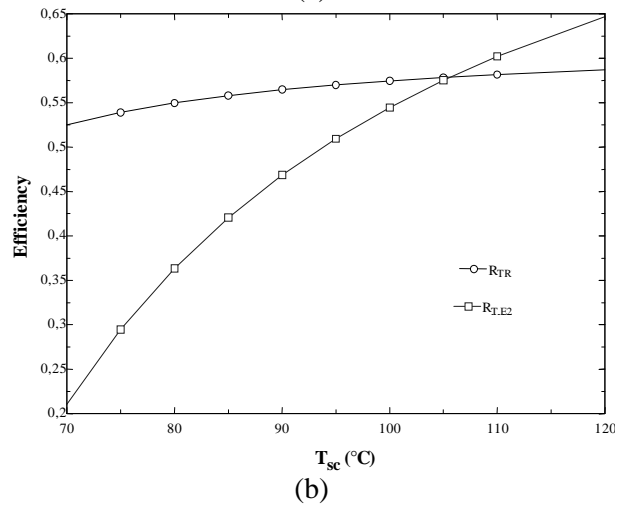
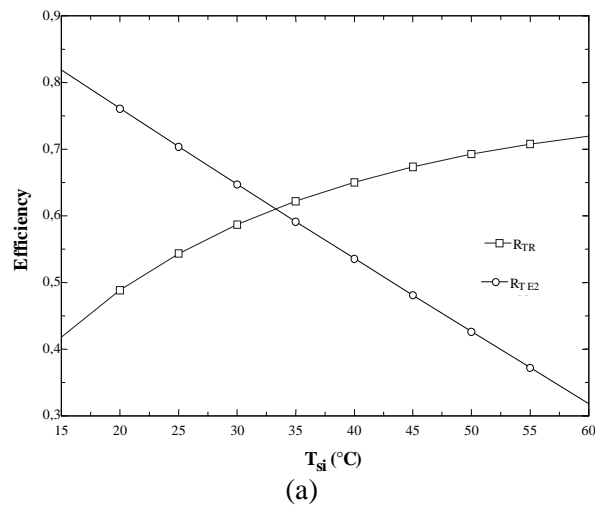
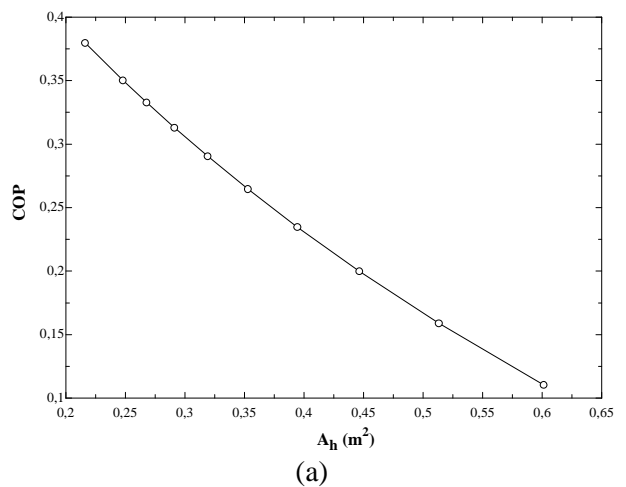
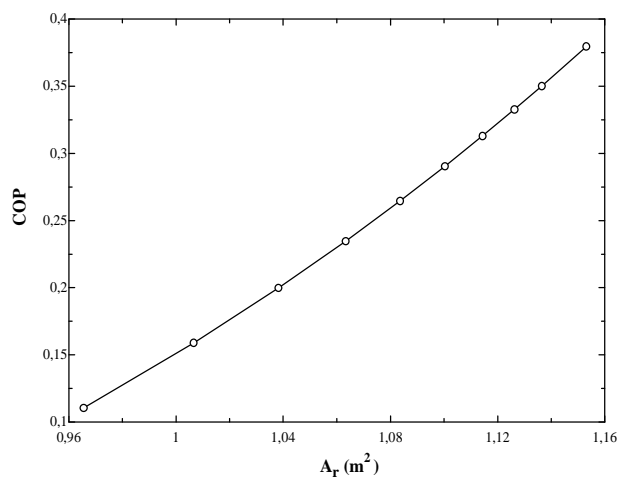


Fig. 8. Influence of the intermediate source temperature  $T_{si}$  and the hot source temperature  $T_{sc}$  on the efficiencies of the thermal receptor  $R_{TR}$  and the thermal engine  $R_{TE2}$  for exoreversible model.





(b)

Fig. 9. Influence of heat transfer areas  $A_h$  and  $A_r$  on the COP.

For the weak values of  $A_h$  and relatively important values of  $A_r$ , the COP is relatively important. For example, for an  $A_h$  of about  $0.25 \text{ m}^2$  and  $A_r$  of about  $0.25 \text{ m}^2$ , the COP is equal to 0.35 (Fig. 9).

## 5. CONCLUSION

A solar refrigerator conceptual design is proposed. Both hierarchical decomposition and endoreversible and exoreversible models are used. Optimal conceptual and functional parameters are coupled into interesting relations. One of the established mathematical model features is to get relations between the exchange areas and the temperatures. Therefore, it permits the optimized sizing of the installation. The influence of the external sources temperatures on the general performance is studied. The exchange areas  $A_i$  coupled to the global heat exchange coefficients  $U_i$  varies sensitively with the sources temperature variations. The aspect of the compromise between the performances of the cycle and the areas is discussed. Indeed, the efficiencies of the thermal receptor  $R_{TR}$  and the thermal motor  $R_{TE2}$  and the COP are very sensitive to the variation of heat transfer areas  $A_h$  and  $A_r$ .

The features of this work are important. They concern the optimal relations establishment with a simple but universal method. It passes in the researches disciplinary decentralization.

## REFERENCES

[1] A.Bejan, Advanced Engineering Thermodynamics, New York, Wiley Interscience. (1988).

[2] A.Bejan, Entropy generation minimization: the new thermodynamics of finite size device and finite time processes, J. Appl. Phys, Vol. 79, No. 3, (1996), 1191-1218.

[3] L.Chen, C.Wu and F.Sun, Finite Time Thermodynamic Optimization or Entropy Generation Minimization of Energy Systems, J.Non-Equilib.Thermodym, Vol. 24, No. 4. (1999), 327-359.

[4] M.Feidt, Thermodynamique et Optimisation énergétique des systèmes et procédés, Technique et Documentation Lavoisier, Paris, (1987)

[5] S.Petrescu, The study for optimization of Carnot cycle develop with finite speed, Proc.of the Int. Sypos. ELOS, 93, Krakov. Poland, (1993)

[6] V.T.Radcenco, Generalized Thermodynamics, Bucharest: Technica, (1994).

[7] F.Sun, Optimal performance of an endoreversible Carnot heat pump, Energy Convers. Mgmt, Vol. 38, (1997), 1439-1443.

[8] C.Wu, General performance characteristics of finite speed Carnot refrigerator, Appl.Therm.Eng, vol. 16, (1996), 299-303.

[9] L.Crosu, M.Feidt, R.Benelmir, Study of the improvement in the performance coefficient of machines operating with three reservoirs, International Journal of Exergy, vol. 1, N°1, (2004), 147-162.

[10] Z.A.Yan, S.Chen, Finite time thermodynamic performance bound of three-heat-source refrigerators, Chinese Sci. Bull, Vol. 31, No. 10, (1986), 718.

[11] Z.Yan, J.Chen, An Optimal endoreversible three-heat-reservoir refrigerator, J. Appl. Phys., vol. 65, N°1, (1989), 1-4.

[12] J.Chen, J.A.Schouton, Optimum performance characteristics of an irreversible absorption refrigeration system, Energy Convers. Mgmt, Vol. 39, No. 10, (1997), 582-587.

[13] Z.A.Yan, Three-heat-reservoir endoreversible absorption refrigeration cycle, Vacuum and Cryogenics, Vol. 8, No. 3, (1988), 8-12.

[14] A. Fellah, A. Ben Brahim, M. Bourouis and A. Coronas, Cooling loads analysis of an equivalent endoreversible model for a solar absorption refrigerator, Int.J.Exergy, Vol. 3, (4), (2006), 452-465.

[15] A. Fellah, Intégration de la décomposition hiérarchisée et de l'endoréversibilité dans l'étude d'un cycle de réfrigération par absorption solaire : Modélisation et Optimisation, Thèse en Génie



mécanique, Univ. de Tunis Elmanar, École Nationale d'Ingénieurs de Tunis, Mai 2008.

[16] S. Goktun, Optimal performance of an irreversible three-heat-reservoir refrigerator with heat sources, *Energy Int. J.*, Vol. 22, No. 1, (1997), 27-31.

[17] T.Zheng, L.Chen, C. WU, Performance optimization of an irreversible four-heat-reservoir absorption refrigerator, *Applied Energy*, Vol. 76, (2003), 391-414.

[18] L.Chen, F.Sun, W.Chen, Analysis of the COP of three-heat-reservoir absorption refrigeration, *Vacuum and Cryogenics*, Vol. 9, No. 2, (1990), 30-33.

[19] L.Chen, F.Sun, W.Chen, Optimal performance coefficient and cooling load relationship of three-heat-reservoir endoreversible refrigerator, *Int. J. of Energy System*, Vol. 17, No. 3, (1997), 206-208.

[20] L.Chen, Y.Li, C.Wu, Optimal performance of an irreversible absorption refrigerator, *Exergy, An Int. J.*, Vol. 2, No. 3, (2002), 167-172.

[21] Q.Shi, J.Chen, The fundamental optimum relation of a four-heat-source irreversible absorption refrigeration system and its performance analysis, *Cryogenics*, Vol.4, (2001), 58-64.

### **Emna Berrich**

GEPEA - UMR CNRS 6144,  
École des Mines de Nantes  
DSEE 4, rue Alfred KASTLER BP 20722  
44307 Nantes Cedex 03  
Université de Nantes  
Faculté des Sciences et des Techniques  
Département de Physique  
2, rue de la Houssinière BP  
92208 - 44322 Nantes Cedex 03  
France  
e-mail: [emna\\_beriche@yahoo.fr](mailto:emna_beriche@yahoo.fr)

### **Ali Fellah**

Unité de Recherche de Thermodynamique  
Appliquée (99/UR/11-21)  
École Nationale d'Ingénieurs de Gabes  
Rue Omar Ibn Elkhatab  
6029 Gabes  
Tunisie

### **Ammar Ben Brahim**

Unité de Recherche de Thermodynamique  
Appliquée (99/UR/11-21)  
École Nationale d'Ingénieurs de Gabes  
Rue Omar Ibn Elkhatab  
6029 Gabes  
Tunisie

### **Fethi Aloui**

Université de Valenciennes et du Hainaut-  
Cambrésis  
ENSIAME, TEMPO - EA 4542, DF2T Le Mont Houy  
F-59313 Valenciennes Cedex 9  
France  
e-mail: [Fethi.aloui@univ-valenciennes.fr](mailto:Fethi.aloui@univ-valenciennes.fr)

### **Michel Louis Feidt**

LEMETA-ENSEM-INPL, CNRS -UMR 7563, 2,  
Avenue de la Forêt of Haye BP 160, 54504  
Vandœuvre-lès-Nancy Cedex - France



Article

# Thermodynamic Analysis of the Irreversibilities in Solar Absorption Refrigerators

Emma Berrich Betouche <sup>1</sup>, Ali Fellah <sup>2</sup>, Ammar Ben Brahim <sup>2</sup>, Fethi Aloui <sup>3,\*</sup> and Michel Feidt <sup>4</sup>

<sup>1</sup> GEPEA-UMR CNRS 6144 Laboratory, École des Mines de Nantes, Energetic Systems and Environment Department, 4 Alfred Kastler Street BP 20722, 44307 Nantes, France; emna.berrich@univ-nantes.fr

<sup>2</sup> Applied Thermodynamics Research Unit (99/UR/11-21), National Engineering School of Gabès, Omar Ibn Elkhattab Street, 6029 Gabès, Tunisia; al.fellah@gmail.com (A.F.); Ammar.Benbrahim@enig.rnu.tn (A.B.B.)

<sup>3</sup> LAMIH CNRS UMR 8201, Department of Mechanics, Valenciennes University, Campus Mont Houy, F-59313 Valenciennes Cedex 9, France

<sup>4</sup> LEMTA, CNRS UMR 7563, ENSEM-INPL, Université de Lorraine, 2 Avenue de la Forêt of Haye BP 160, 54504 Vandoeuvre-lès-Nancy, France; michel.feidt@univ-lorraine.fr

\* Correspondence: Fethi.aloui@univ-valenciennes.fr; Tel.: +33-3-27-51-19-62; Fax: +33-3-27-51-19-61

Academic Editor: Kevin H. Knuth

Received: 29 October 2015; Accepted: 22 March 2016; Published: 24 March 2016

**Abstract:** A thermodynamic analysis of the irreversibility on solar absorption refrigerators is presented. Under the hierarchical decomposition and the hypothesis of an endoreversible model, many functional and practical domains are defined. The effect of external heat source temperature on the entropy rate and on the inverse specific cooling load (ISCL) multiplied by the total area of the refrigerator  $A/Q_e$  are studied. This may help a constructor to well dimension the solar machine under an optimal technico-economical criterion  $A/Q_e$  and with reasonable irreversibility on the refrigerator. The solar concentrator temperature effect on the total exchanged area, on the technico-economical ratio  $A/Q_e$ , and on the internal entropy rate are illustrated and discussed. The originality of these results is that they allow a conceptual study of a solar absorption refrigeration cycle.

**Keywords:** irreversibility; entropy; inverse specific cooling load; technico-economical criterion

## 1. Introduction

Knowledge of the entropy transfer is of capital interest to better understanding refrigerator behavior and to ensuring the control of the design processes and performances. Since irreversibility controls the entropy generation and thus determines the performance of solar absorption refrigerators, the entropy generation constitutes the purpose of analysis adopted by several studies. Theoretical and experimental studies concerning heat transfer irreversibility remain topical, and even the best elaborated models are still unable in certain cases to restore experimental reality to their predictions.

Several approaches, based on numerical and experimental studies, have been proposed to undertake the irreversibility for the determination of real cycle's behaviour [1–5]. The usefulness of thermodynamics to develop more significant upper bounds for various optimization criteria concerning reverse cycle machines and their possible interrelation was reviewed in [6]. The importance of irreversibility in the characterization of reverse cycle machines was also highlighted. The studies carried out in [7] on the heat transfer effect relative to the irreversibility on the specific cooling load (SCL) of refrigerators permit the distinction between four types of thermodynamic models relative to four forms of irreversibility (reversible, endoreversible, exoreversible, and irreversible). Bejan [8] studied the internal heat transfer irreversibility for refrigeration plants. He introduced the heat leak conductance between ambiance and the refrigerated volume (essentially thermal insulation) to calculate the heat flux as a conductance multiplied by the heat and cold source temperature

difference. As a result, with three-heat transfer irreversibility, an equal-partition of both heat and cold compartment conductance was obtained. A complementary study was proposed by a thermo-economics approach. In 1993, one researcher completed a calculation for minimizing heat exchanger inventory in power or refrigeration plants [9]. In 1996, another researcher proposed a method of entropy generation minimization, or modelling and optimization, based on combined heat transfer and thermodynamics [10]. In fact, the thermodynamic minimization of the entropy production constitutes a good method of modeling real processes, *i.e.*, irreversible machines. The models integrate the thermodynamic-based principles, the heat transfer, and the optimization, which were adjusted to constraints related to finite dimensions and finite times.

When the absorption cycle operates under steady-state conditions, the net entropy transfer from the working fluid to the heat reservoirs is equal to the internal entropy generation in the working fluid [11].

The inverse specific cooling load (ISCL),  $A/Q_e$ , is frequently used in industrial engineering optimization. It represents the physical phenomena that take place in refrigeration systems. It is considered a universal criterion for these systems [12]. Fellah *et al.* [4] proposed a relationship between this criterion—the refrigerator area multiplied by the inverse neat cooling load (INCL) and the inverse of the coefficient of performance (COP). They proposed an optimal operational zone of refrigerators that can be chosen in specific intervals. Indeed, they obtained an interesting curve of the performance function of the technico-economical criterion ( $A/Q_e$ ) for different values of the external heat source temperatures and thermal conductance of the solar absorber. The different curves are formed by three branches. The first branch is located in the region of low values of the COP. Here, the COP decreases when the exchange area increases owing to the increase of heat losses in the heat transfer process. This could be used as a malfunctioning criterion. This is the case where the condenser and the generator temperatures increase, getting close to the heat source temperature. This branch of the curves is of academic interest [13]. The part of these curves of practical interest is the upper region, which corresponds to high values of COP. In fact, the vertical branch obtained by Fellah *et al.* [4] shows a speedy variation of COP for a little variation of the ISCL. The lower heat-exchange area with the higher thermal load in the evaporator can be deduced from the left limit of this branch. Moreover, the most significant result that can be deduced is the determination of the constraint related to the minimal total area of the absorption refrigeration unit. They found that the COP variation function of the endoreversible technico-economical criterion  $A/Q_e$  is lower than the one derived by Berlitz *et al.* [14], which is between 0.3 and 0.6 m<sup>2</sup>/kW. They proposed an optimal operating work zone limited by:

$$0.3 < COP < 1 \quad (1)$$

$$0.02 \text{ m}^2/\text{kW} < A/Q_e < 0.1 \text{ m}^2/\text{kW} \quad (2)$$

As previous works proposed the study of the effect on  $A/Q_e$  on the performances, and that these performances are function of the irreversibilities, we propose in this paper the same results for the effect of  $A/Q_e$  on the entropy.

## 2. Thermodynamic Approach and Hierarchical Decomposition

The solar absorption refrigeration cycle is presented in Figure 1. It is composed of a solar concentrator, *i.e.*, the solar collector (heat source), a thermal solar converter (TE1), an intermediate source, a cold source, and four main elements: a generator, an absorber, a condenser, and an evaporator. The generator and the absorber constitute a thermal engine TE2, while the condenser and the evaporator form the thermal receptor TR. The exchanged fluxes and powers that reign in the different compartments of the machine are mentioned in Figure 1. The parameterization of the installation comprises fluxes and powers as well as temperatures reigning in the different compartments of the machine. The  $P_{ref}$  is the refrigeration power.

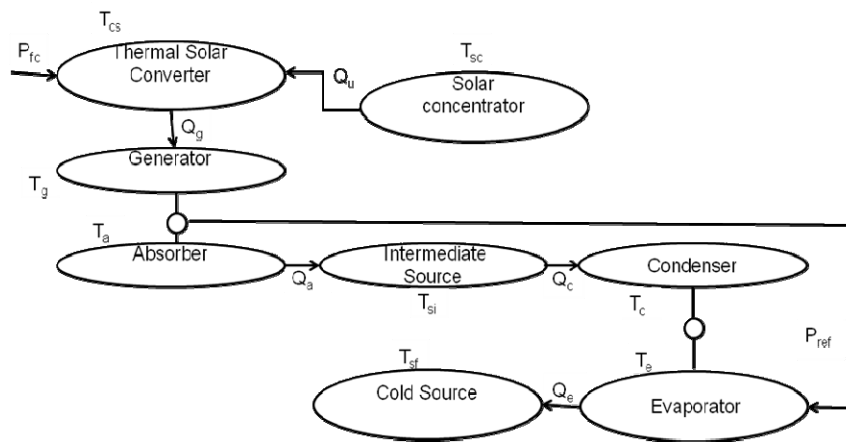


Figure 1. Composition of a solar absorption refrigerator.

The hierarchical decomposition, the optimization by sub-structuring [15], and the approaches which combine thermodynamic criteria and technico-economical criteria [16] for the study of the solar absorption cycle, which are well developed in [4,5,16], were applied to the absorption refrigeration cycle. The procedure and base conditions used for the solar system and absorption cycle have been described in our previous papers [17,18]. The thermodynamic analysis of the irreversibility on refrigerators, using the hierarchical decomposition, is presented in this paper.

The hierarchical decomposition of the solar absorption refrigeration cycle is illustrated in Figure 2. The four subdivision levels of the hierarchical decomposition are: the first level (L.I), which is the compact global system (TE1 + TE2 + TR). It is divided into two sublevels (L.II.1 and 2): the thermal converter (TE1), and the command and refrigeration system.

The command and refrigeration system is also decomposed in two sublevels: the thermal engine TE2 and the thermal receptor TR. The thermal engine TE2 is composed of the generator and the absorber. The thermal receptor TR is constituted by the condenser and the evaporator.

The four principle elements of an absorption refrigeration cycle (generator, absorber, condenser, and evaporator) constitute the last level (L.IV).

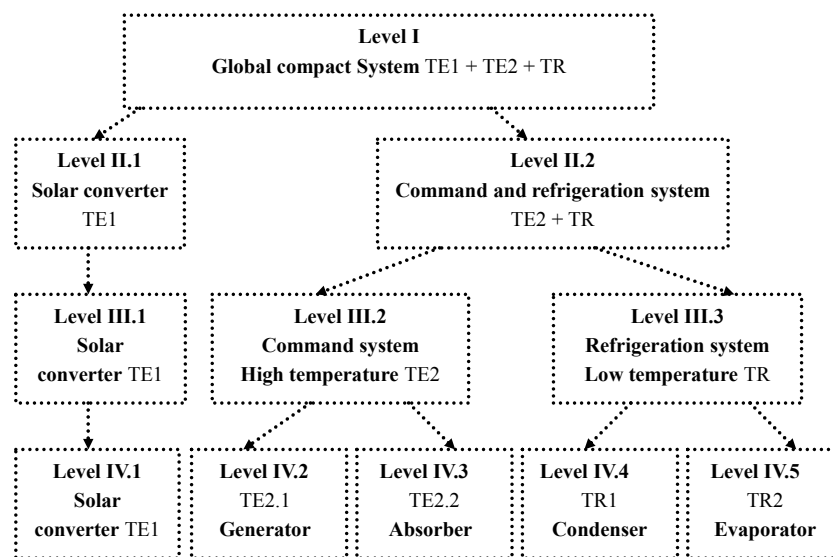


Figure 2. Hierarchical decomposition of the solar absorption refrigeration cycle.

Considering the reversibility inside the system, the first thermodynamic law [4,19,20] could be written for the command and refrigeration cycle as:

$$Q_e + Q_g - Q_a - Q_c = 0 \quad (3)$$

The second thermodynamic law can be written as:

$$\frac{Q_e}{T_e} + \frac{Q_g}{T_g} - \frac{Q_a}{T_a} - \frac{Q_c}{T_c} + S = 0 \quad (4)$$

where  $S$  is the entropy production rate.

The Lagrange multiplier method requires an objective function and constraints.

According to the functional and conceptual unknowns' apparition, the study concerns a sublevel, a level, or a set of sublevels [17].

For an absorption refrigeration cycle comprised of a generator, an absorber, an evaporator, and a condenser, the coefficient of performance can be estimated as per [5,10]:

$$COP = \frac{Q_e}{Q_g} = \frac{P_{ref}}{Q_g} \frac{Q_e}{P_{ref}} = \eta_{TE2} \eta_{TR} \quad (5)$$

where  $\eta_{TE2}$ : the command system High temperature TE2 efficiency (generator and absorber); and  $\eta_{TR}$ : the refrigeration system Low temperature TR efficiency (condenser and evaporator).

The heat exchange areas of the command system High temperature TE2, the refrigeration system Low temperature TR, and the total exchange area are, respectively:

$$A_h = A_g + A_a \quad (6)$$

$$A_r = A_c + A_e \quad (7)$$

$$A = A_h + A_r \quad (8)$$

The command system High temperature TE2 efficiency can be written as per [5]:

$$\eta_{TE2} = 1 - \frac{T_{si}}{T_{sc} - \frac{Q_g}{A_h U_h}} \quad (9)$$

where:

$$U_h = \frac{U_g U_a}{(\sqrt{U_g} + \sqrt{U_a})^2} \quad (10)$$

Additionally, the refrigeration system Low temperature TR efficiency can be written as per [5]:

$$\eta_{TR} = \frac{T_{sf} - \frac{Q_e}{U_r A_r}}{T_{si} - T_{sf} + \frac{Q_e}{U_r A_r}} \quad (11)$$

where:

$$U_r = \frac{U_e U_c}{(\sqrt{U_e} + \sqrt{U_c})^2} \quad (12)$$

The coefficient of performance can be written as:

$$COP = \left\{ 1 - \frac{T_{si}}{T_{sc} - \frac{Q_g}{A_h U_h}} \right\} \frac{T_{sf} - \frac{Q_e}{U_r A_r}}{T_{si} - T_{sf} + \frac{Q_e}{U_r A_r}} \quad (13)$$

The entropy production can be written as:

$$S = \frac{Q_a + Q_c}{T_{si}} - \frac{Q_e}{T_e} - \frac{Q_g}{T_g} \quad (14)$$

The optimization Lagrange function can be written, for every level and sub-level, as:

$$L = Q_j + \lambda_i \left( \sum Q_i \right) + \lambda_j \left( \sum \frac{Q_i}{T_i} \right) \quad (15)$$

where  $\lambda$  is the Lagrange coefficient.

We applied the hierarchical decomposition and the optimization by sub-structuring [15] and approaches that combine thermodynamic criteria and technical-economic criteria [16] to study the solar absorption cycle. Interesting relations were obtained. It allows the study of external temperatures on the entropy production, performances, and area effect [17,18]. We found for example that the work fluid temperature on the condenser is equal to the absorber one [17]. This is in conformity with [3–5]:

$$T_c = T_a = T_{si} \quad (16)$$

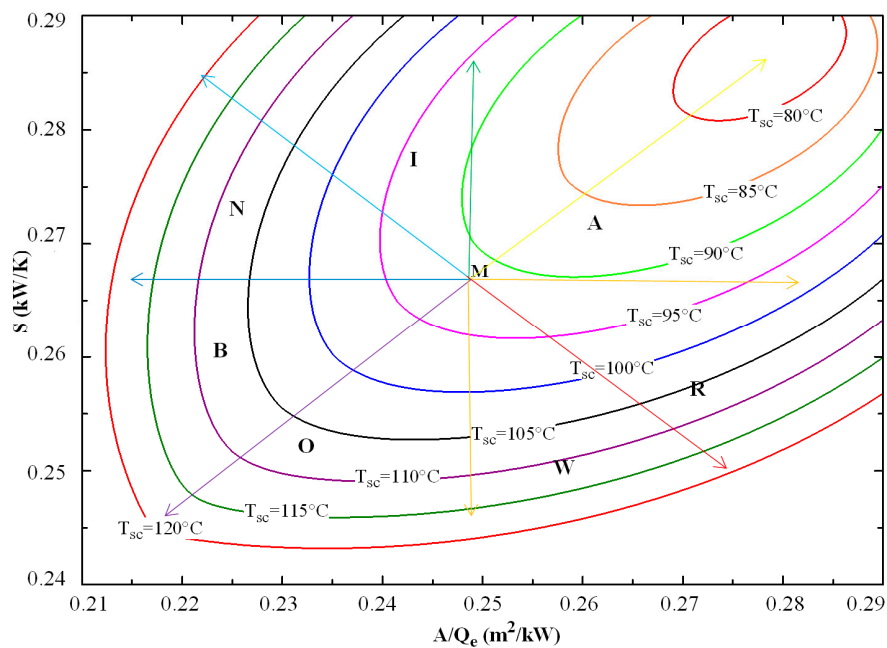
In this paper, we investigated the effect of external temperatures on the entropy production. The results are presented for a  $T_{sc}$  range of 80–120 °C for a fixed cold source and intermediate source temperatures:  $T_{sf} = 10$  °C and  $T_{si} = 28$  °C. As it is directly related to the cycle performances, we studied the entropy production function of the technical-economic criteria  $A/Q_e$  in order to compare it to the  $A/Q_e$  optimal range found in [14].

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Solar Concentrator Temperature Effect on the Area by Inverse Specific Cooling Load (ISCL) and on Irreversibility

One of the most important aims of energetic researchers and refrigerator constructors is generally to find a compromise between the  $(A/Q_e)$  which is a technico-economical criterion for refrigerators and heat pumps, *i.e.*, the total exchanged area of the refrigerator divided by the specific cooling load  $Q_e$ , and the entropy takes minimal losses, due to system irreversibility, with few dimensions of the installation, thus allowing an increase in the performances of the machine. The effect of the solar concentrator temperature  $T_{sc}$  on the inverse specific cooling load (ISCL) multiplied by the total area of the refrigerator, *i.e.*,  $A/Q_e$ , and on the internal entropy rate is illustrated in Figure 3. As we can see, from the curves ( $T_{sc} = 80$  °C, 85 °C, 90 °C, 95 °C, 100 °C, 105 °C, 110 °C, 150 °C, and 120 °C), for a fixed cold source and intermediate source temperatures ( $T_{sf} = 10$  °C and  $T_{si} = 28$  °C), the total exchanged area  $A$  and the internal entropy rate can be easily deduced for a specific cooling load  $Q_e$  and a work temperature  $T_{sc}$ . For example, to construct a solar absorption refrigeration machine assuring a total exchanged area of 28.5% of the specific cooling load  $Q_e$ , for a heat source temperature  $T_{sc}$  bigger than 105 °C, we estimate irreversibility values less than 0.265 kW/K.

For every case, functional and practical domains are defined. Indeed, we proved that, in the range of heat source temperature considered from 80 °C to 120 °C, which is the practical zone of work, a constructor can define the optimal technico-economical ratio of a refrigerator  $A/Q_e$  and its irreversibility for a heat source temperature work range.



**Figure 3.** Effect of the solar concentrator temperature on the technico-economical ratio  $A/Q_e$  and on the internal entropy rate for  $T_{sf} = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $T_{si} = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

The optimization gives mathematically two solutions. The optimal operational zone of the refrigerators is to be chosen in the intervals corresponding to minimized internal entropy rate which corresponds to optimal COP. Consider a work state described by point M in our optimal domain. This state is initially characterized by a heat source temperature equal to approximately  $92\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a technico-economical criterion corresponding to a total surface equals to 24.9% of the specific cooling load (SCL) value, and an internal entropy rate of  $0.267\text{ kW/K}$ . We composed our optimal domain to seven zones (R, A, I, N, B, O, W), which have as an origin our initial state “M”, and we tried to determine the suitable and optimal work zone. From a clockwise direction, every zone is characterized by two successive colors of the “rainbow”. This “rainbow” schema allow us to distinguish non-suitable work domains from suitable ones by analogy to our domain of visibility, and our suitable and optimal work domain will be characterized by the region between the line color 1 and line color 2. In fact:

- Zone “R”: This is limited by the red line and the orange line (pointer directions having the initial state M as an origin) and characterized by a decrease in the internal entropy rate as the heat source temperature of work increases. These results are logical and expected because, when the heat source temperature of work increases, the COP increases, and as we know the performances of the machine become more interesting when the irreversibility decreases. These results are in conformity with Fellah *et al.*'s [4] analysis. This region of work is not a suitable one for a constructor or an experimenter, as they will be obliged to increase the total area about 9.1% of the specific cooling load (SCL) and the heat source temperature of work more than  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  in order to decrease the internal entropy rate approximately 7.5%.
- Zone “A”: This is limited by the orange line and the yellow line and characterized by an increase in the internal entropy rate as heat source work temperature from the initial state decreases, *i.e.*,  $92\text{ }^{\circ}\text{C}$  to less than  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In fact, when the heat source work temperature decreases, the COP decreases and thus the irreversibility increases.
- Zone “I”: This is between the green line and the light blue line and characterized by an increase in the internal entropy rate as the heat source temperature increases. The point of merit here for a constructor is the reduction of the total area, which decreases more than 2.5% of the initial state of



work, but the internal entropy rate increases when  $T_{sc}$  increases. For the experimenter, other work regions may be more interesting.

- Zone “N”: This zone presents a critical case. It is between the light blue line and the dark blue line. It is characterized by a vertical temperature curves for low  $T_{sc}$  and slightly inclined ones for high  $T_{sc}$ . Indeed, it is characterized by a maintained fixed economic criterion for low source temperature and an internal entropy rate variation range limited to a maximum of 2% and a slight increase in the technico-economical criterion values for high values of the heat source temperature with an internal entropy rate variation that can attend 6.9%.
- Zone “B’”: This is between the dark blue line and the indigo line. It is characterized by slightly inclined temperature curves for low  $T_{sc}$  and vertical ones for high  $T_{sc}$ , contrary to the previous zone. Indeed, the technico-economical criterion is maintained fixed for a high source temperature; the internal entropy rate variation range can attend a maximum of 8.24%. For low values of the heat source temperature, the technico-economical criterion slightly increases to approximately the same extent for all work temperatures (1.27%). This small increase is accompanied by an internal entropy rate variation that can attend 1.7%. As we can see, in this zone of work, the internal entropy rate can be decreased by increasing heat source temperature. Thus, it may be a good region of work.
- Zone “O’”: This represents a suitable work zone. It is between the indigo line and the purple line and characterized by a decrease in the internal entropy rate while heat source temperature increases. In fact, when the heat source temperature increases, the irreversibility decreases and the COP increases. The advantage of working in this zone is that we simultaneously reduce the refrigerator area and the irreversibility and then increase the performances of our solar machine. We minimize the irreversibility more than 8% and the total area more than 13%.
- Zone “W’”: This is between the purple line and the red line and characterized by a decrease in the internal entropy rate while heat source temperature increases. These results are logical and predictable because when the heat source temperature of work increases, the irreversibility decreases, *i.e.*, the performances of the solar absorption refrigerator become more important. For high values of the heat source temperature, when we increase the temperature from our initial state to 120 °C for example, the internal entropy rate decreases about 8.16%. This work zone is characterized by a slightly inclined temperature curves for low  $T_{sc}$ . For a fixed source temperature ( $T_{sc} = 100$  °C for example), the internal entropy slightly increases while the technico-economical criterion increases.

Please note that the zone between A and I, which is between the yellow line and the green line, is characterized by an increase in the internal entropy rate while heat source temperature decreases. Indeed, the COP decreases when the heat source temperature decreases.

As we can see, for every work zone, there is a critical case characterized by a fixed internal entropy rate or a fixed technico-economical criterion as if it seems to be analogical to a transition phase, between a domain and another one. Indeed, according to the straight line drawn horizontally to all the curves of the different cases, it is possible, for example, to decrease the total surface to approximately 16% of the specific cooling load (SCL) while increasing the heat source temperature to approximately 25 °C, while the internal entropy rate remains constant.

It should be noted that, even if we encourage work in one zone more than another, all the “rainbow” domains are generally good as they are in a good range, *i.e.*,  $0.21 < A/Q_e < 0.29$  m<sup>2</sup>/kW, slightly lower than that derived by Berlitz *et al.* [14] for the technico-economical criterion, which is  $0.3 < A/Q_e < 0.6$  m<sup>2</sup>/kW. According to Fella *et al.*'s [4] work, a variation of 70% in the performance is related to a variation of 80% on the technico-economical criterion. In our case of study, a variation of 27.6% on the technico-economical criterion is related to a variation in the internal entropy rate of approximately 17% for  $T_{sc}$  working range, and  $T_{sf} = 10$  °C and  $T_{si} = 28$  °C.

A good constructor or/and experimenter usually seeks an economic finality, which is generally related to minimizing the under construction machine’s area, or an optimal finality, which is related to minimizing machine irreversibility. Some general remarks can be helpful:

A decrease in the total area of 22.4% is possible, and an increase in 12% of the irreversibility may be attainable, for an identical heat source temperature of work  $T_{sc}$ ; for example, for  $T_{sc} = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ .

To fulfill fewer irreversibilities on the system (for example, a decrease in 15% of the irreversibility), which is accompanied with a decrease in the area of 24.5%, an increase in the work temperature  $T_{sc}$  of approximately  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  is recommended (from  $T_{sc}$  equals  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , for example).

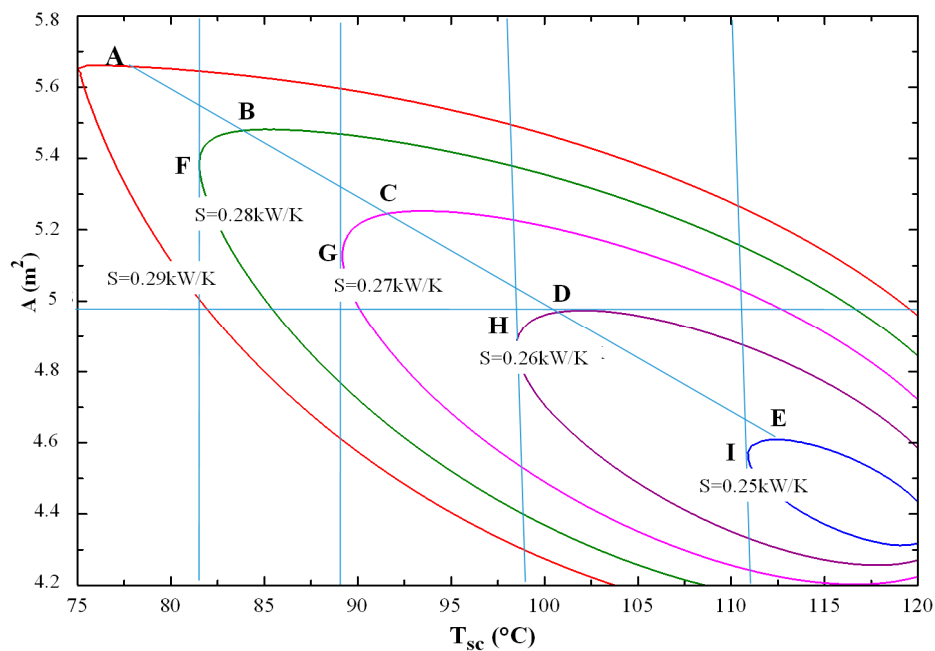
A point of merit can be announced. An interesting new endoreversible technical and economic criterion regarding the optimal operating region of the refrigeration systems can be formulated as follows:

$$0.24 \text{ m}^2/\text{kW} < A/Q_e < 0.267 \text{ m}^2/\text{kW} \tag{17}$$

These deductions can be useful for optimal conception of solar absorption refrigerators.

### 3.2. Solar Concentrator Temperature Effect on the Total Exchanged Area and Entropy

The hot heat source temperature  $T_{sc}$  effect on the total exchanged area and on the internal entropy rate was studied. A plot of the variation of the total area, given by Equation (8), with the heat source temperature, for different values of the internal entropy rate, for  $T_{sf} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $T_{si} = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ , is shown in Figure 4. The different curves allow for the deducing, for a work temperature  $T_{sc}$ , of the total exchanged area and the endoreversible irreversibility created under the machine.



**Figure 4.** Effect of the solar concentrator temperature  $T_{sc}$  on the total exchanged area and the internal entropy rate for  $T_{sf} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $T_{si} = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ .

The intersection between all the entropies curves and their horizontal tangents allows for the determination of the maximums of refrigerator area allowed for each heat source temperature and the appropriated endoreversible irreversibility expected. All of these maximums are aligned. The line regrouped these maximums of area divides the domain into two regions. Indeed, it corresponds to the principle domain separation line, which allows us to distinguish between two principle domains: The first one is characterized by a proportional variation of the entropies with heat source temperature for fixed total refrigerator area, while the second domain is characterized by an inversely proportional

internal entropy rate variation for fixed refrigerator area. Consider point D, for example, of this principle domain separation line. It can be seen that this point corresponds to the maximum total area for a work temperature  $T_{sc}$ , equal to approximately 101 °C. The internal entropy rate is equal to 0.26 kW/K. It is the intersection between the corresponded internal entropy rate curve and its horizontal tangent. The tangent passing from D (*i.e.*, for a fixed refrigerator area) divides the domain to two regions: When we increase the heat source temperature, the internal entropy rate increases (first domain); and, from the other side of point D, for a fixed area, when we decrease  $T_{sc}$ , the internal entropy rate decreases (second domain). We remarked that the horizontal distances between two successive internal entropy rate curves correspond to an identical temperature variation of approximately 11 °C and an internal entropy rate variation of 1%: This corresponds to the internally reversible cycle.

We deduced that, on the optimal work region, for high heat source temperatures  $T_{sc}$  values, the internal entropy rate becomes smaller with acceptable areas. For example, to construct a solar frigorific machine assuring a total exchanged area of 4.4 m<sup>2</sup>, a decrease in about 14% of the internal entropy rate is predicted for an increase in approximately 20 °C on the heat source temperature.

#### 4. Conclusions

The internal entropy rate production is strongly related to the cycle performances. A solar refrigerator conceptual design is proposed here, taking into consideration the irreversibility impact on the machines performances. Optimal conceptual and functional parameters were coupled into interesting relations. The effect of the external temperature and the specific cooling load or the technico-economical criterion  $A/Q_e$  on the internal entropy rate and the machine area were studied, allowing a definition of optimal work regions. An interesting new endoreversible technical and economic criterion was proposed:  $0.24 \text{ m}^2/\text{kW} < A/Q_e < 0.267 \text{ m}^2/\text{kW}$ . A variation of 27.6% on the technico-economical criterion is related to a variation of the internal entropy rate of approximately 17% for  $T_{sc}$  working range, and  $T_{sf} = 10 \text{ °C}$  and  $T_{si} = 28 \text{ °C}$ . The features of this work are important. They concern an optimal establishment with a simple but universal method. It passes in the research's disciplinary decentralization.

**Acknowledgments:** This work was supported by the National Engineering School of Gabés in Tunisia.

**Author Contributions:** Emma Berrich Betouche realized this work, analyzed the results and wrote the paper. Ammar Ben Brahim, Ali Fellah, Michel Feidt and Fethi Aloui contributed to the results analysis and the paper revision. All authors have read and approved the final manuscript.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

#### References

1. Feidt, M. Thermodynamics applied to reverse cycle machines, a review. *Int. J. Refrig.* **2010**, *33*, 1327–1342. [[CrossRef](#)]
2. Chen, J. The equivalent cycle system of an endoreversible absorption refrigerator and its general performance characteristics. *Energy* **1995**, *20*, 995–1003. [[CrossRef](#)]
3. Wijesandera, N.E. Performance of three-heat-reservoir absorption cycles with external and internal irreversibilities. *Appl. Therm. Eng.* **1997**, *17*, 1151–1161. [[CrossRef](#)]
4. Fellah, A.; Ben Brahim, A.; Bourouis, M.; Coronas, A. Cooling loads analysis of an equivalent endoreversible model for a solar absorption refrigerator. *Int. J. Exergy* **2006**, *3*, 452–465. [[CrossRef](#)]
5. Fellah, A. Intégration de la Décomposition Hiérarchisée et de l'Endoréversibilité dans l'étude d'un Cycle de Réfrigération par Absorption Solaire: Modélisation et Optimisation. Ph.D. Thesis, National Engineering School of Tunis, University of Tunis-El Manar, Tunis, Tunisia, 2008. (In French).
6. Petre, C.; Feidt, M.; Costea, M.; Petrescu, S. A model for study and optimization of real operating refrigeration machines. *Int. J. Energy Res.* **2009**, *33*, 173–179. [[CrossRef](#)]
7. Crosu, L.; Feidt, M.; Benelmir, R. Study of the improvement in the performance coefficient of machines operating with three reservoirs. *Int. J. Exergy* **2004**, *1*, 147–162.

8. Bejan, A. Theory of heat transfer irreversible refrigeration plants. *Int. J. Heat Mass Transf.* **1989**, *32*, 1631–1639. [[CrossRef](#)]
9. Bejan, A. Power and refrigeration plants for minimum heat exchanger inventory. *J. Energy Resour. Technol.* **1993**, *115*, 148–150. [[CrossRef](#)]
10. Bejan, A. Method of entropy generation minimization, or modeling and optimization based on combined heat transfer and thermodynamics. *Revue Générale de Thermique* **1996**, *35*, 637–646. [[CrossRef](#)]
11. Wijesundera, N.E. An irreversible thermodynamic model for solar powered absorption cooling systems. *Sol. Energy* **2000**, *68*, 69–75. [[CrossRef](#)]
12. Gordo, J.M.; Ng, K.C. Predictive and diagnostic aspects of universal thermodynamic model for chillers. *Int. J. Heat Mass Transf.* **1995**, *38*, 807–818. [[CrossRef](#)]
13. Summerer, F. Evaluation of absorption cycles with respect to COP and economics. *Int. J. Refrig.* **1996**, *19*, 19–24. [[CrossRef](#)]
14. Berlitz, T.; Satzger, P.; Summerer, F.; Ziegler, F.; Alefeld, G. A contribution to the evaluation of the economic perspectives of absorption chillers. *Int. J. Refrig.* **1999**, *220*, 67–76. [[CrossRef](#)]
15. Meeuse, F.M. *On the Design of Chemical Processes with Improved Controllability Characteristics*; DUP Science: Delft, The Netherlands, 2002.
16. Berrich, E.; Fellah, A.; Ben Brahim, A.; Feidt, M. Etude Conceptuelle et Fonctionnelle d'un Cycle de Réfrigération Par Absorption Solaire Selon l'Approche d'Endoréversibilité. In Proceedings of the 17th Annual SFT Conference on Efficacité Énergétique, Vannes, France; 2009; pp. 695–700. (In French).
17. Berrich, E.; Fellah, A.; Ben Brahim, A.; Feidt, M. Conceptual and functional study of a solar absorption refrigeration cycle. *Exergy* **2011**, *8*, 265–280. [[CrossRef](#)]
18. Berrich, E.; Fellah, A.; Ben Brahim, A.; Aloui, F.; Feidt, M. Hierarchical decomposition thermodynamic approach for the study of solar absorption refrigerators performances. *Entropy* **2016**, *18*, 82. [[CrossRef](#)]
19. Zheng, T.; Chen, L.; Sun, F.; Wu, C. Performance optimization of an irreversible four-heat-reservoir absorption refrigerator. *Appl. Energy* **2003**, *76*, 391–414. [[CrossRef](#)]
20. Feidt, M. *Thermodynamique et Optimisation Énergétique des Systèmes et Procédés*; Lavoisier: Paris, France, 1987. (In French)



© 2016 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons by Attribution (CC-BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Communication

# Hierarchical Decomposition Thermodynamic Approach for the Study of Solar Absorption Refrigerator Performance

Emma Berrich Betouche <sup>1</sup>, Ali Fellah <sup>2</sup>, Ammar Ben Brahim <sup>2</sup>, Fethi Aloui <sup>3,\*</sup> and Michel Feidt <sup>4</sup>

<sup>1</sup> GEPEA-UMR CNRS 6144 Laboratory, École des Mines de Nantes, Energetic Systems and Environment Department, 4 Alfred Kastler Street BP 20722, 44307 Nantes, France; emna.berrich@univ-nantes.fr

<sup>2</sup> Applied Thermodynamics Research Unit (99/UR/11-21), National Engineering School of Gabès, Omar Ibn Elkhattab Street, 6029 Gabès, Tunisia; al.fellah@gmail.com (A.F.); Ammar.Benbrahim@enig.rnu.tn (A.B.B.)

<sup>3</sup> LAMIH CNRS UMR 8201, Department of Mechanics, Valenciennes University, Campus Mont Houy, F-59313 Valenciennes Cedex 9, France

<sup>4</sup> LEMTA, CNRS UMR 7563, ENSEM-INPL, Université de Lorraine, 2 Avenue de la Forêt of Haye BP 160, 54504 Vandoeuvre-lès-Nancy, France; michel.feidt@univ-lorraine.fr

\* Correspondence: Fethi.aloui@univ-valenciennes.fr; Tel.: +33-3-27-51-19-62; Fax: +33-3-27-51-19-61

Academic Editor: Kevin H. Knuth

Received: 29 October 2015; Accepted: 16 February 2016; Published: 4 March 2016

**Abstract:** A thermodynamic approach based on the hierarchical decomposition which is usually used in mechanical structure engineering is proposed. The methodology is applied to an absorption refrigeration cycle. Thus, a thermodynamic analysis of the performances on solar absorption refrigerators is presented. Under the hypothesis of an endoreversible model, the effects of the generator, the solar concentrator and the solar converter temperatures, on the coefficient of performance (COP), are presented and discussed. In fact, the coefficient of performance variations, according to the ratio of the heat transfer areas of the high temperature part (the thermal engine)  $A_h$  and the heat transfer areas of the low temperature part (the thermal receptor)  $A_r$  variations, are studied in this paper. For low values of the heat-transfer areas of the high temperature part and relatively important values of heat-transfer areas of the low temperature part as for example  $A_h$  equal to 30% of  $A_r$ , the coefficient of performance is relatively important (approximately equal to 65%). For an equal-area distribution corresponding to an area ratio  $A_h/A_r$  of 50%, the COP is approximately equal to 35%. The originality of this deduction is that it allows a conceptual study of the solar absorption cycle.

**Keywords:** solar absorption refrigerators; endoreversible model; hierarchical decomposition; coefficient of performance

## 1. Introduction

The development of thermodynamic models for three sources systems for which one can hope better thermodynamic outputs is very interesting. The difference between real output and ideal output will be the lowest compared to that of the two source machines. The coefficient of performance (COP) of such commercial liquid absorption machines remain for the moment, according to the used process, of about 0.3 to 0.7. The reversible model, known as of Carnot model, presents an ideal case far from reality because it does not include the entropy effect. The coefficient of performance  $COP_{Carnot}$  relative to this model is higher than the real performance coefficients. Goth and Feidt [1] proposed optimal

conditions for heat pump or a refrigeration cycle coupled with an endoreversible Carnot reverse machine. They determined the minimum electrical power to furnish from a thermal view point, for a maintained fixed useful heat flux for steady state conditions, and the optimal area allocation for finite machine dimension by considering that the total area of the machine is equal to the area of the heat compartment  $A_h$  and the area of the cold one  $A_r$ :

$$A = A_h + A_r \quad (1)$$

Wijeyesandera [2] studied the internal irreversibility effect on three sources cycle performance, for a fixed solar radiation level value, using an irreversible model. He demonstrated that for a fixed cooling capacity, the COP has two values: The continuous section of the curves gives the physically meaningful COP values. The COP decreases because of the important heat quantity transferred from the high temperature source to the heat-sink reservoir. Kaushik *et al.* [3] studied the performance of irreversible cascaded refrigeration and heat pump cycles. They proposed a finite time thermodynamic model to optimize irreversible cascaded refrigeration/heat pump cycles constituted of finite heat capacitance thermal sources. They proposed an optimum COP expression. They demonstrated that external irreversibility is caused by heat sources and finite temperature differences, while, internal irreversibility is induced by the non-isentropic compression and expansion. The internal irreversibility effect is more significant than the external one.

## 2. Thermodynamic Approach and Hierarchical Decomposition

The solar absorption refrigeration cycle is presented on Figure 1. It is constituted by a thermal solar converter (TE1) and three main sources: a solar concentrator (hot source), an intermediate source, a cold source; as well as four essential elements which are: a generator, an absorber, a condenser and an evaporator.

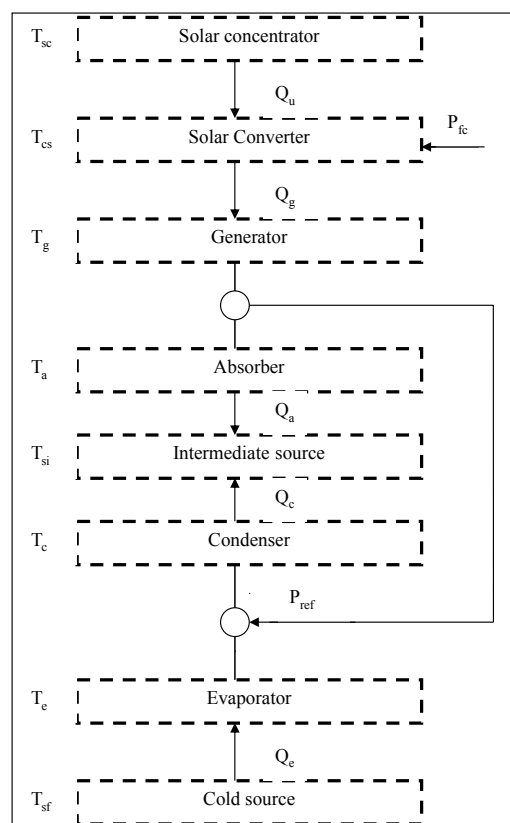


Figure 1. Equivalent model of the solar absorption refrigeration cycle.

The general thermodynamic approach is based on the hierarchical decomposition which is usually used in mechanical structure engineering. Here, the methodology is applied to a solar absorption refrigeration cycle. The hypothesis of the endoreversible analyses are:

- (1) The heat sources are thermostats (reservoirs with finite heat source capacitance).
- (2) The heat transfers with the sources are supposed to be linear. This linear heat transfer law can be written as follows:

$$Q = UA \Delta T \quad (2)$$

where  $U$  is the heat transfer coefficient,  $A$  is the area and  $\Delta T$  is the temperature difference according to a level or a sub-level.

Other linear heat transfer laws can be used. For example, Chen *et al.* [4] used the following linear law Equation (3) to optimize “four” heat source absorption refrigeration cycle using an endoreversible model:

$$Q = UA \Delta T^{-1} \tau \quad (3)$$

where  $\tau$  is the cycle period. They thus proposed a relation between the COP and the cooling load. They found that when the “heat quantities of the condenser and the absorber ratio” increase, the COP increases for fixed “temperatures of the generator to the absorber ratio”. There is an optimum refrigerator cooling load  $Q_e/\tau$  corresponding to a COP approximately equals to 50%, for any heat quantities of the condenser and the absorber ratio.

In our studied cases in this paper, the coefficient of performance will be presented and discussed for practical ranges of solar concentrator, generator, solar converter temperatures, at fixed entropy chosen for COP optimization. The COP evolution will be also illustrated function of the ratio of the heat transfer areas of the high temperature part  $A_h$  and the heat transfer areas of the low temperature part (Thermal Receptor)  $A_r$ .

- (3) Any inlet quantity to the system is supposed positive and any outlet quantity is negative (Convention).
- (4) All the subsystems of the structure are endoreversible. Consequently, only the heat transfers between sub-systems, through the borders are sources of irreversibility.

The Lagrange multipliers method is used for the optimization. The optimization constraints are the thermodynamic laws. The Carnot model is an ideal model far from the reality as it doesn't take into account the entropy production. Although, the endoreversible model takes into account just the internal irreversibility of the cycle. Thus, the entropy production is minimized comparing to the irreversible model in which both the internal and external irreversibility are considered.

The hierarchical decomposition is usually used in mechanical structure engineering. Here, the methodology is applied to an absorption refrigeration cycle. A thermodynamic analysis of the influence of irreversibility on the refrigerators' performances is presented. The point of merit in this work is the application of hierarchical decomposition and the optimization by sub-structuring [5] and approaches which combine thermodynamic criteria and technical-economic criteria [6] for the study of the solar absorption cycle.

The equivalent model of a solar absorption refrigeration cycle is presented in Figure 1. The decomposition, is represented in Figure 2. It is constituted by four subdivision levels: The first level (L.I) is the compact global system (TE1 + TE2 + TR) which consists of two sublevels (N.II.1 and 2): the thermal converter (TE1) and the command and refrigeration system which is composed of two sublevels: the thermal engine TE2 and the thermal receptor TR. The last level (L.IV) regroups four main elements: generator, absorber, condenser and evaporator. The thermal engine TE2 is constituted by the generator and the absorber, while the thermal receptor TR consists of the condenser and the evaporator.

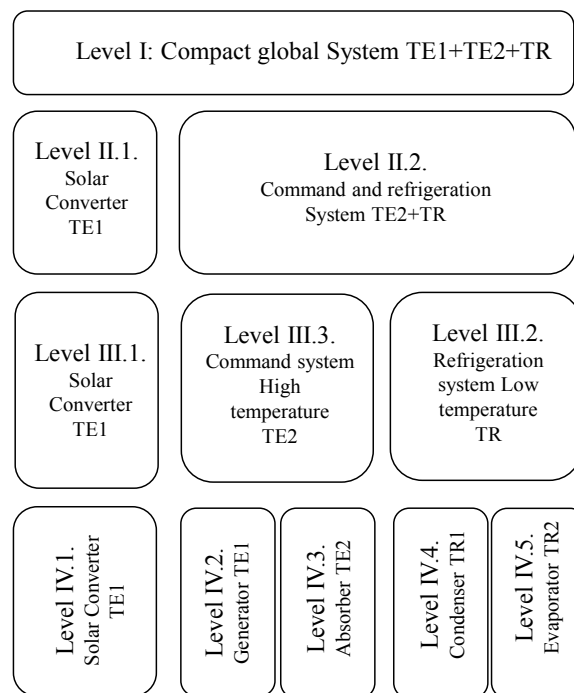


Figure 2. Hierarchical decomposition of the solar absorption refrigeration cycle.

Considering the reversibility inside the system, the first thermodynamic law [7–9] could be written as:

$$Q_e + Q_g - Q_a - Q_c = 0 \tag{4}$$

And the second thermodynamic law as:

$$\frac{Q_e}{T_e} + \frac{Q_g}{T_g} - \frac{Q_a}{T_a} - \frac{Q_c}{T_c} = 0 \tag{5}$$

The entropy production is written:

$$S = \frac{Q_a + Q_c}{T_{si}} - \frac{Q_e}{T_e} - \frac{Q_g}{T_g} \tag{6}$$

The Lagrange multiplier method is the most employed method especially for the great systems, but this method requires an objective function and constraints.

According to the functional and conceptual unknowns' apparition in the mathematical model, the study could concern a sublevel, a level or a set of sublevels [10]. Mathematical equations present then some couplings between the optimal performance characteristics of the cycle. Let's consider, as an example, the subsystem formed by the refrigeration and control device (TE2 + TR). It is presented on Figure 3.

The Optimization Lagrange function presented in this section is specific to the case of "Level II.2" of the hierarchical decomposition: Refrigeration and control device (TE2+TR). The constraints are the first and the second thermodynamic laws. Thus, the Optimization Lagrange function can be written as follows [11]:

$$L = Q_j + \lambda_i \left( \sum Q_i \right) + \lambda_j \left( \sum \frac{Q_i}{T_i} \right) \tag{7}$$



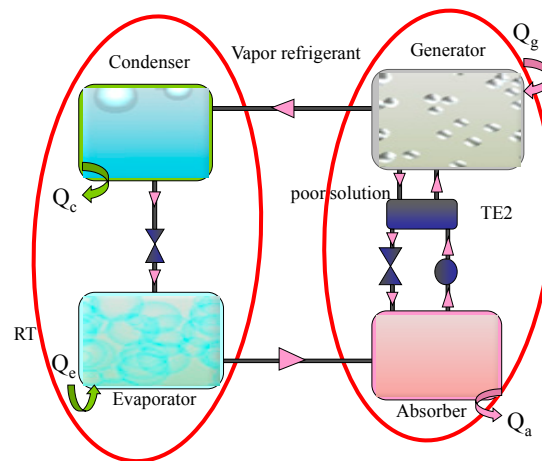


Figure 3. Refrigeration and control device.

The methodology has been applied to every level and sub-level of the whole decomposition. Significant relations are derived. They present the coupling of the optimal performance characteristics of the cycle. The effect of the external temperatures on the entropy production, performances and areas allocation is investigated.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Solar Concentrator Effect on Entropy and Coefficient of Performance

The entropy and the COP evolutions function of the solar concentrator  $T_{sc}$  are illustrated on Figures 4 and 5 respectively, for fixed cold and intermediate source temperatures equal to  $T_{sf} = 10\text{ }^\circ\text{C}$  and  $T_{si} = 28\text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. When the  $T_{sc}$  increases of  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , the entropy decreases approximately by 5% (Figure 3). As we can see on Figure 5, the COP has a real aspect. Its values varied from 28% to 58% which is a practical operating region. A  $T_{sc}$  increase generates a net COP increase. A  $T_{sc}$  variation of  $35\text{ }^\circ\text{C}$  (from  $70\text{ }^\circ\text{C}$  to approximately  $112\text{ }^\circ\text{C}$ , for example) generates an increase of 20% on the COP. Indeed, the COP increases from 20% to approximately 42%. Thus, we can conclude that the COP is very sensitive to the external sources temperatures. A 3% decrease in the entropy can generate a COP increase of approximately 10%. For high  $T_{sc}$ , the entropy production is minimized from  $S = 0.29\text{ kW/K}$  to  $S = 0.25\text{ kW/K}$ , which generates a higher COP. Thus, a minimized entropy of  $S \leq 0.25\text{ kW/K}$ , achieved for  $T_{sc} \geq 105\text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 4), corresponds to a  $\text{COP} \geq 40\%$  (Figure 5). In the following sections, the results are presented for  $S = 0.25\text{ kW/K}$ .

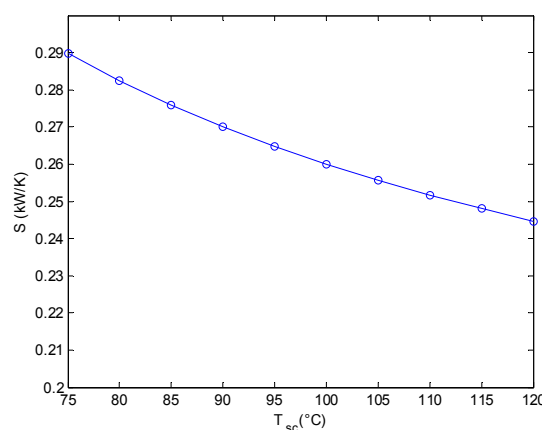
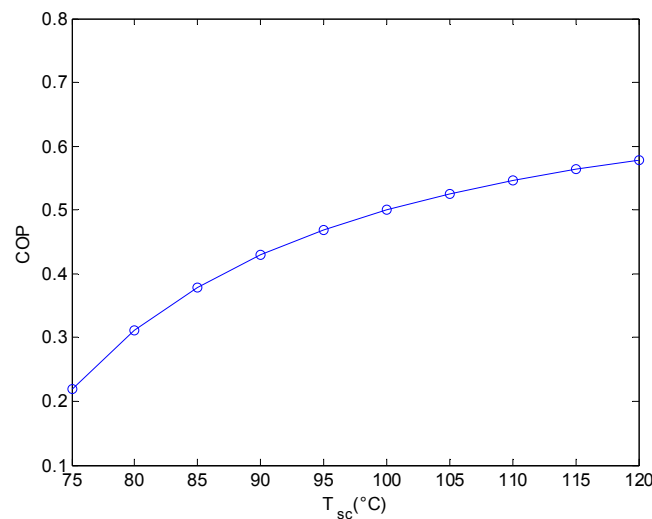


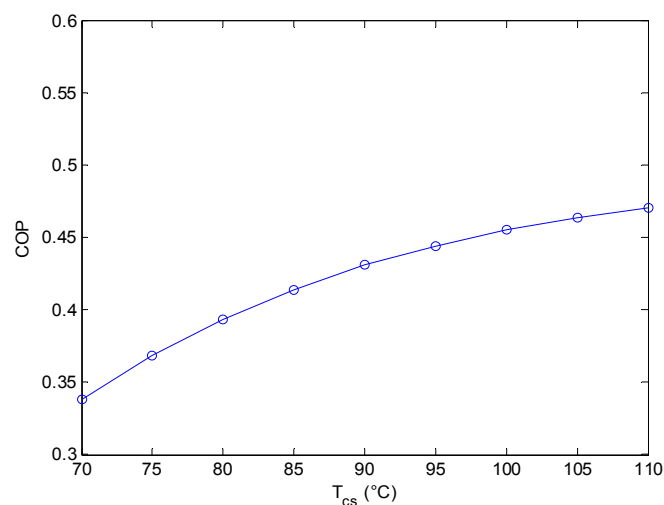
Figure 4. Solar concentrator temperature effect on the entropy ( $T_{si} = 28\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{sf} = 10\text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figure 5.** Solar concentrator temperature effect on the Coefficient of Performance for ( $T_{si} = 28$  °C,  $T_{sf} = 10$  °C).

### 3.2. Solar Converter Temperature Effect on the Coefficient of Performance

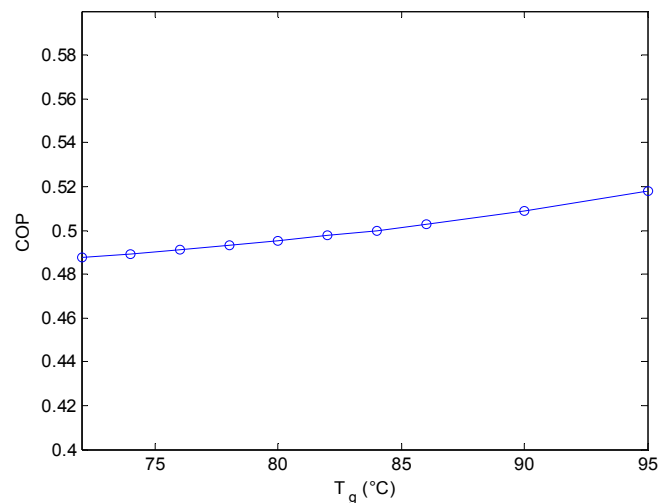
Researchers usually look for the determination of machine efficiencies by considering different factor variations. The entropy production is strongly related to the cycle performance. The effects of the variation of the solar converter temperature, which is directly related to the heat source temperature  $T_{cs}$ , on the Coefficient of Performance COP for an entropy of 0.25 kW/K is presented on Figure 6. We show that an increase in the solar converter temperature implies a clear increase in the COP. Indeed, for the work region presented, an increase of approximately 40 °C on the solar converter generates an increase of approximately about 28% of the COP. The different analysis discussed are in conformity with the work of Kaynakli *et al.* [12] who proposed a thermodynamic analysis of a water/lithium bromide absorption refrigeration cycle. In particular, they highlighted the effects of operating temperature and effectiveness of heat exchanger on the thermal loads of components, coefficient of performance and efficiency ratio. They concluded that the COP values increase with increasing generator and evaporator temperatures, but decrease while the condenser and absorber temperatures increase. They demonstrated that the efficiency ratio value varies with these temperatures. It should be noted that the generator temperature increases when the solar converter temperature increases.



**Figure 6.** Effect of the solar converter temperature on the Coefficient of Performance.

### 3.3. Generator Temperature Effect on the Coefficient of Performance

The generator temperature  $T_g$  variation impact on the Coefficient of Performance COP for an entropy of 0.25 kW/K is presented on Figure 7. The COP increases from 48.7% to 51.7% when the generator temperature increases from 72 °C to 95 °C.

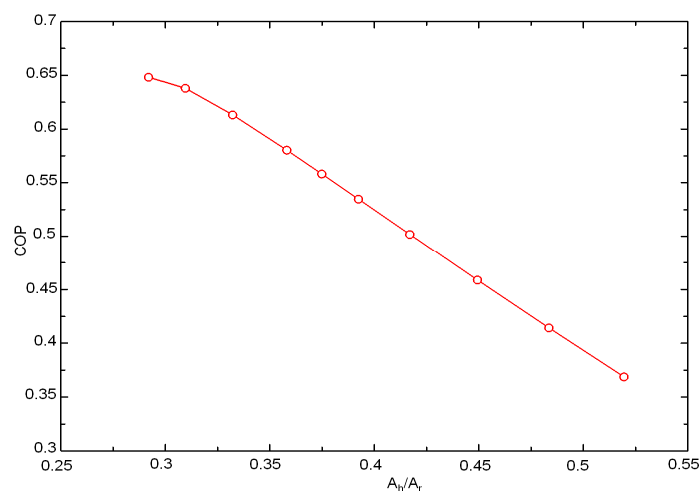


**Figure 7.** Effect of the generator temperature on the Coefficient of Performance.

These results are in conformity with the thermodynamic analysis of Kaynakli *et al.* [12] even if the parameters considered for both studies are slightly different. In fact, both of the studies illustrate the increasing evolution of the COP along the generator temperature range of 80 °C to 95 °C. However, Kaynakli *et al.* [12] fixed the condenser and the evaporator temperatures to study the effect of the generator temperature on the COP, while we fixed the entropy production after an analysis of the evolution function of the solar concentrator for fixed cold and intermediate source temperatures at 10 °C and 28 °C, respectively. Kaynakli *et al.* [12] found that, for  $T_g$  between 80 °C and 95 °C, the COP has an increasing evolution (as a function of the generator temperature) for a fixed condenser temperature and fixed evaporator temperature. The COP varied approximately between 60% and 71% for  $T_c = 40$  °C and  $T_e = 8$  °C; and between 78% and 80% for  $T_c = 35$  °C and  $T_e = 8$  °C for  $T_g$  between 80 °C and 95 °C, which means less than a 2% of COP increase. It remains quasi-constant for higher values of  $T_g$  ( $T_g \geq 95$  °C). In other words, a higher generator temperature doesn't necessarily provide higher COP, even if this contradicts the general rule that consists of increasing high command system temperatures to increase the COP. For our studied case, the generator temperature increase of 23 °C generates a COP increase of approximately 3%.

### 3.4. Area Distribution Effect on the Coefficient of Performance

The effect of the ratio of the heat transfer areas of the high temperature part  $A_h$  and the heat transfer areas of the low temperature part (Thermal Receptor)  $A_r$  on the COP is illustrated on Figure 8. For low values of the heat-transfer areas of the high temperature part and relatively important values of heat-transfer areas of the low temperature part as for example  $A_h$  equal to 30% of  $A_r$ , the coefficient of performance is relatively important (approximately equal to 65%). For an equal-area distribution corresponding to an area ratio  $A_h/A_r$  of 50%, the COP decreases approximately to 38%. The originality of this deduction is that it allows a conceptual study of the solar absorption cycle.



**Figure 8.** Effect of the areas distribution on the Coefficient of Performance.

#### 4. Conclusions

A thermodynamic approach based on hierarchical decomposition was applied to an absorption refrigeration cycle. Under the hypothesis of the endoreversible analysis (heat sources are thermostats, heat transfers are supposed to be linear with sources, any inlet quantity to the system is supposed positive and any outlet one is negative (Convention), all the subsystems of the structure are endoreversible, and only the heat transfers between sub-systems, through the borders, are sources of irreversibility), functional and conceptual parameter effects on the COP were presented and discussed.

When the solar concentrator  $T_{sc}$  increases to 45 °C, the entropy decreases by approximately 5%. A  $T_{sc}$  variation of 35 °C generates an increasing of 20% on the COP. The COP has a real aspect. It varied from 28% to 58%. A 3% decrease in the entropy can generate a COP increase of approximately 10%. Minimized entropy of  $S \leq 0.25$  kW/K, attended for  $T_{sc} \geq 105$  °C, corresponds to a  $COP \geq 40\%$ . An increase in the solar converter temperature implies a clear increase in the COP. Indeed, an increase of approximately 40 °C on the solar converter temperature generates an increase of about 28% of the COP with an entropy of 0.25 kW/K. A generator temperature increase of 23 °C can generate an increase of 3% in the COP.

**Acknowledgments:** This work was supported by the National Engineering School of Gabés in TUNISIA.

**Author Contributions:** Emma Berrich Betouche realized this work, analyzed the results and wrote the paper. Ali Fellah contributed to the results analysis. He confirmed the approach on comparing it to his PhD thesis results. Ammar Ben Brahim supervised Berrich Betouche and Ali Fellah works. Michel Feidt and Fethi Aloui contributed to the results analysis and the paper revision.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

#### References

1. Goth, Y.; Feidt, M. Conditions optimales de fonctionnement des pompes à chaleur ou machines à froid associées à un cycle de Carnot endoreversible. *CRAS* **1986**, *303*, 19–24. (In French)
2. Wijeyesundera, N.E. An irreversible thermodynamic model for solar powered absorption cooling systems. *Sol. Energy* **2000**, *68*, 69–75. [[CrossRef](#)]
3. Kaushik, S.C.; Kumar, P.; Jain, S. Performance evaluation of irreversible cascaded refrigeration and heat pump cycles. *Energy Convers. Manag.* **2002**, *43*, 2405–2424. [[CrossRef](#)]
4. Chen, L.; Zheng, T.; Sun, F.; Wu, C. Optimal cooling load and COP relationship of a four-heat-reservoir endoreversible absorption refrigeration Cycle. *Entropy* **2004**, *6*, 316–326. [[CrossRef](#)]
5. Meeuse, F.M. *On the Design of Chemical Processes with Improved Controllability Characteristics*; DUP Science: Delft, The Netherlands, 2002.

6. Berrich, E.; Fellah, A.; Ben Brahim, A.; Feidt, M. Etude Conceptuelle et Fonctionnelle d'un Cycle de Réfrigération Par Absorption Solaire Selon l'Approche d'Endoréversibilité. In Proceedings of the 17th Annual SFT Conference on Efficacité Energétique, Vannes, France, 2009; pp. 695–700. (In French)
7. Fellah, A.; Ben Brahim, A.; Bourouis, M.; Coronas, A. Cooling loads analysis of an equivalent endoreversible model for a solar absorption refrigerator. *Int. J. Exergy* **2006**, *3*, 452–465. [[CrossRef](#)]
8. Zheng, T.; Chen, L.; Sun, F.; Wu, C. Performance optimization of an irreversible four-heat-reservoir absorption refrigerator. *Appl. Energy* **2003**, *76*, 391–414. [[CrossRef](#)]
9. Feidt, M. *Thermodynamique et Optimisation Énergétique des Systèmes et Procédés*; Lavoisier: Paris, France, 1987. (In French)
10. Berrich, E.; Fellah, A.; Ben Brahim, A.; Feidt, M. Conceptual and functional study of a solar absorption refrigeration cycle. *Exergy* **2011**, *8*, 265–280. [[CrossRef](#)]
11. Bejan, A. Method of entropy generation minimization, or modeling and optimization based on combined heat transfer and thermodynamics. *Revue Générale de Thermique* **1996**, *35*, 637–646. [[CrossRef](#)]
12. Kaynakli, O.; Kilic, M. Theoretical study on the effect of operating conditions on performance of absorption refrigeration system. *Energy Convers. Manag.* **2007**, *48*, 599–607. [[CrossRef](#)]



© 2016 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons by Attribution (CC-BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



## **Annexe 3 :**

Quelques extraits de ma production scientifique  
sur la valorisation énergétique des procédés de  
production de carburants/biogaz/chars





---

## **Experimental study of nitrogen flow rate effect on olives pomaces wastes pyrolysis using thermogravimetric analysis**

---

**Emna Berrich**

GEPEA UMR CNRS 6144,  
Nantes University,  
IMT Atlantique, DSEE,  
4 Rue Alfred, Kastler, BP20722 44307 Nantes Cedex 03, France  
Email: Emna.Berrich@univ-nantes.fr

**Mansoura Salhi and Mehrez Romdhane**

Departement de Génie Chimique – Procédés,  
Ecole Nationale d'Ingénieurs de GABES,  
GABES University,  
Avenue Omar Ibn El Khattab, Zrig Eddakhlania 6072, Tunisia  
Email: mansourasalhi1994@gmail.com  
Email: mehrez.romdhane1965@gmail.com

**Fethi Aloui\***

LAMIH CNRS UMR 8201,  
INSA Hauts-de-France,  
Université Polytechnique Hauts-de-France (UVHC),  
Campus Mont Houy, F-59313 Valenciennes Cedex 9, France  
Email: fethi.aloui@uphf.fr

\*Corresponding author

**Abstract:** Olives pomaces wastes (OPW) pyrolysis behaviour was studied using thermogravimetric analysis under inert conditions. Nitrogen flow effect on OPW thermal degradation was illustrated and discussed. Thermal residence time, peaks numbers, the maximum temperatures and the conversion rates were determined and compared. For 20 and 100 ml/min, a small peak appears at 110°C, after 36 min of heating. It corresponds to the olives pomaces water evaporation. There are two major peaks in the derivative thermo-gravimetric curves. The first peak corresponds to the hemicelluloses thermal decomposition under pyrolysis conditions. The second peak corresponds to the cellulose and lignin thermal decompositions.

**Keywords:** olives pomaces wastes; OPW; biomass; energetic valorisation; pyrolysis process; thermo-gravimetric analysis; nitrogen flow; residence time; thermal degradation.

**Reference** to this paper should be made as follows: Berrich, E., Salhi, M., Romdhane, M. and Aloui, F. (2022) 'Experimental study of nitrogen flow rate effect on olives pomaces wastes pyrolysis using thermogravimetric analysis', *Int. J. Global Warming*, Vol. 27, No. 2, pp.143–154.

**Biographical notes:** Emna Berrich is an Associate Professor at the Nantes University, France. She is a member of the GEPEA UMR CNRS 6144 Laboratory. She is a researcher at the IMT Atlantique Engineering School, site of Ecole des Mines de Nantes, Energetic Systems and Environment DSEE Department. She is a member of the ‘Residues Energetic Valorisation and Emissions Treatments’ VERTE Team. She holds a PhD and Engineer in Processes Engineering. She is a specialist on fluid mechanics and transfers intensification. She is a co-responsible of the professional licence 3 ‘Performance Energetique et Genie Climatique’. She published and reviewed many articles. She supervised many theses. She was a member of many scientific conferences comities.

Mansoura Salhi is a PhD student from the Departement de Génie Chimique – Procédés, Ecole Nationale d’Ingénieurs de GABES, GABES University, Tunisia.

Mehrez Romdhane is a Professor of Chemical Engineering – Processes. He is the Vice President of the Gabes University, Tunisia. He supervised many theses. He published and reviewed many articles.

Fethi Aloui is a Professor of Mechanical Engineering and Energy at the INSA Hauts-de-France (Polytechnic University Hauts-de-France) in Valenciennes, France. He does his research in the LAMIH (UMR CNRS 8201). His specialty field is transfer and transport phenomena in fluid mechanics and engineering processes. He has published over 150 journal and conference papers so far. He serves as an associate editor for the *Journal of Applied Fluid Mechanics* and *International Journal of Energy Research*. He was the co-organiser of the ASME-FEDSM “Symposium on Transport Phenomena in Energy Conversion from Clean and Sustainable Resources” until 2019. He regularly reviews for the *Journal of Applied Fluid Mechanics*, *Applied Energy*, *International Journal of Energy Research*, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, *International Journal of Coal Science and Technology*, *Fuel* and many other journals.

---

## 1 Introduction

Tunisia is one of the renowned Mediterranean countries in olive oil production. The average production of Tunisian olive oil amounts to more than 300,000 tons. This level of production preserves to Tunisia its 2nd world rank after the EU (National Office of Oil ONH) (Siedlecki et al., 2011).

The olive oil extraction processes most used by oil mills are conventional pressure processes and continuous processes (centrifugation). These industries produce, apart from the noble ‘olive oil’, by-products such as vegetable water and olives pomaces. In Tunisia, the quantities of crushed oil have increased, generating an annual production of 700,000 tones of vegetable water and 350 to 450,000 tones of olive pomaces (Chouchene, 2010).

Cellulose, hemicellulose and lignin are the main compounds of olive wastes as a biomass. Fats and proteins are also present in significant amounts (Dermeche et al., 2013). Pyrolysis corresponds to the biomass thermal decomposition under heating and oxidising products absence (Christoforou and Fokaides, 2016), i.e., in an inert atmosphere and in a temperature range generally between 300 and 600°C. Nitrogen is the

gas most frequently used for this purpose (Chouchene, 2010). Volatiles and a porous residue (coal) are thus produced. Coal is predominantly composed of fixed carbon, while volatile matter includes non-condensable gases and condensable gases (water vapour and tars). The operating conditions, such as the nitrogen flow rate, the heating rate and the final temperature play an important role in the pyrolysis products thermal composition.

Thermogravimetric analysis (TGA) is one of the most frequently used techniques for studying primary biomass thermal degradation. The measurements made during this analysis can provide information on the composition of the studied materials (cellulose, hemicellulose and lignin) and the processes nature govern this decomposition. The main analysis objective is to determine the mass loss evolution under the heat effect as a function of temperature and time and its residence time (which gives the reactor residence time estimation) (Marcilla et al., 2013).

Several pyrolytic techniques are adopted to study the primary thermal reactions during a thermochemical degradation of a given biomass as well as the gaseous effluents emitted. The thermochemical decomposition of lignocellulosic materials takes place through complex chemical reactions, particularly for cellulose, hemicellulose and lignin (Antal, 1995). This decomposition depends on several factors such as the maximum temperature, heating rate, chemical composition, quantity of the raw material and the nitrogen flow rate.

Heating at a moderate temperature and under atmospheric pressure causes various phenomena that occur during temperature rise. The typical sample mass evolution during a slow pyrolysis performed in thermogravimetry makes it possible to visualise and decouple these different phenomena. Sutcu et al. (2016) carried out olive pomace TGA. They were able to highlight cellulose, hemicellulose and lignin structures alterations. The results of this study showed that for a final temperature of 600°C, a heating rate of 10°C/min, a total mass loss of about 70% was recorded. The first mass drop (9%) occurred between 25 and 100°C and reflects the biomass residual water evaporation. A second larger mass loss (about 60%) was observed between 200 and 500°C. It represents organic components degradation such as cellulose, hemicellulose and lignin.

Thermal decomposition of biomass is frequently characterised by the presence of two peaks in the derivative TG (DTG) curves that indicate the presence of at least two major reactions groups occurring during process decomposition. The different decomposition ranges are due to hemicellulose, followed by cellulose and lignin wide range degradations. The main lignocellulosic materials thermal decomposition generally occurs over a temperature range of 250–400°C, and lignin breaks down over a wide temperature range in the absence of the identifiable peak mass loss (Vamvuka et al., 2003). Hemicellulose is a relatively light fraction component that decomposes in a low temperature region between 160 and 360°C. While, the cellulose decomposes at high temperature (about 240–390°C) (Yang et al., 2007). Marcilla et al. (2013) studied the thermal degradation of olive pomace and almond shell for a final temperature of 700°C and a heating rate of 10°C/min and a nitrogen flow of 20 ml/min. They showed a typical thermal lignocellulosic biomass decomposition that begins to be perceptible at about 250°C. According to their (TG) curves, the total mass losses were of the order of 72%.

Few studies of the nitrogen flow effect on thermal residence time, the thermal peaks numbers and the maximum temperatures of olives pomaces wastes (OPW) thermal degradation were found in the literature. In this paper, this effect is illustrated and discussed.

## 2 Olive pomaces characterisation

Olive pomaces characteristics varies according to cultivation conditions, olives origin and extraction process. Olive pomaces used have been characterised in ‘development of bioresources and biomass residues’ (PREVER) platform of ‘Process engineering for environment and food’ GEPEA UMR CNRS Laboratoty (CNRS is the French National Centre for Research). Table 1 shows the main olive pomaces characteristics. Its ash rate is equal to 2.89% while Chouchene et al. (2012), Zabaniotou et al. (2000), García et al. (2012) and Şensöz et al. (2006) ones are respectively 2%, 3.9%, 1.4% and 4.4%.

**Table 1** Olive pomaces characteristics (ash rates, high calorific value – HCV, elementary analysis CHNOS)

	<i>Our work</i>	<i>Chouchene et al. (2012)</i>	<i>Zabaniotou et al. (2000)</i>	<i>García et al. (2012)</i>	<i>Şensöz et al. (2006)</i>
Ash rates (%)	2.89	2	3.90	1.4 ± 0.3	4.4
HCV (MJ/Kg)	20.07	19.5	21.50	-	20.0
C (%)	46.83	52.1	44.30	46.55	53.4
H (%)	5.94	6.70	5.85	6.33	7.5
N (%)	0.52	1.40	0	1.81	1.7
O (%)	46.73	39.8	49.85	45.20	37.4
S (%)	< LD	-	-	0.11	-

Note: LD < 0.06%.

Our HCV is equal to 20.07 MJ/kg. It is closer to Chouchene et al. (2012), Zabaniotou et al. (2000) and Şensöz et al. (2006) ones which are respectively 19.5, 21.5 and 20 MJ/kg.

For elemental analysis, it is found that olive pomaces used are constituted of 46.83% of carbon (C) and 46.73% of oxygen (O), i.e., approximately the same proportions order. Whereas for hydrogen (H) and nitrogen (N), there is slight difference. Indeed, olive pomaces used contains 5.94% of H and 0.52% of N. Thus encourages olive pomace energetic valorisation by pyrolysis process. These percentages are similar to García et al. (2012) ones which are respectively 46.55% of C, 45.20% of O and 6.33% of H. However, their nitrogen and sulphur percentages are higher than ours. Thus, they found 1.81% of N and 0.11% of S. In fact, our olive pomaces samples contain less than 0.06% of S. Chouchene et al. (2012) and Şensöz et al. (2006) found that olive pomaces contain more than 50% of carbon, i.e., respectively 52.1% and 53.4% and lesser than 40% of O, i.e., respectively 39.8% and 37.4%. Their hydrogen percentages are higher than our percentage (more than 6%). They reach respectively 6.7% and 7.5%. In most of works, the nitrogen percentages are lesser than 2%.

## 3 TGA and experimental setup

TGA is an analytical technique that allows sample mass evolution study as a function of temperature and time in a controlled gaseous atmosphere. It finds its application in various fields. It allows not only the determination of thermal stability, constituent impurities detection and oxidation and reduction reactions monitoring but also hydration,

volatile products, fixed carbon and ash rates evaluation (Chouchene et al., 2012; Kiese, 2013). Moreover, it is the main tool for reactions mechanisms and parameters kinetic studies (activation energy, reaction order and frequency factor) (Ounas et al., 2011; Yang et al., 2007).

**Figure 1** Photo of the TGA (see online version for colours)



For our study, TGA aims to follow olive pomace thermal decomposition at inert atmosphere and to predict its thermal degradation behaviour. The analyser used is the SETSYS evolution TGA (Figure 1) equipped with the SETERAM analysis software and the SETSOFT 2000 program. The SETSYS Evolution is the standard for high performance TGA and other thermal analysis (TG-DSC and TG-DTA application). It is based on a complete modular thermal analysis platform for TGA, derivative TA (DTA) and other thermal analysis (DSC simultaneous TGA/DTA and TGA/DSC and dilatometry/TMA). The key to the SETSYS TGA-DTA/DSC is Setaram's unique symmetrical balance, a highly robust and flexible furnace configuration offering unique performance and the lowest operational costs of any system available. The SETSYS consists mainly of an electronic scale, a heating and regulation system as well as a treatment atmosphere conditioning system.

## 4 Results and discussion

### 4.1 Nitrogen flow rate effect on olive pomaces thermal degradation residence time

The thermal degradation olive pomaces wastes time-evolution (TG) and its derivative (DTG) for a heating rate  $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  and different nitrogen flow rates (20, 60,

100 ml/min) are presented in Figures 2(a) and 2(b), respectively. For the different nitrogen flow rates, the pyrolysis residence time is approximately equals to 25 minutes. However, the beginning and the end of pyrolysis process are different. For a nitrogen flow  $Q_{N_2} = 20$  ml/min, the olive pomaces thermal degradation starts after 42 min of heating. It ends after 1 h 6 min of heating. Based on the DTG curves, there is only one characteristic peak. It corresponds to a main reaction after 47 min of heating.

By increasing the nitrogen flow rate  $Q_{N_2} = 60$  ml/min, it is found that the thermal degradation begins after 43 min of heating. It ends after 1 h 8 min of heating. There are two characteristic peaks. They correspond to two main reactions which appear respectively at 44 min and 48 min of heating. The first peak corresponds to hemicellulose thermal decomposition. The second peak corresponds to cellulose and lignin decompositions (Ounas et al., 2011; Yang et al., 2007). For  $Q_{N_2} = 100$  ml/min, the thermal degradation begins after 42 min of heating. It ends after 1 h 4 min of heating. There are two characteristic peaks corresponding to two main reactions at 44 min and 47 min of heating. For  $Q_{N_2} = 20$  and 100 ml/min, there is a small peak. It appears after 36 min. It corresponds to olive pomaces water evaporation.

#### 4.2 Nitrogen flow rate effect on olive pomaces pyrolysis temperatures

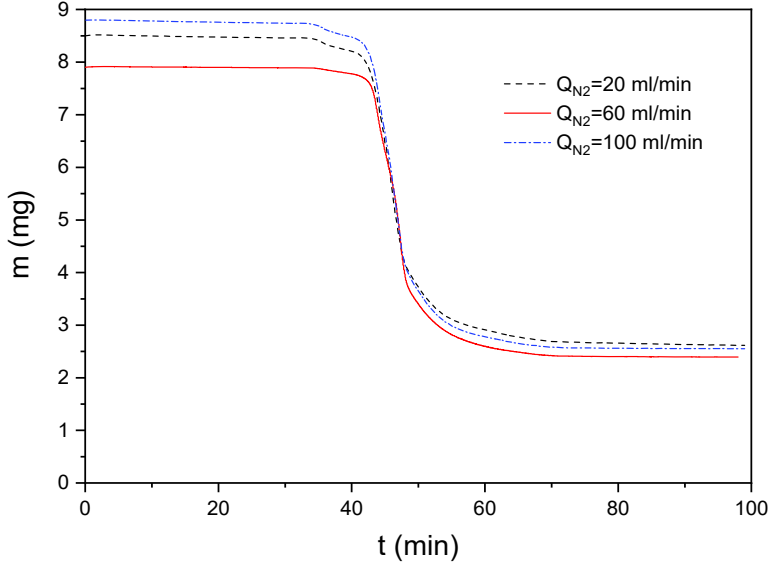
The olive pomaces mass loss function of temperature (TG) and its derivative (DTG) for a heating rate  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$  and at different flow rates of nitrogen (20, 60, 100 ml/min) are illustrated in Figures 3(a) and 3(b).

For a nitrogen flow  $Q_{N_2} = 20$  ml/min, the thermal degradation starts at a temperature of  $220^\circ\text{C}$ . It ends at  $720^\circ\text{C}$ . No thermal degradation of the biomass is possible beyond this temperature under these operating conditions. Any heating exceeding this temperature is an energy and time losses. Based on the DTG curves, it is noted that there is only one characteristic peak corresponding to a main reaction at  $325^\circ\text{C}$ . For 60 ml/min, the thermal degradation begins at  $252^\circ\text{C}$ . It ends at  $748^\circ\text{C}$ . There are two characteristic peaks corresponding to two main reactions at  $285^\circ\text{C}$  and  $352^\circ\text{C}$ . For 100 ml/min, the thermal degradation begins at  $225^\circ\text{C}$  and ends at  $700^\circ\text{C}$ . There are two characteristic peaks corresponding to two main reactions groups at  $295^\circ\text{C}$  and  $330^\circ\text{C}$ . There are two major peaks in the (DTG) curves [Figure 3(b)]. The first peak corresponds to hemicellulose thermal decomposition. The second peak corresponds to the cellulose and lignin decomposition (Ounas et al., 2011; Yang et al., 2007). For 20 ml/min and 100 ml/min, there is a small peak at  $110^\circ\text{C}$ . It corresponds to OPW water evaporation.

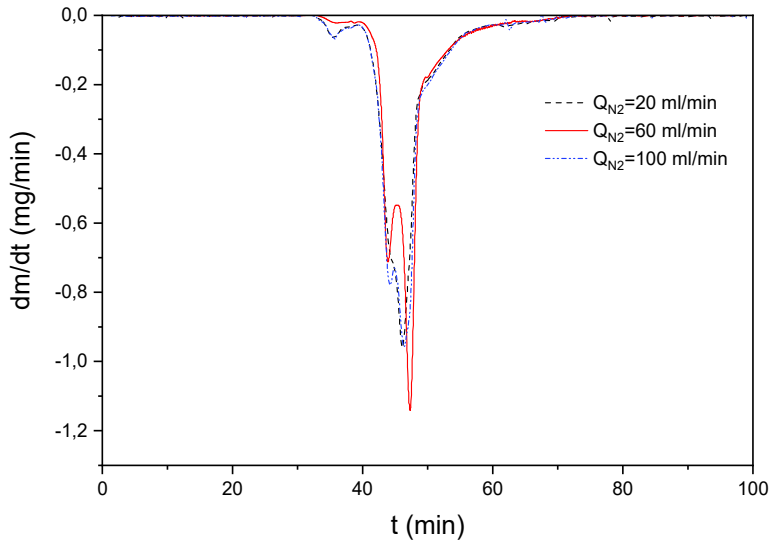
The peaks temperatures and pyrolysis residence times for different nitrogen flow rates are regrouped in Table 2. It demonstrates that peak temperature depends on nitrogen flow rate. In fact, its average can varied from  $20^\circ\text{C}$  to  $48^\circ\text{C}$  according to nitrogen flow rate. Indeed, the final temperature is equals to  $700^\circ\text{C}$  for 100 ml/min. While for 60 ml/min, it reaches  $748^\circ\text{C}$ . However, the thermal degradation residence time is approximately the same, i.e., about 25 min. Ounas et al. (2011) found that for a nitrogen flow rate of 60 ml/min and a heat rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , the olive pomaces degradation starts at  $215^\circ\text{C}$  and that three peaks are observed respectively at  $270^\circ\text{C}$ ,  $327^\circ\text{C}$  and  $524^\circ\text{C}$ . Guida et al. (2016) illustrated that for 60 ml/min and  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ , the olive thermal degradation starts at  $250^\circ\text{C}$  and finishes at  $600^\circ\text{C}$ . They found that there are only two peaks at  $271^\circ\text{C}$  and  $350^\circ\text{C}$ . Comparing to Ounas et al. (2011) and Yang et al. (2007) works, we found that for  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  and 60 ml/min, the thermal degradation begins at  $252^\circ\text{C}$  and that there

is only two peaks at 285°C and 352°C with a large peak corresponding to lignin thermal degradation which extends until 748°C.

**Figure 2** Time-evolution of olive pomaces weight for  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$  for different  $\text{N}_2$  rates 20, 60 and 100 ml/min, (a) weight function of time (TG) (b) DTG function of time

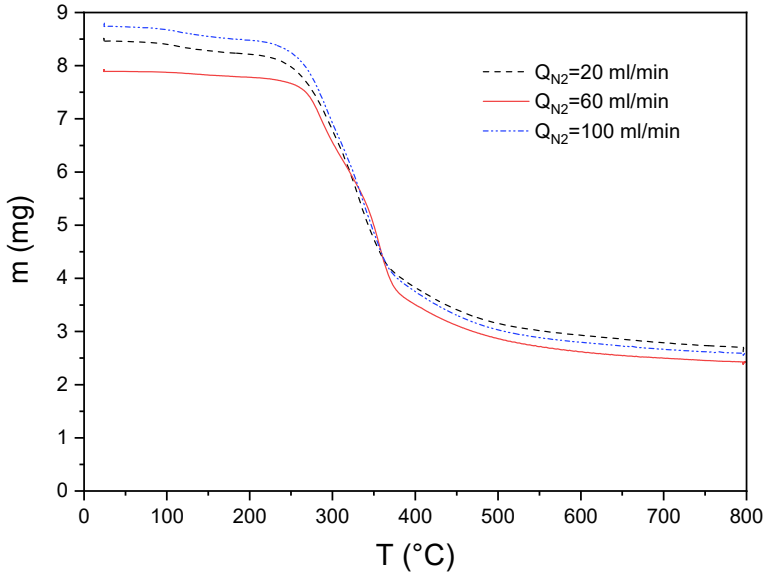


(a)

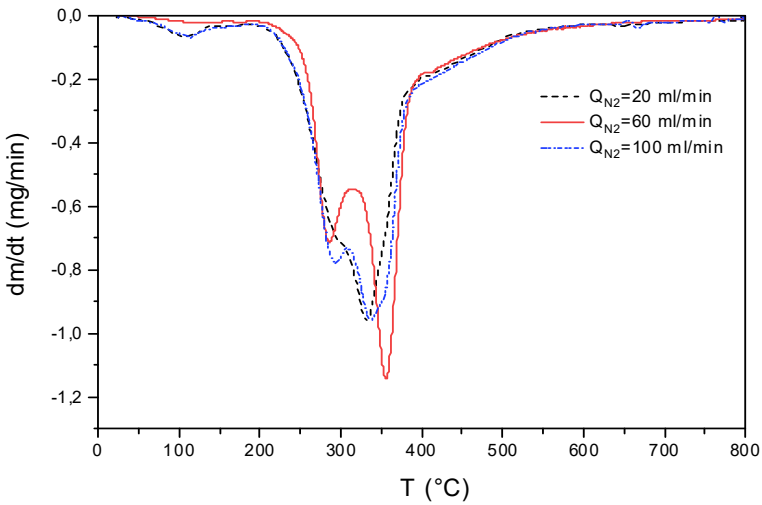


(b)

**Figure 3** Evolution of olive pomaces weight function of temperature for  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$  for different  $\text{N}_2$  rates 20, 60 and 100 ml/min, (a) weight function of temperature (TG) (b) DTG function of temperature



(a)



(b)



**Table 2** Peaks temperatures and pyrolysis residence times for different nitrogen flow rates

<i>Nitrogen flow rate (ml/min)</i>	$T_{10}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{11}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{12}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{13}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta t$ (min)
20	220	-	325	720	24
60	252	285	352	748	25
100	225	295	330	700	22

### 4.3 Nitrogen flow rate effect on olive pomaces pyrolysis conversion rate

The TGA allows pyrolysis residence time and thermal range predictions. It consists on the losses weights measurements instantaneously function of time and heating temperature. Olive pomaces thermal conversion rate time evolution is presented in Figure 4(a). It allows the pyrolysis residence time function of different nitrogen flow rates study. The pyrolysis residence time can be determined from the conversion rates curves slopes. While the curves become horizontally asymptotic, the conversion rates become constants. Thus, heating is no longer useful and will generate a pyrolysis time lost.

The conversion rate evolution function of temperature is illustrated in Figure 4(b). It allows pyrolysis maximum temperature and thermal range predictions. The thermal range corresponds to the pyrolysis beginning and finishing temperatures range. It is determined from the conversion rates curves slopes. When curves become horizontally asymptotic, the conversion rate becomes constant. The maximum pyrolysis temperature corresponds to the temperature for which the horizontal asymptotic curve appears. Thus, heating more than this maximum pyrolysis temperature is an energetic loss.

The results showed that for a heating rate of 20°C/min and a nitrogen flow rate of 20 ml/min, the conversion rate reaches 70% after 47 minutes of heating ( $T = 360^{\circ}\text{C}$ ), and 80% after 50 minutes ( $T = 403^{\circ}\text{C}$ ). After 1 h 6 min, the thermal degradation finishes. The conversion rate reaches 97.7% ( $T = 731.32^{\circ}\text{C}$ ). The first mass drop (1.1%) occurred between 25°C ( $t = 31.63$  min) and 100°C ( $t = 35.26$  min) and reflects biomass residual water evaporation. Thus, OPW do not contain a lot of water. A larger mass loss is illustrated (86%) between 200°C ( $t = 39.9$  min) and 500°C (54.46 min). It represents the cellulose, hemicellulose and lignin degradation.

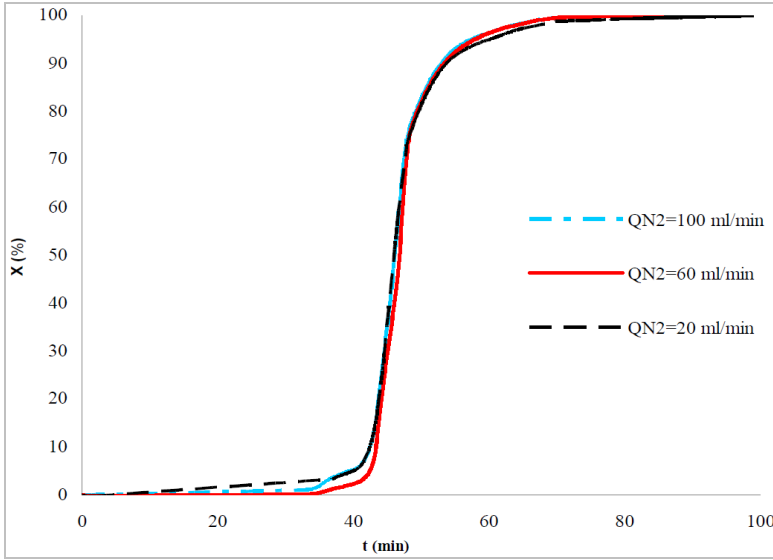
For a nitrogen flow rate of 60 ml/min, the conversion rate reaches 70% after 47.9 minutes of heating ( $T = 366.84^{\circ}\text{C}$ ), and 80% after 49.5 minutes ( $T = 399.78^{\circ}\text{C}$ ). After 1 h 8 min, the degradation finishes. The conversion rate reaches 99.92% ( $T = 796.08^{\circ}\text{C}$ ). Between 25°C ( $t = 31.6$  min) and 100°C ( $t = 35.2$  min), the conversion rate difference is lesser than 3%. A larger mass loss is illustrated (89.38%) between 200°C ( $t = 39.9$  min) and 500°C (54.5 min).

For a nitrogen flow rate of 100 ml/min, the conversion rate reaches 70% after 47.5 minutes of heating ( $T = 359.26^{\circ}\text{C}$ ), and 80% after 49.2 minutes ( $T = 394^{\circ}\text{C}$ ). The degradation finishes after 1 h 4 min. The conversion rate reaches 98.06% ( $T = 690^{\circ}\text{C}$ ). The conversion rate difference between 25°C ( $t = 31.6$  min) and 100°C ( $t = 35.3$  min) is lesser than 1%. A larger mass loss is illustrated (87.3%) between 200°C ( $t = 39.9$  min) and 500°C (54.5 min).

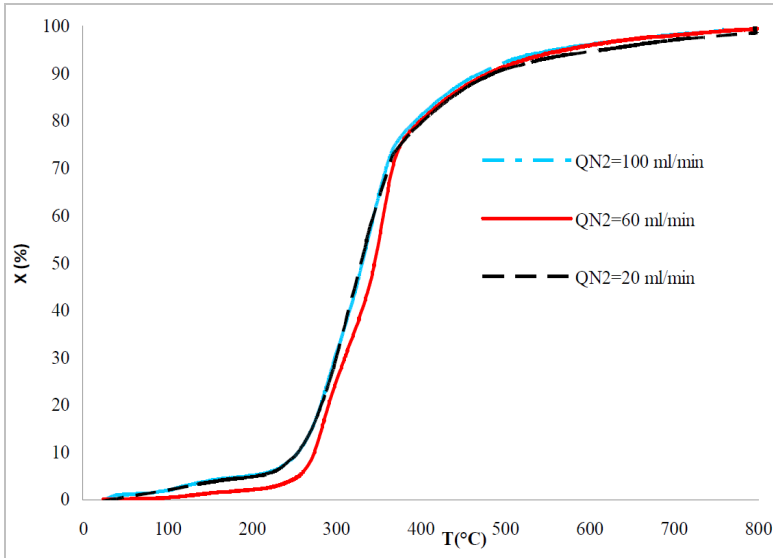
Comparing our results to Sutcu et al. (2016) and Marcilla et al. (2013) ones, Sutcu et al. (2016) found that for a final temperature of 600 C, a heating rate of 10°C/min, a total mass loss of about 70% was recorded. The first mass drop (9%) occurred between

25 and 100°C. A second larger mass loss of about 60% was observed at 200 and 500°C. Marcilla et al. (2013) found that for a final temperature of 700°C and a heating rate of 10°C/min and a nitrogen flow of 20 ml/min, a typical lignocellulosic biomass thermal decomposition appears at about 250°C. Their TG curves illustrate that the total mass losses reach 72%.

**Figure 4** Olive pomaces thermal conversion rate for  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$  for different  $\text{N}_2$  rates 20, 60 and 100 ml/min, (a) function of time (b) function of temperature (see online version for colours)



(a)



(b)

## 5 Conclusions

Olive pomaces wastes issued from olive oil extraction processes can be energetically valorised on fuel, biogas and coal using pyrolysis process which is based on heating the biomass at inert atmosphere using nitrogen flow rate. Thermal degradation ranges, residence time, maximum pyrolysis temperature are the most important parameters characterising pyrolysis process. Nitrogen flow rate effect on these parameters as well as on olive pomaces wastes pyrolysis conversion rates was studied using TGA to understand, provide and control the olive pomaces wastes pyrolysis process. The time evolution of mass loss (TG) and its derivative (DTG) and its evolutions function of temperature were illustrated and discussed for different nitrogen flow rates. Thermal degradation ranges, residence time, maximum pyrolysis temperature, for different nitrogen flow rates were determined and compared to each others and to other studies. The peak pyrolysis numbers and maximum temperatures depend on nitrogen flow rate. Temperatures differences vary from 20°C to 48°C according to nitrogen flow rate. However, the olive pomaces pyrolysis residence time remains approximately equals to 25 min for the different flow rates.

## References

- Antal, M.J. (1995) 'Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 34, No. 3, pp.703–717.
- Chouchene, A. (2010) *Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique*, PhD thesis, Alimentation et Nutrition, Université de Haute Alsace – Mulhouse, Français, ffNNT: 2010MULH4891ff.fttel-00703759f.
- Chouchene, A., Jeguirim, M., Favre-Reguillon, A., Trouvé, G., Le Buzit, G., Khiari, B. and Zagrouba, F. (2012) 'Energetic valorisation of olive mill wastewater impregnated on low cost absorbent: sawdust versus olive solid waste', *Energy*, Vol. 39, No. 1, pp.74–81.
- Christoforou, E. and Fokaidis, P.A. (2016) 'A review of olive mill solid wastes to energy utilization techniques', *Waste Management*, March, Vol. 49, pp.346–363.
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F. and Michaud, P. (2013) 'Olive mill wastes: biochemical characterizations and valorization strategies', *Process Biochemistry*, Vol. 48, No. 10, pp.1532–1552.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G. and Bueno, J.L. (2012) 'Characterization of Spanish biomass wastes for energy use', *Bioresource Technology*, Vol. 103, No. 1, pp.249–258.
- Guida, M.Y., Bouaik, H., Tabal, A., Hannioui, A., Solhy, A., Barakat, A. and Aboulkas, A. (2016) 'Thermochemical treatment of olive mill solid waste and olive mill wastewater', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 123, No. 2, pp.1657–1666.
- Kiesse, S.E.S. (2013) *Valorisation énergétique des déchets de bois traités par voies thermo-chimiques (pyrolyse et hydroliquéfaction): Application aux bois traités aux sels de CCB (cuivrechrome-bore)*, Ingénierie de l'environnement, Ecole des Mines de Nantes, Français.
- Marcilla, A., García, A.N., Pastor, M.V. and León, M. (2013) 'Thermal decomposition of the different particles size fractions of almond shells and olive stones. Thermal behaviour changes due to the milling processes', *Thermochimica Acta*, 1872-762X (Online), October, Vol. 564, pp.24–33.
- Ounas, A., Aboulkas, A., Bacaoui, A. and Yaacoubi, A. (2011) 'Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis', *Bioresource Technology*, Vol. 102, No. 24, pp.11234–11238.

- Şensöz, S., Demiral, I. and Gerçel, H.F. (2006) 'Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis', *Bioresource Technology*, Vol. 97, No. 3, pp.429–436.
- Siedlecki, M., De Jong, W. and Verkooijen, A.H. (2011) 'Fluidized bed gasification as a mature and reliable technology for the production of bio-syngas and applied in the production of liquid transportation fuels – a review', *Energies*, Vol. 4, No. 3, pp.389–434.
- Sutcu, M., Ozturk, S., Yalamac, E. and Gencel, O. (2016) 'Effect of olive mill waste addition on the properties of porous fired clay bricks using Taguchi method', *Journal of Environmental Management*, 1 October, Vol. 181, pp.185–192.
- Vamvuka, D., Kakaras, E., Kastanaki, E. and Grammelis, P. (2003) 'Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite', *Fuel*, Vol. 82, Nos. 15–17, pp.1949–1960.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. and Zheng, C. (2007) 'Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis', *Fuel*, Vol. 86, Nos. 12–13, pp.1781–1788.
- Zabaniotou, A.A., Kalogiannis, G., Kappas, E. and Karabelas, A.J. (2000) 'Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics', *Biomass and Bioenergy*, Vol. 18, No. 5, pp.411–420.

## Nomenclature

---

$\beta$	Heat rate
$Q$	Flow rate
$T$	Temperature
$x$	Conversion rate

---



# Experimental investigation of additives effect on olive pomaces pyrolysis: Oyster shells and olive mill waste water

Mansoura Salhi<sup>a</sup>, Emna Berrich<sup>b</sup>, Mehrez Romdhane<sup>a</sup>, Fethi Aloui<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Energie, Eau, Environnement, Procédés LEEEP, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabes ENIG, Université de Gabes, Gabes, Tunisia

<sup>b</sup> LUNAM Université, Université de Nantes, GEPEA UMR CNRS 6144, Institute Mines-Telecom IMT Atlantique, Nantes, France

<sup>c</sup> Université Polytechnique Hauts-de-France, LAMIH UMR CNRS 8201, INSA Hauts-de-France, F-593013, Valenciennes Cedex 9, France

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Olive pomace  
Pyrolysis  
Oyster shell  
Olive mill wastewater  
ATG  
Micro-GC  
GC-MS

## ABSTRACT

The effects of adding solid additive Oyster Shells (OS) and liquid additive Olive Mill Waste Water (OMWW) on product yields and properties were investigated and presented during the slow pyrolysis of Olive Pomace (OP) in a lab-scale batch reactor. OP impregnation with OMWW has improved the bio-oil production, with a maximum yield of 36.3 wt %. The maximum bio-char yield, however, was obtained with the OS addition (10 wt%) and was 44.1 wt%. The Micro-GC technique was used to determine the composition of the pyrolytic gases. Following the Micro-GC results, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> are the main components present in pyrolytic gas mixture. The highest yields of energetic vectors CH<sub>4</sub> (22.7%) and H<sub>2</sub> (18.7%) were recorded in the absence of any additives. In terms of the environment, adding 10 wt% of OS was beneficial as it cuts down the emission of greenhouse gases (CO<sub>2</sub> and CO) to over 50% through absorption and shift water reactions. The Gas Chromatography/Mass Spectrometry GC/MS results showed that the pyrolytic oils were composed of phenolic compounds (33.07–58.23 PA%), acids (2.92–39.31 PA%), alcohols (3.03–10.04 PA%), aldehydes (2.81–8.29 PA%), ketones (0.97–11.46 PA%), esters (6.06–14.83 PA%). The OP impregnation with OMWW improves pyrolytic liquid quality by minimizing its corrosiveness and its instability. In fact, the lowest acids (2.9 PA %) and aldehyde (2.8 PA %) contents were obtained by OP impregnation. On the other hand, OS addition leads to an increase in the high value-added products, such as guaiacol (from 10.96 to 14.3 PA %) and syringol (from 10.48 to 13.6 PA %). Both OS addition and OP impregnation were proven to improve the bio-char quality by increasing its carbon content respectively by 14.9% and 18.4% and decreasing its oxygen content by 14.5 and 17.5%, respectively. Therefore, higher calorific values were recorded 22.6 and 23.7 MJ/kg, respectively. These calorific values suggest the suitable use of bio-chars as solid fuels.

## 1. Introduction

Olive tree cultivation is one of the most widespread activities in the Mediterranean countries, due to its great adaptability to water deficit conditions [1]. Olive farms are spread throughout the entire Tunisian territory where it is estimated that there are more than 82 million trees and covers about 1.8 million hectares [1,2]. In terms of olive oil production on a world scale, after Spain, Italy and Greece, Tunisia occupies the fourth rank with a production exceeding 193.700 t/year and the third rank in olive oil export 152.650 t/year (IOOC, 2020) [1–3]. Depending on the olive oil extraction method, distinct types of waste are generated. In general, three types of extraction technologies are commonly used around the world, namely the traditional discontinuous

pressing system, the continuous centrifugation systems 2 phases and 3 phases [4,5]. Besides olive oil, olive mills produce enormous amounts of waste, a liquid residue called OMWW, and a solid residue called OMSW also known as OP [4,6]. In Tunisia, olive oil's average annual production in 2018 reached 210.000 tons, generating about 770.000 m<sup>3</sup> of OMWW and about 550.000 tons of OP [7].

OMWW has COD values between 40 and 200 g/l, and that of BOD between 23 and 100 g/l, which are 25–80 times higher than common municipal wastewater pollution level [8]. Consequently, OMWW represents a big environmental issue [8,9]. To avoid these bad environmental impacts, various treatments such as aerobic and anaerobic treatment [8], composting [5,8], coagulation-flocculation, advanced oxidation process [10] have been studied. However, despite their technical efficiency, most of them are expensive, and therefore other

\* Corresponding author.

E-mail address: [Fethi.Aloui@uphf.fr](mailto:Fethi.Aloui@uphf.fr) (F. Aloui).

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106815>

Received 6 November 2022; Received in revised form 13 March 2023; Accepted 30 April 2023

Available online 7 June 2023

0961-9534/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### Nomenclature

ATG	Thermo-Gravimetric Analysis
BOD	Biochemical Oxygen Demand
COD	Chemical Oxygen Demand
COMWW	Concentrated Olive Mill Waste Water
GC-MS	Gas Chromatography Coupled With Mass Spectrometry
HHV	High Heat Value
IOMSW	Impregnated Olive Mill Solid Waste
IOP	Impregnated Olive Pomace
Micro-GC	Micro Gas Chromatography
OMR	Olive Mill Residues
OMSW	Olive Mill Solid Waste
OMWW	Olive Mill Waste Water
OP	Olive Pomaces
OS	Oyster Shells
PA	Peak Area
Wt %	weight percentage

solutions and alternatives are necessary [11,12]. Olive pomaces composition varies according to olives type, olive oil extraction process, climatic conditions, and cultural practices [13]. In general, it contains hemicellulose, cellulose, lignin, large water amounts, oil retained in the pulp and other inorganic compounds such as proteins, sugar alcohols, fatty acids, polyphenols, and pigments [13,14]. Organic components are responsible for OP phytotoxicity [13,15].

OMR are characterized by an HHV 22 MJ/kg for OP [10] and 18 MJ/kg for OMWW [8]. As they have no Sulfur content (less than 0.01%), they can be considered as a clean energy source [16,17]. There are two main paths of converting biomass into useful energy source, biochemical and thermochemical processes. Among thermo-chemical processes, pyrolysis is the most attractive and commonly used process due to its adaptability to various types of raw materials and its flexibility in operating conditions [15,17–19]. The feedstock was transformed into three useable products (pyrolytic gaseous, liquid (bio-oil), and solid (char)) through pyrolysis for a temperature range between 250 and 600 °C in an inert environment. Pyrolysis yields, compositions and properties of the obtained products depend essentially on pyrolysis operating conditions, such as heating rate, set temperature, sweeping gas flow rate, residence time and catalysts addition [14,15,17,20]. The effect of these parameters can be predicted by ATG.

In the literature, several studies have been reported on OMR thermogravimetric analysis [8,9,21,22]. Indeed, Guida et al. [9] have studied OMSW and COMWW thermal degradation in an inert atmosphere using a Nitrogen flow rate of 60 ml/min at four different heating rates (5, 10, 20, 50 °C/min) from ambient temperature to 900 °C. They have discovered that OMSW main degradation occurs between 163 and 405 °C and that of COMWW between 150 and 434 °C with main pyrolysis loss mass 57.8 and 46.2 wt %, respectively. Ounas et al. [21] have also examined OP thermal degradation in an inert atmosphere at different heating rates (2, 10, 20, 50 °C/min) from ambient temperature to 900 °C. They reported that OMR mainly devolatilized around 200–400 °C, with total volatile yield and residual char of about 70 wt % and 19 wt %, respectively. Besides, Chouchene et al. [8] have investigated OP and IOP thermal degradation using TG analysis under a heating rate of 5 °C/min and Nitrogen flow rate of 13 Nl/h. They have found that IOP thermal behavior is similar to that of OP. Their active both pyrolysis steps occur between 150 and 340 °C.

Various studies have been reported on OMR pyrolysis [5,14–18,23]. Fadhil et al. [18] investigated olive stones, date pits and their mixture pyrolysis in semi-batch lab-scale reactor. They found a maximum pyrolytic liquid yield of 46.0 wt % with olive stone, using a heating rate of 20 °C/min, residence time 80 min and a set temperature of 500 °C.

Furthermore, they found that the bio-oil emanating from olive stone pyrolysis was characterized by a density of 958.8 kg/m<sup>3</sup> and HHV of 28.95 MJ/kg. In addition, Christoforou et al. [17] investigated a comparative study between catalytic and non-catalytic OMSW pyrolysis. They found that the maximum bio-oil yield obtained with non-catalytic pyrolysis at 500 °C was 37.14 wt %. Using GC/MS analysis, they have found that the bio-oil resulting from olive kernels pyrolysis consists mainly of phenols (40.0 PA %), ketones (8.9 PA %), aldehydes (6.6 PA %), alcohols (5.8 PA %). As regards Kostas et al. [23], they have studied OP microwave pyrolysis in order to produce bio-oil and char. Using a power of 400 W, they found a maximum bio-oil yield of 38.0 wt %. Based on GC-MS results, they have discovered that the bio-oil organic fraction essentially consists of acetic acid (71.9%). With respect to Alcazar-Ruiz et al. [15], they have investigated ash and OP fast pyrolysis, indicating that inorganic metals present in ash (14.75 wt % of K, 7.25 wt % of Ca, and 3.73 wt % of Mg) decreased bio-oil carboxylic acids content from 19 to 2.5 PA %. Jeguirim et al. [6] have examined IOP with OMWW pyrolysis, detecting a liquid yield of 36 wt %, characterized by density of 1024.5 kg/m<sup>3</sup>, a HHV of 26 MJ/kg and a kinematic viscosity of 2.68 mm<sup>2</sup>/s. Besides, they have found that based on GC/MS results the obtained bio-oil is made up mainly of phenolic compounds and fatty acids. Regarding El-Bassi et al. [5], they have studied the bio-chars obtained from OMSW and IOMSW pyrolysis at 500 °C. They revealed that OMSW and IOMSW chars consisted of (63.83 wt % of C, 2.54 wt % of H and 0.98 wt % of N) and (71.08 wt % of C, 2.44 wt % of H and 0.71 wt % of N), respectively.

As far as the use of other biomasses in the production of bio-oil is concerned, several studies have been conducted. For instance, Aldobouni et al. [24] have examined the use of Deoiled castor seed cake as a new feedstock in the production of pyrolytic bio-oil. They found a maximum bio-oil yield of 63 wt % under the optimum conditions (10 °C/min, 400 °C and a residence time of 60min). They reported that the obtained bio-oil was characterized by density of (1020 kg/m<sup>3</sup>), viscosity (63.03 mm<sup>2</sup>/s) and an important HHV (26.57 MJ/kg). Moreover, Al-layla et al. [25] investigated the use of milk thistle seed as a raw material in the production of bio-fuel and carbon adsorbents. They conducted experiments to determine the optimal conditions for achieving the maximum bio-oil yield, which was found to be (49.55 wt %) at a heating rate of 20°/min. The optimal conditions were a temperature of 475 °C, a residence time of 60 min, and a particle size of 0.25 mm. The researchers used GC/MS analysis to determine the composition of the bio-fuel and found that it mainly consisted of acids (38.64%), esters (21.30%), and hydrocarbons (11.39%). The ultimate analysis findings revealed that the resulting bio-fuel had a high carbon content (76.95%) and low oxygen content (9.91%), which led to its important energy content (39.47 MJ/kg). In addition, Abdelrahman [26] have studied the use of mandarin seeds to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis process. They found a maximum bio-oil yield (53 wt %) under the optimum conditions (temperature of 475 °C, residence time of 60min, particle size of 70mesh and heating rate of 20 °C/min). They also found that the obtained bio-oil (37.96 MJ/kg) and bio-char (25.45 MJ/kg) have high-energy content, making mandarin seeds an appropriate source of green energy.

Concerning the use of catalyst in the thermal pyrolysis process, Encinar et al. [4] investigated Dolomite (30 wt % of CaO) catalyst effect on exhausted OMSW pyrolysis products. They found that at 500 °C, the presence of dolomite (100 g) resulted in a decrease in liquid yield (from 45.25 to 29.66 wt %) and an increase in pyrolytic gases yield (from 27.48 to 42.82 wt %). Zhang et al. [26] explored the microwave catalytic fast co-pyrolysis of Ageratina and kerogen in the presence of CaO and ZSM-5 catalysts, confirming that CaO addition could crack the large molecule compounds. Chen et al. [27] studied the effect of CaO presence in lignocellulosic biomass components pyrolysis, and reported that CaO promoted the reduction of ketones yield via decarbonylation reaction. Furthermore, phenolic compounds with lower carbon number formation increased. For OS some studies, have investigated their uses as CaO

based catalyst for biodiesel synthesis via transesterification [28,29].

According to the literature, few research works have studied OMWW and OS effects on OP pyrolysis and its products (gas, bio-oil and chars). Some others, on the other hand, have investigated the use of commercial catalysts based on CaO and minerals. In the present study, the used OS and OMWW are rich in CaO (coming from  $\text{CaCO}_3$  thermal calcination) and minerals (K, Ca and Na), respectively. In addition, these additives are eco-friendly (wastes) and economic (free). Therefore, the purpose of this work is twofold. It aims to evaluate firstly the effects of adding OS and that of impregnating with OMWW on OP thermal degradation behavior, and secondly, those of the two additives on OP pyrolysis products yields and properties.

## 2. Raw material, experimental set-up and analyses

### 2.1. Raw material

As raw materials, OP and IOP with OMWW dried at  $105\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h were used. Indeed, OS was ground with a pestle, and then calcined for 24 h in an oven at  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . The elemental analysis CHNS was performed in a CHNS–O series, EA1112FLASH analyzer. Ash rates were obtained by sample's calcinations at  $550\text{ }^\circ\text{C}$  for 4 h. HHV was obtained using a Parr 6200 CALORIMETER.

### 2.2. Experimental set-up

Pyrolysis experiments were carried out in a semi-batch reactor in an inert atmosphere (using Nitrogen as sweeping gas), which is a stainless and cylindrical steel. The reactor was insulated with glass wool and aluminum to reduce heat losses. A schematic diagram of the experimental set-up is shown in Fig. 1.

The reactor was fed by the total quantity of OP at the beginning of pyrolysis experiment. Then it was heated by an electrical resistance of a

maximum power of 400 W. The temperature inside the reactor was regulated by a PID regulator (Proportional, Integral, Derivative) and controlled by three thermocouples. The first one placed in the middle of the reactor, in direct contact with the pyrolysis gases ( $T_2$ ). The second one placed at the bottom of the reactor in contact with the biomass ( $T_1$ ). The third thermocouple ( $T_0$ ) was in direct contact with the electrical resistance.

During the pyrolysis experiments, the gases were condensed at the outlet of the reactor in a counter current water-cooler. Afterwards, the condensate was recovered in a two-necked glass bottle to be weighed and analyzed. The Non-condensable gases were evacuated and sucked by laboratory hood. At the end of the experiment, the solid residue (the tanks) remaining in the reactor was weighed and analyzed.

All the pyrolysis experiments were carried out in an inert atmosphere with a Nitrogen flow rate of  $40\text{ ml/min}$  ( $2.4\text{ l/h}$ ), a heating rate of  $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ , a set temperature of  $500\text{ }^\circ\text{C}$  and a total mass introduced into the reactor of  $250\text{ g}$ . For Oyster Shells, they were added directly to olive pomaces with a ratio of  $10\text{ wt \%}$  of the total mass introduced into the reactor.

### 2.3. Pyrolytic products characterizations analyzers

#### 2.3.1. Thermo-Gravimetric analyzer (TGA)

For this study, TG analysis aimed to track the thermal decomposition of Olive Pomaces samples in an inert atmosphere as a function of temperature and time. The used analyzer was the SETSYS Evolution equipped with the SETERAM analysis software and the SETSOFT 2000 program. It consists mainly of an electronic balance, a heating and regulation system as well as a treatment atmosphere conditioning system. All TG analyses were carried out from ambient temperature to  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , using a Nitrogen flow rate of  $40\text{ ml/min}$  and a heating rate of  $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ .

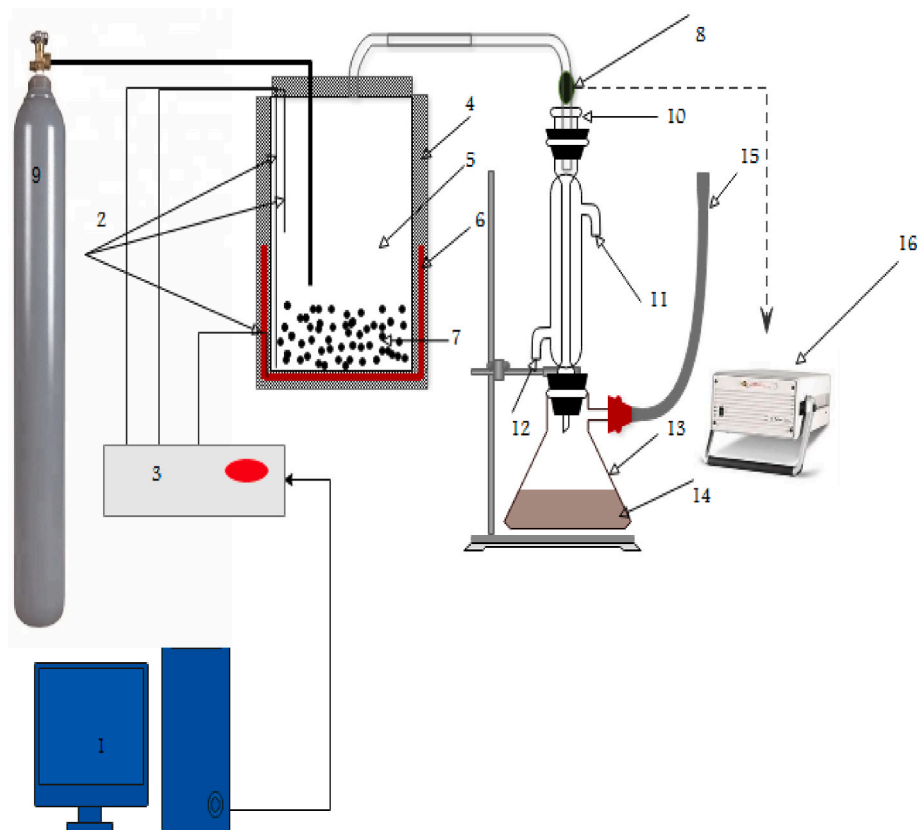


Fig. 1. Experimental set-up.

### 2.3.2. Micro Gas-Chromatography analyzer (Micro-GC)

In order to quantify and determine the non-condensable gases composition, regular gas sampling was performed with a syringe. The analyzer used was a Micro Gas-Chromatography (Micro GC) of the brand AGILENT technology. It is equipped with two detectors, the first which is a Flame Ionization Detector (FID) to analyze light hydrocarbons like CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and the second is a Thermal Conductivity Detector (TCD) for the volatile gases such as H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. The detector signal is then sent to integration software to provide chromatograms with the retention time and the integrated area of each gas.

### 2.3.3. Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry analyzer (GC-MS)

Organic fraction contained in pyrolytic liquid analysis was accomplished by Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry (GC/MS). The used analyzer was a mass spectrometer (PerkinElmer Clarus 600 S) coupled with a gas chromatograph (Clarus 680), it is equipped with a capillary column (SBLTM-5 ms) of 3 m length and 0.25 mm internal diameter. Mass Spectrometry is used to identify the components of a complex mixture. It is based on their separation by their boiling temperatures differences. A characteristic spectrum called mass spectrum is specific for each compound. From this spectrum, it is possible to identify the compound corresponding to the different peaks of the recorded chromatogram.

## 3. Results and discussions

### 3.1. Raw materials characteristics

Elemental analysis, ash rates and HHVs of olive pomaces samples (OP and IOP) are presented in Table 1. It can be seen that OP and IOP have quite similar elemental composition. In fact, they consisted mainly of Carbon, Oxygen and Hydrogen, with low Nitrogen contents and negligible Sulfur values. This is beneficial for the environment, resulting in lower H<sub>2</sub>S and NO<sub>x</sub> emissions compared to ordinary fuels. Subramanian et al. [30] reported that low-nitrogen biomass emits lower amounts of NO<sub>x</sub> toxic gases during thermal conversion process. These elemental compositions are in the same range as those found in previous works [9,18].

As can be seen from Table 1, the used OP and IOP samples in this

**Table 1**  
OP and IOP characteristics.

	Elemental Analysis (wt. %)					HHV (MJ/kg)	Ash Rate (wt. %)
	C	H	N	O <sup>b</sup>	S		
<b>OP</b>							
In this study	46.83	5.94	0.52	46.73	< LD	20.07	2.89
[31]	44.82	5.08	0.92	49.18	<LD	17.70	3.70
[9]	45.50	5.30	1.80	47.40	<LD	–	4.50
<b>IOP</b>							
In this study	46.65	6.14	0.49	46.73	< LD	20.65	3.11
[8]	44.80	6.07	0.30	48.80	<LD	19	–
Safflower seed [34]	60.46	9.08	3.10	27.36	–	27.80	–
Cotton seed [35]	53.10	3.55	4.47	37.34	1.54	16.5	6
Date palm [18]	48.43	6.44	0.67	44.46	–	17.4	1.58
Sugarcane bagasse [36]	43.77	6.83	–	47.46	–	17.25	1.94
Jute-stick [36]	44.94	4.38	–	49.90	–	18.27	0.78
Paper waste [37]	39.71	7.14	–	53.15	–	–	6.03

LD: Limit Detection <0.06%.

<sup>b</sup> by difference.

study contain higher carbon and hydrogen contents and lower Nitrogen and Oxygen contents compared to other authors [8,9,31]. This may be attributed to differences not only in raw material origin, but also in the olive oil extraction process. OP (20.07 MJ/kg) and IOP (20.65 MJ/kg) were reported to have significant energy contents, which make them potential sources of biofuels [32]. The obtained values are higher than those mentioned in the literature [8,9,31,32], which is an expected result, emanating from their higher carbon contents and lower oxygen contents.

On the other hand, IOP ash rate is higher than that of OP, which is due to the fact that OMWW is rich in mineral matters (Potassium K, Sodium Na, Calcium Ca ...) as shown in Table 2 [8,33]. The H/C and O/C ratios of OP and IOP were equal to (1.52, 0.75) and (1.58, 0.75), respectively. Therefore, their empirical formulae are CH<sub>1.52</sub>O<sub>0.75</sub>N<sub>0.01</sub>S<sub>0</sub> and CH<sub>1.58</sub>O<sub>0.75</sub>N<sub>0.01</sub>S<sub>0</sub>, respectively, which is comparable to that of Fadhil et al. [18], who found CH<sub>1.58</sub>O<sub>0.74</sub>N<sub>0.003</sub>S<sub>0</sub> as olive stone empirical formula.

Compared to other biomasses (Table 1), the used OP and IOP samples have higher carbon contents and lower oxygen contents than those of sugarcane bagasse, jute stick and waste paper. This may explain their higher calorific values. Nonetheless, higher carbon contents and lower oxygen contents were found in safflower seed, cotton seed and date palm. The differences in the elemental analysis findings may be linked to the variation in chemical structure as well as in the cellulose, hemicellulose and lignin contents [18]. Moreover, the different values of ash rate were obtained with other biomasses, which can be due to the type of the biomass and soil condition [24].

### 3.2. Thermo-gravimetric analysis of olive pomaces, olive pomaces with oyster shells and olive pomaces impregnated with OMWW

#### 3.2.1. Raw olive pomaces thermal degradation behavior

TG mass loss and Derivative mass loss DTG of OP as a function of temperature and time are illustrated in Figs. 2 and 3, respectively. As OP consists of hemicellulose, cellulose, and lignin, their TG and DTG curves follow the typical profiles of lignocellulosic biomasses degradation [8,9,21,22]. Each of these three components degrades at different temperatures ranges [38]. OP TG curve reveal that their thermal degradation occurs in three distinct stages, which is in agreement with the results found in Refs. [9,21,22,39].

In the first region, over a temperature range of 52–170 °C, after 1 h of heating a mass loss of 4.6 wt % occurs due to the OP water evaporation [40]. The second region, known as active pyrolysis region, occurs over a temperature range of 170–410 °C where the main devolatilization takes place. In fact, a large number of volatiles was released with 55.2 wt % of the total mass loss, after 1h48min of heating. This mass loss is mainly due to the decomposition of cellulose and hemicellulose components. It was reported that cellulose thermal degradation takes place in the temperature range between 100 and 365 °C, while the decomposition of hemicellulose occurs in the range of 270–400 °C [25]. In the third region, known by passive pyrolysis, a slight mass loss of 11.6 wt % occurs in the temperature range 410–800 °C, which could be mainly related to lignin thermal degradation, slowly over a wide range of temperatures from 100 to 800 °C [41,42]. The total mass loss reached at 800 °C is 71.4 wt %.

These results accord well with those reported in the literature [9,38]. Indeed, Guida et al. [9] have reported that OMSW active pyrolysis step occurs at a temperature region between 163 and 405 °C and above 405 °C,

**Table 2**  
Concentration of minerals elements [8].

	Mineral element (g/100 g)		
	K	Ca	Na
<b>OMWW</b>	8.0	0.5	0.11



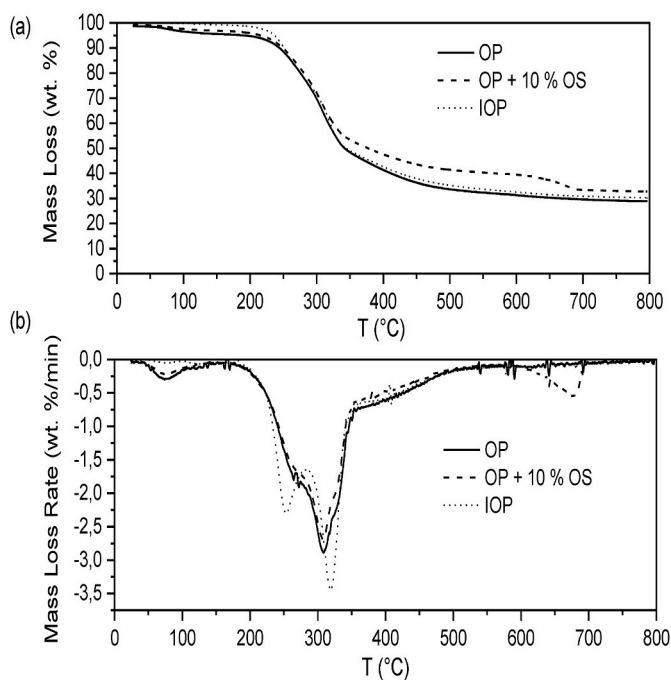


Fig. 2. Temperature Evolutions: (a) Mass losses (TG) (b) Derived Mass Losses (DTG).

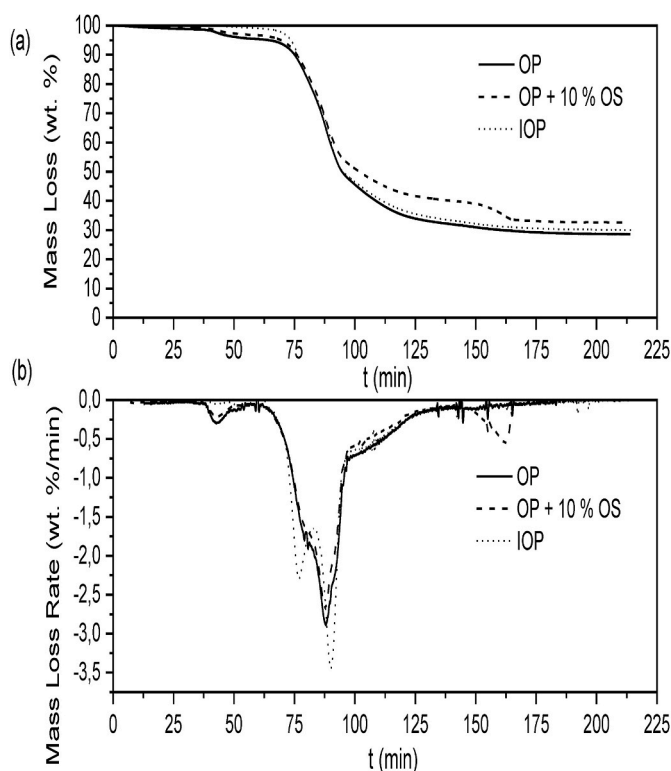


Fig. 3. Time Evolutions: (a) Mass losses (TG) (b) Derived Mass Losses (DTG).

the second step passive pyrolysis takes place up to 800 °C with a total mass loss of 78.5 wt %. Bedoui [38] has also found that OP thermal degradation takes place in three distinct regions. Regarding the first region corresponding to water evaporation, it takes place for a temperature below 150 °C. As for the second region, it occurs for a temperature between 150 and 407 °C. Concerning the third region, it occurs above 410 °C until the temperature reaches 800 °C where the total mass

loss was 79 wt %. Differences in the total mass loss (about 8%) can be explained by differences in their ash and moisture contents. DTG curves (Figs. 2 and 3) illustrate a small peak, which appears after 43min of heating at low temperature of 74 °C. This corresponds to the maximum rate of water evaporation.

A pronounced peak accompanied with a small shoulder (upstream) can be clearly seen in the pyrolysis active zone. This behavior may be due to the low heating rate (5 °C/min) that makes the pyrolysis of OP more moderate [43]. While the first one corresponding to hemicellulose maximum degradation appears at a temperature about 260 °C, the second appears after 1h28min of heating at 309 °C. This latter corresponds to cellulose maximum degradation. Similar trends were also reported by other authors using different types of biomass, namely wheat straw [44], pine wood [43] and bamboo [45]. However, different trends were found in previous research works [9,21]. For instance, Ounas et al. [21] reported two distinguished peaks at 270 and 327 °C from olive residue DTG curve, which can be explained by the difference in heating rate (they used 10 °C/min).

### 3.2.2. Oyster shells effect on olive pomaces thermal degradation

The effect of OS on OP thermal behavior was investigated via thermogravimetric analysis by adding 10 wt % of OS to the sample. The obtained results, as shown in Figs. 2 and 3, indicate that the TG curves of the OP with and without OS are quite similar, and the pyrolysis process of the OP sample in the presence of OS follows the same pattern as that without OS. The dehydration step takes place in the temperature range of Tamb-180 °C and lasts for 1h3min, resulting in a total mass loss of 3.5 wt %. Its maximum mass loss rate takes place at 77 °C after 43min. In the active pyrolysis step, 50.3 wt % of the total mass loss occurs between 180 and 415 °C. Just like in the absence of OS, this step shows a small shoulder (at 260 °C) and a clear peak of cellulose degradation at 308 °C. This peak temperature is comparable to those [17,38] results. For a temperature above 415 °C, a slow mass loss of 13.6 wt % continues until 800 °C. As shown in the DTG curves, a small peak appears at a high temperature of 680 °C after 2h42min of heating. Based on the literature, this peak may be due to CaCO<sub>3</sub> thermal degradation to CO and CO<sub>2</sub> [46]. Indeed, Risso et al. [29] have reported that Oyster Shells mass loss occurs in the temperature range 600–800 °C. Besides, Chen et al. [27] found a DTG peak at a temperature between 600 and 670 °C, corresponding to CaCO<sub>3</sub> thermal degradation [27].

From the obtained results, it can be deduced that OS has no significant influence on OP thermal degradation behavior. In fact, hemicellulose and cellulose degradation peaks, with and without OS, attained their maximums at close temperatures. This could be explained by the fact that the peaks temperatures and their amplitudes (expressed by %/min) depend mainly on the raw material composition (hemicellulose, cellulose and lignin) and the operating conditions. However, the addition of OS leads to an increase of about 4 wt % in the residual mass at 800 °C, which could be attributed to the non-degradable part of the additive.

### 3.2.3. Olive mill waste water impregnation effect on olive pomaces thermal degradation

TG and DTG curves of IOP, under inert atmosphere, also follow the usual profiles of lignocellulosic biomass degradation with three stages: dehydration biomass, devolatilization and char formation. Indeed, the first stage occurs for a temperature less than 170 °C with a negligible mass loss (less than 2%). The main devolatilization stage occurs after 63min of heating, in the temperature range 170–404 °C. This stage shows a significant mass loss of about 57 wt % after 1h47min. Such mass reduction is due to hemicellulose and cellulose degradation. Above 404 °C, the char formation stage, takes place. This stage is characterized by a slow degradation rate with 12.1 wt % of the total mass loss, corresponding to lignin thermal degradation [47,48].

It can be observed that the temperature ranges of active pyrolysis region are quite close for both OP and IOP samples, which is confirmed

by Chouchene et al. [8]. In addition, OP impregnation with OMWW slightly increased the residual mass (below 2%), with OP and IOP residual masses reaching 30 and 28.6 wt % at 800 °C, respectively. This is in agreement with results obtained by Refs. [8,9]. In fact, Chouchene et al. [8] have discovered that OMSW impregnation with OMWW leads to an increase in residual mass at 850 °C from 25 to 29 wt %. Guida et al. [9] have also revealed the values of 21.5 wt % and 35.6 wt % as residual mass for OMSW and COMWW at 850 °C, respectively. This may be due to the presence of polyaromatic compounds in OMWW, which needs a higher temperature to be degraded [8,9]. Furthermore, the high amount of ash in the impregnated sample IOP compared to that of OP (Table 1) could be another reason behind this increase.

Regarding DTG curves, IOP thermal degradation shows two major peaks. Hemicellulose and cellulose degradation peaks appear at 255 °C (after 1h17min) and at 320 °C (after 1h30min), respectively. Such behavior (two major peaks) is different from that of OP (small shoulder + major peak), which could be associated with the high lignin content in OMWW [33]. In fact, a higher lignin content leads to a slower thermal degradation. Therefore, hemicellulose and cellulose peaks are clearly separated [41]. Moreover, the amplitude of IOP degradation peaks is higher than those of OP sample, which can be due to the catalytic effect of potassium contained in OMWW, as reported by Kraiem et al. [33].

### 3.3. Additives effects on pyrolysis products yields

The products yield distribution from OP pyrolysis, without and with OS or OMWW, are reported in Table 3. The obtained results have indicated that the char, liquid and pyrolytic gas yields are in the following ranges: 38.51–44.05 wt%, 31.13–36.26 wt% and 24.82–26.32 wt%, respectively. These percentages are in the same order as those found by Christoforou et al. [49] (35 wt % of liquid, 35 wt % of chars and 30 wt % of gas) and those of Senoz et al. [50] (34.4 wt % of liquid, 31 wt % of chars and 34.6 wt % of gas). OS addition clearly affects OP pyrolysis yields by reducing both liquid (from 35.17 to 31.13 wt %) and gas (from 26.32 to 24.82 wt %) production. This is in agreement with results found in the literature [4,27,51].

Indeed, Encinar et al. [4] have found that adding 100 g of dolomite (30 wt % of CaO) as a catalyst reduces liquid yield from 45.25 to 29.66 wt %. Furthermore, Kordoghli et al. [51] have also reported a decrease in the liquid fraction issued from waste tires pyrolysis (from 35 to 25 wt %) by adding CaCO<sub>3</sub>/OS catalyst. However, an increase in char yield (from 38.51 to 44.05 wt %) is observed while adding OS. This confirms TGA results, in which the sample residual mass increases with adding OS from 28.6 to 32.6 wt %. Similar behaviors were mentioned in the literature [52,53]. In fact, Chireshe et al. [52] have discovered that with the addition of 30 wt % of CaO, an increase in the char yield issued from forest residues pyrolysis by 29 wt % occurs. Furthermore, Kordoghli et al. [53] have reported an increase in char yield (from 39 to 42 wt %) by using CaCO<sub>3</sub>/OS catalyst. The increased solid product yield is likely to emanate not only from the coke formation on OS surface [54], but also from CaCO<sub>3</sub> solid formation by CO<sub>2</sub> absorption reaction by CaO [27, 52].

Regarding the OMWW impregnation effect on OP pyrolysis yields, a slight increase in liquid production from 35.17 to 36.26 wt % was achieved. As previously reported in TGA results, the impregnation of OP with OMWW has improved the OP reactivity by the potassium catalytic

**Table 3**  
Fraction yields.

	Fraction yields (wt. %)		
	Char	Liquid	Gas <sup>b</sup>
OP	38.51 ± 0.7	35.17 ± 1.3	26.32 ± 2.0
OP + 10% OS	44.05 ± 0.5	31.13 ± 0.9	24.82 ± 1.4
IOP	38.57 ± 1.1	36.26 ± 1.5	25.17 ± 2.6

<sup>b</sup> By difference.

effect, thus increasing liquid production. However, the gas production decreased from 26.32 to 25.17 wt % and that of char remains unchanged (about 38.5 wt%).

### 3.4. Additives effects on olive pomaces pyrolytic gases

The evolution of the main pyrolytic gases (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) as a function of pyrolyzer temperature T<sub>1</sub> (the temperature in the bottom of pyrolyzer) and residence time are shown in Figs. 4 and 5, respectively.

#### 3.4.1. Olive pomaces pyrolytic gases characterization by Micro-GC

As shown in Fig. 4, the gas mixture composition depends significantly on pyrolyzer temperature. For a temperature below 309 °C, an intense fog, mainly composed of CO<sub>2</sub> and CO, was observed at the liquid recovery flask. After 30min of heating, CO<sub>2</sub> release (0.85%) started at 132 °C. A quarter of an hour later, CO release began at 215 °C with a volumetric percentage (2.16%). Figs. 4 and 5 show that carbon monoxide CO follows the same profiles as CO<sub>2</sub>, with a generated amount of almost half the CO<sub>2</sub>, which is in accordance with the observation made by Kiese [55]. After 56min of heating, CO<sub>2</sub> and CO reached their maximum rates of 54.15 and 25.31% at 309 °C, respectively. This latter corresponds to the condensation onset temperature. According to the obtained TGA results, the temperature of cellulose maximum degradation is equal to 309 °C. Thus, CO and CO<sub>2</sub> releases may be due to cellulose thermal decomposition.

This result is confirmed by Yang et al. [56,57], who have reported the CO<sub>2</sub> release to be mainly due to the decomposition and reformation of carbonyl (C=O) and carboxyl (-COOH) groups. Similarly, Branca et al. [57] have demonstrated that CO<sub>2</sub> release results essentially from cellulose thermal decomposition at low temperature. Above 309 °C, CO<sub>2</sub> and CO had a drop in production with a rapid and continuous condensation. However, dihydrogen H<sub>2</sub> and methane CH<sub>4</sub> started to be released with respective volumetric percentages of 0.29 and 0.56%. Above 500 °C, the condensation slowed down. On the other hand, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> releases increased with the increase in temperature until reaching their maximums of 18.73 and 22.65% at 569 °C after 1h39min of heating, respectively. This latter is confirmed by Yang et al. [56], who have reported that CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> production increases significantly with temperature increase due to hydrocarbons products cracking at higher temperatures. Throughout OP pyrolysis, ethane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> production was negligible compared to other pyrolytic gases. Indeed, it evolved proportionally with temperature increase until it reached a maximum rate of 4.73%, at 546 °C, after 1h36min of heating. Then it decreased to 4.07% at 569 °C.

At pyrolysis experiment end, after 1h39min of heating, the temperature T<sub>1</sub> attained 569 °C. The final gas mixture composition is as follow: 22.65% of CH<sub>4</sub>, 18.73% of H<sub>2</sub>, 16.94% of CO<sub>2</sub>, 10.78% of CO and 4.07% of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Uzun et al. [16], using a heating rate of 300 °C/min, residence time of 5min, found at temperature of 550 °C the following gas mixture composition: 51% CO<sub>2</sub>, 21% of H<sub>2</sub>, 13% of CO, 6.5% of CH<sub>4</sub> and 4% of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. It can therefore be concluded that at the same temperature of 550 °C, whether with flash pyrolysis or slow pyrolysis (in this study), the released amounts of CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub> have the same order. However, with the slow pyrolysis, which is less expensive, the produced amount of CH<sub>4</sub> (energetic vector) is triple that of flash pyrolysis. Moreover, the released quantity of CO<sub>2</sub> is reduced by more than three times that of flash pyrolysis.

#### 3.4.2. Effect of oyster shells on olive pomaces pyrolytic gases (Micro-GC)

It can be clearly observed that the OS addition changes the evolution curves of all the pyrolytic gases to a higher temperature zone and late time. This can be explained by the heat transfer limitations caused by the non-homogeneity of the introduced raw material OP (in the form of seeds) and the OS (in the form powder). On the other hand, the released amounts of gas components obtained from OP pyrolysis in the presence

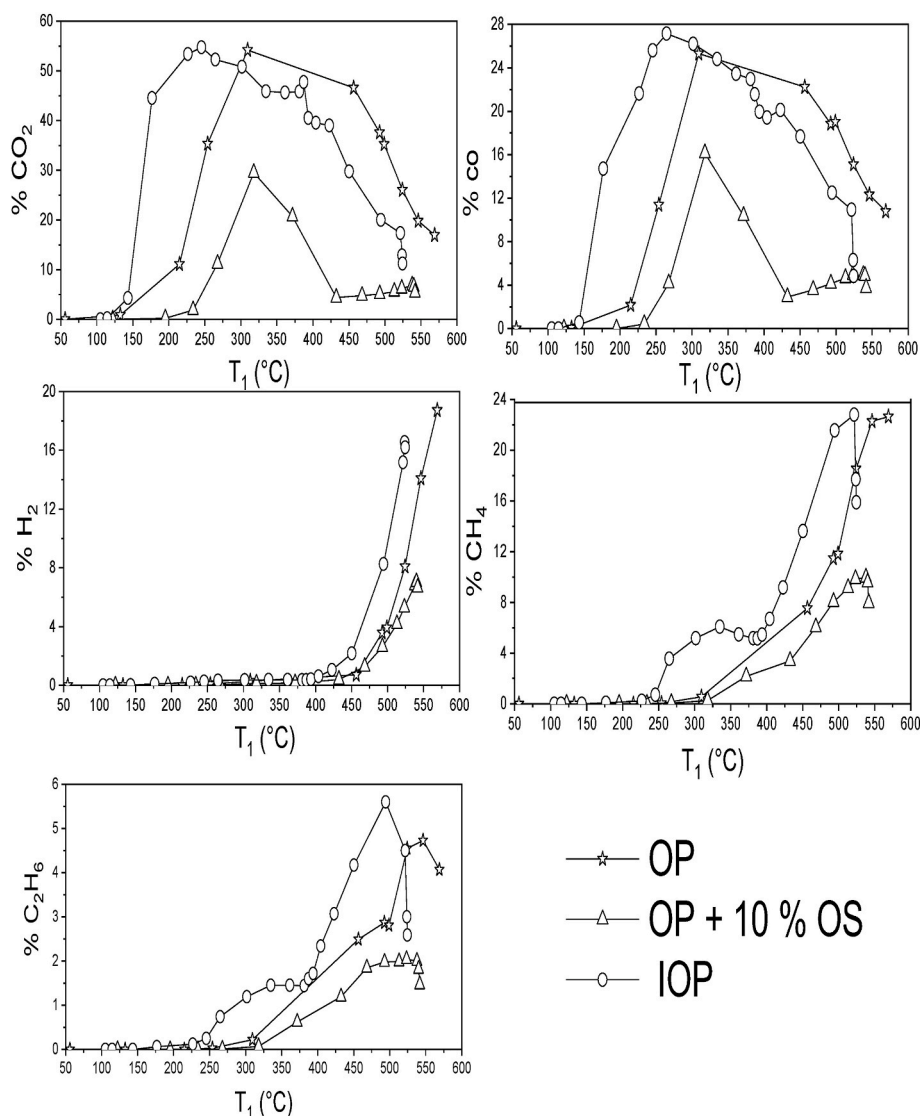
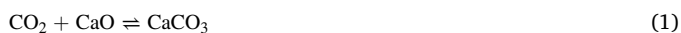


Fig. 4. Evolution of the major gases obtained from olive pomaces with and without oyster shells and impregnated olive pomaces pyrolysis as a function of T<sub>1</sub>.

of OS are lower than those obtained in its absence. In fact, with the addition of OS, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> maximum releases decreased from 18.73% (569 °C) to 7.04% (537 °C) and from 22.65% (568.9 °C) to 9.97% (538 °C), respectively. Moreover, the ethane maximum production also decreased by about 3%. The addition of OS leads, therefore, to a significant reduction in CO<sub>2</sub> (about 24%) and CO (about 9%) maximum amounts. CO<sub>2</sub> reduction can be explained by the absorption reaction of CO<sub>2</sub> by CaO contained in OS [29] to form CaCO<sub>3</sub> which decomposes at high temperature above 650 °C [27]:



Similar observations were made by Chireshe et al. [52]. CO reduction may be explained by the fact that at low temperature below 600 °C, the absorption of CO<sub>2</sub> by CaO promotes water gas shift reaction as reported by Taralas et al. [58]:



This can also be the reason behind the fact that CO follows the same profile as CO<sub>2</sub> (as shown in Figs. 4 and 5). At the pyrolysis experiment end, T<sub>1</sub> attained its maximum of 542 °C and the final gas mixture composition was (7.96% of CH<sub>4</sub>, 6.66% of H<sub>2</sub>, 5.36% of CO<sub>2</sub>, 3.75% of CO and 1.47% of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Therefore, the OS addition declines by more

than 50% the amount of the main gases released at the end of OP pyrolysis.

### 3.4.3. Effect of olive mill waste water impregnation on olive pomaces pyrolytic gases (Micro-GC)

By comparing gas emissions resulting from OP and IOP pyrolysis, it can be noted that all the major species of gas mixture (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) followed the same evolution profile during OP and IOP pyrolysis and their maximum rates were quite close. However, the evolution curves of pyrolytic gases shifted to lower temperature zone under the effect of OP impregnation with OMWW. Such behavior could be due to heat transfer limits reduction. In fact, with OP, the main pyrolytic gases H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> attained the maximum rates respectively 18.73% (at 569 °C) for H<sub>2</sub>, 54.15% (at 309 °C) for CO<sub>2</sub>, 25.3% (at 309 °C) for CO, 22.65% (at 569 °C) for CH<sub>4</sub> and 4.37% (at 540 °C) for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. While for IOP, the maximum rates attained were respectively 16.19% (at 525 °C), 53.37% (at 230 °C), 27.15% (at 260 °C), 21.65% (at 525 °C) and 5.6% (at 500 °C). On the other hand, OP impregnation with OMWW affects gases temporal evolutions as it delays the release of gas. Indeed, with OP pyrolysis, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> releases start after 55, 30, 45, 55 and 55min of heating, respectively, while with IOP, they started to be released after 67, 44, 51, 67 and 67 min of heating respectively. The same observation was reported by Chouchene et al.

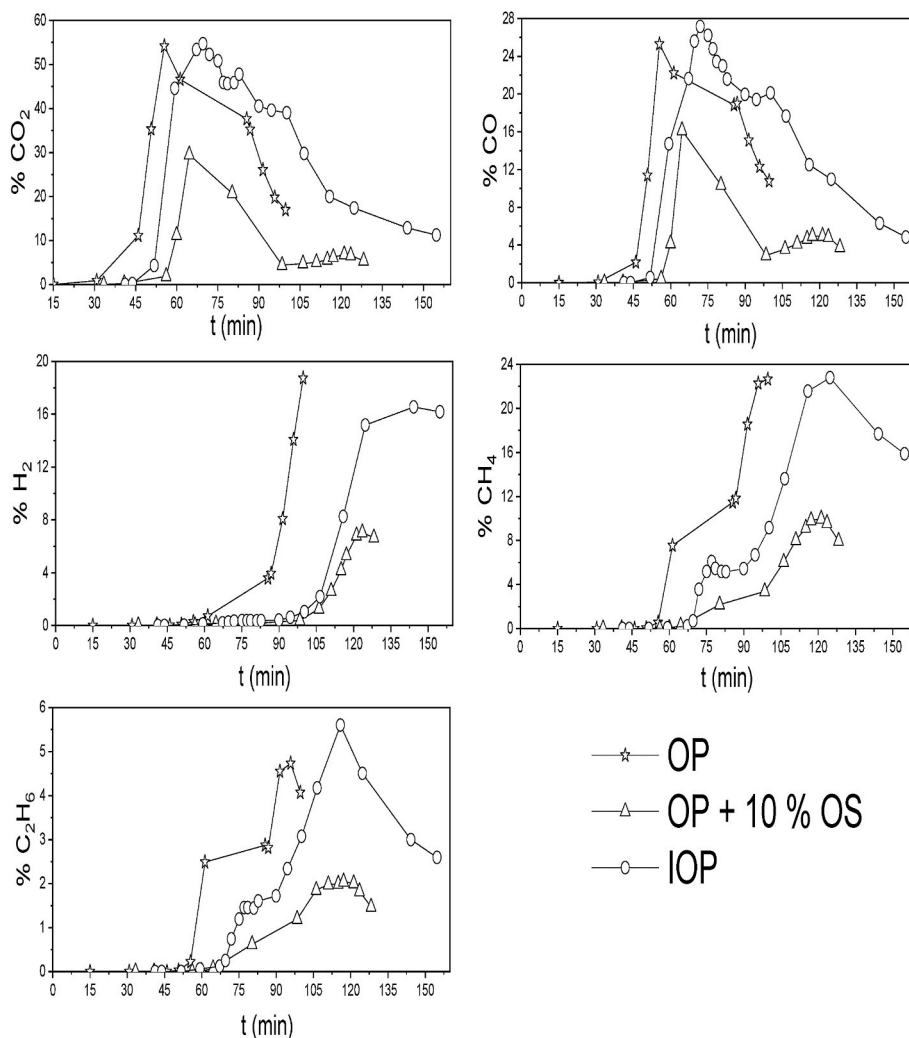


Fig. 5. Time evolution of the major gases obtained from olive pomaces with and without oyster shells and impregnated olive pomaces pyrolysis.

[8].

### 3.5. Additives effects on pyrolytic liquid

#### 3.5.1. Pyrolytic liquids compositions (GC/MS)

Tables 4 and 5 show the qualitative compositions results (GC/MS) of pyrolytic liquids issued from OP pyrolysis, OP pyrolysis in the presence of OS (10 wt %) and IOP pyrolysis; respectively. As mentioned in the literature, biomass pyrolytic liquid has complicated organic compounds [23,31]. Thus, the identified compounds were divided into the following groups; Acids (AC), Alcohols (AL), Aldehydes (ALD), Esters (EST), ketones (KET), Phenolic compounds (PH.C) and other oxygenates compounds (OXY). Table 4 reveals that the OP pyrolytic liquid is mainly made up of AC (39.31 PA%), PH.C (33.07 PA%), ALD (8.29 PA%), AL (6.87 PA%), EST (6.06 PA%), KET (4.43 PA%) and OXY (2.1 PA%).

Similar results were found in the literature. For instance, for the bio-oil resulting from olive residue pyrolysis at 500 °C, Christoforou et al. [17] have reported the following chemical composition: 40.0 PA% of

phenols, 6.6 PA% of aldehydes, and 5.8 PA% of alcohols. Besides, Ozlem Onay et al. [34] have discovered that the pyrolytic oil issued from safflower seed contains mainly 48.7 PA% of acids and 9.2 PA% of phenolic derived components. Furthermore, the derived oil from cotton seed pyrolysis consists essentially of acids (49.1 PA%) and phenolic components (3.7 PA%) [35]. As shown in Table 5, the first major compound of OP pyrolytic oil is Acetic Acid (38.31 PA %), which emanates from acetyl group thermal degradation on hemicellulose polymer [15,23,57]. Kostas et al. [23] and Branca et al. [57] have also detected Acetic Acid as the predominant compound in OP pyrolytic oil, but with different percentages of (67–72 PA%) and (27 wt%), respectively. This difference may be linked to pyrolysis operating conditions or to raw material origin. The second and the third major compounds in OP pyrolytic liquid are guaiacol (2-methoxyphenol) and syringol (2,6-dimethoxyphenol), with respective percentages of 10.96 and 10.48 PA %. These two compounds are mainly produced by lignin primary thermal decomposition just like all the phenolic compounds [14,15,20,52,54,57]. Fadhil et al. [18] also detected guaiacol and syringol presence in OP pyrolytic liquid, with percentages respectively of 5.52 and 9.83 PA%.

Adding 10 wt % of OS was proven to improve pyrolytic liquid quality by reducing undesirable compounds, especially for energy valorization, such as acids (from 39.31 to 23.86 PA %) that can contribute to bio-oil corrosiveness [17,54,59]. This decrease in acid content can be explained by their transformation into hydrocarbons via decarboxylation reaction due to their acidity and to the CaO basicity contained in OS [59]. Furthermore, Chen et al. discovered that the addition of CaO reduced

Table 4

Chemical composition of pyrolytic liquid (peak area %) by GC/MS analysis.

SAMPLE'S Nature	AC	AL	ALD	EST	KET	OXY	PH.C
100% OP	39.31	6.87	8.29	6.06	4.43	2.1	33.07
OP + OS (10%)	23.86	3.03	3.57	10.21	0.97	0.12	58.23
100% IOP	2.92	10.04	2.81	14.83	11.46	6.27	48.34

**Table 5**

The three major organic components of pyrolytic liquid by GC/MS analysis.

order	100% OP		OP + 10% OS		IOP	
	Name	(Peak area %)	Name	(Peak area %)	Name	(Peak area %)
1	Acetic Acid	38.31	Pyruvic acid	19.54	2-methoxyphenol	18.95
2	2-methoxyphenol	10.96	2-methoxyphenol	14.28	2,6-dimethoxyphenol	13.33
3	2,6-dimethoxyphenol	10.48	2,6-dimethoxyphenol	13.58	Methyl Octadec-8-Enoate	6.99

pyrolytic oil acids content, which may be due to its reaction with acids to form calcium carboxylates [27]. Adding OS also reduces ketones and aldehydes contents from 4.43 to 0.97 PA% and from 8.29 to 3.57 PA%, respectively, which are highly reactive compounds reducing liquid stability [54,59]. They are also responsible for the aging reactions (oxidation) which occur in the liquid [17]. Ketones reduction is due to their decarbonylation reactions, which are promoted by the catalytic effect of CaO present in OS [27]. Phenolic compounds content increased from 33.07 to 58.23 PA % by adding 10 wt % of OS. These compounds are highly valuable products that can be considered desirable in the manufacture of chemical products [52,60–62] medicine [62–64], pigment [65,66], food [67,68]. In fact, the high percentages of these compounds made olive pomaces pyrolysis process more economically attractive [17,54,69].

OP impregnation with OMWW contributes to a significant reduction in acid content from 39.31 to 2.92 PA%. This may be explained by the presence of minerals in OMWW like K, Ca, and Na (Table 2). Similarly, Alcazar-Ruiz et al. [15] have found that the carboxylic acid content decreases while increasing ash quantity. In fact, they have demonstrated that inorganic metals present in ash (14.75 wt % of K, 7.25 wt % of Ca, and 3.73 wt % of Mg) lead to a decrease in bio-oil carboxylic acids content from 19 to 2.5 PA % [15]. Acids content reduction explains the increase in ester yields (from 6.06 to 14.83 PA %), which may be due to the transformation of acids into esters by esterification reactions. In addition, as esters, phenolic compounds and alcohols yields increased from 33.07 to 48.43 PA% and from 6.87 to 10.04 PA%, respectively. This is advantageous since phenolic compounds and alcohols are considered desirable compounds, especially in chemical production [17]. Indeed, Contreras et al. [69] have investigated a detailed study on olive oil industry residues as a renewable source of value-added products. The increase in alcoholic compounds yields is explained by the fact that the element K, found with a considerable proportion in the OMWW 8g/100 g, suppresses levoglucosan LVG formation by stimulating cellulose to undergo reactions such as isomerization, decarbonylation, decarboxylation to form alcoholic compounds [15].

### 3.5.2. Pyrolytic liquid properties

Density, Kinematic viscosity, Dynamic viscosity, and HHV of the

**Table 6**

Pyrolytic Liquid properties.

	Liquid properties			
	Density (kg/m <sup>3</sup> ) A 20 °C	Kinematic Viscosity (mm <sup>2</sup> /s at 40 °C)	Dynamic Viscosity (mPas at 40 °C)	HHV (MJ/kg)
OP	1050.12	1.73	1.82	20.15
OP + 10% OS	1050.73	1.50	1.58	19.04
IOP	1041.95	1.73	1.8	12.10
Diesel fuel [37]	827.1	2.61 <sup>a</sup>	–	45.18
Heavy fuel [37, 72]	980	200 <sup>b</sup>	–	42–43

<sup>a</sup> at 20 °C.

<sup>b</sup> at 50 °C.

liquids obtained from OP, OP with 10 wt% of OS and IOP pyrolysis are regrouped in Table 6. The obtained results indicate that these produced liquids have quite similar densities with an average value of the order of  $1045 \pm 5 \text{ kg/m}^3$ , which is close to that found by Jeguirim et al. [6]  $1024.5 \text{ kg/m}^3$ . Compared to other biomasses pyrolytic oils, higher densities values were mentioned in Islam et al. [37] study: Waste paper oil ( $1205 \text{ kg/m}^3$ ), sugarcane bagasse oil ( $1198.10 \text{ kg/m}^3$ ), and jute stick oil ( $1224.7 \text{ kg/m}^3$ ). However, lower densities values were found for olive stone oil ( $958.8 \text{ kg/m}^3$ ) [18], cotton seed oil ( $943.0 \text{ kg/m}^3$ ) [35] and date palm oil ( $954.4 \text{ kg/m}^3$ ) [18]. This can be mainly explained by differences in raw materials.

As shown in Table 6, pyrolytic liquids issued from OP and IOP pyrolysis at 40 °C have the same kinematic viscosity value of  $1.73 \text{ mm}^2/\text{s}$ . However, OS addition (10 wt%) leads to a decrease in OP pyrolytic oil kinematic viscosity from  $1.73$  to  $1.50 \text{ mm}^2/\text{s}$ . Therefore, the obtained values are not far from the limits of standards EN 950, which is between  $2.00$  and  $4.5 \text{ mm}^2/\text{s}$  [6]. The calorific value of the OP derived oil is  $20.15 \text{ MJ/kg}$ . Similar HHVs were reported for olive husk oil ( $20.19$ ) [17], Sugarcane bagasse oil ( $20.07 \text{ MJ/kg}$ ) [37], Jute stick oil ( $21.09 \text{ MJ/kg}$ ) [37], cotton seeds oil ( $20.97 \text{ MJ/kg}$ ) [70] and wood oil ( $16$ – $19 \text{ MJ/kg}$ ) [71]. However, higher calorific values were found for date palm oil ( $30.12 \text{ MJ/kg}$ ) [18], safflower seed oil ( $40.9 \text{ MJ/kg}$ ) [72]. This latter could be attributed to the differences in the composition of the raw materials essentially the oxygen and carbon contents (as shown in Table 1) as well as the used operating conditions (mainly the Nitrogen flow rate) [70].

Regarding OS addition effect, a slight decrease in HHV from  $20.15$  to  $19.04 \text{ MJ/kg}$  takes place, which may be due to oil esters content increase from  $6.06 \text{ PA} \%$  (OP) to  $10.21 \text{ PA} \%$  (OP with 10 wt % of OS). On the other hand, the impregnation of OP with OMWW causes a significant decrease in HHV (from  $20.15$  to  $12.10 \text{ MJ/kg}$ ). This may be accredited to the important increase in esters (from  $6.06$  to  $14.83 \text{ PA} \%$ ) and oxygenates compounds (from  $2.1$  to  $6.27 \text{ PA} \%$ ), under the effect of OP impregnation with OMWW. In fact, esters and oxygenates contents increase lead to a HHV value reduction [17].

OP pyrolytic oils differ from conventional fossil fuels in that they have a higher density and a lower viscosity, as illustrated in Table 6. This is attributed to the presence of water in the pyrolytic oils. However, fossil fuels have a higher calorific value compared to OP pyrolytic oils, which may be due to the abundance of oxygenate components and water in the produced liquids, as demonstrated by GC/MS analysis [6,70]. Low calorific values indicate that the energy content of the produced oils is not sufficiently high to be used as a transportation fuels. Therefore, low HHVs and high density values of pyrolysis oils could be improved through blending with conventional fuels [24].

### 3.6. Additives effect on pyrolytic chars

Elemental analysis, Ash rates and HHVs of residual chars at  $550 \text{ °C}$  are presented in Table 7. The obtained char from OP pyrolysis consists of  $53.22 \text{ wt} \%$  of C,  $42.85 \text{ wt} \%$  of O,  $3.38 \text{ wt} \%$  of H and  $0.55 \text{ wt} \%$  of N. Uzun et al. [73] reported similar composition for olive residue char ( $56.21 \%$  of C,  $41.31 \%$  of O,  $2.16 \%$  of H and  $0.32 \%$  of N). However, different elemental compositions were found in the research works of [17,31], which can be accredited to raw material origin. Compared to bio-chars produced from different biomasses, higher carbon contents and lower oxygen contents were recorded [25,34,74], resulting in

**Table 7**  
Char properties.

	Char Properties					H/C	O/C	Ash Rates (wt. %)	HHV (MJ/kg) By Dulong's Formula	
	Elemental Analysis (wt. %)									
	C	H	N	O <sup>b</sup>	S					
OP	53.22	3.38	0.55	42.85	<LD	0.76	0.60	8.59	16	
OP + 10% OS	68.07	2.91	0.68	28.34	<LD	0.51	0.31	31.89	22.6	
IOP	71.64	2.56	0.41	25.39	<LD	0.43	0.27	10.25	23.7	
Olive oil solid residues	[73]	56.21	2.16	0.32	41.31	–	0.46	0.55	–	14.3
	[31]	74.60	1.94	1.53	21.93	–	0.31	0.22	–	24.8
	[17]	61.56	3.32	1.47	33.65	–	0.64	0.41	14.26	22.8
Milk thistle seed [25]		72.22	2.98	2.44	22.36	–	0.49	0.23	7.40	24.69
Safflower seed [34]		78.1	4.9	2.8	14.2	–	0.75	0.14	–	30.9
Date palm glaich [74]		73.68	3.86	0.16	22.30	–	0.62	0.23	–	25.16

LD: Limit Detection <0.06%.

higher calorific values between 24.7 and 30.9 MJ/kg. The differences in raw materials and pyrolysis conditions may have contributed to these variations. The ash rate of the pyrolytic char produced in this study was 8.59 wt%, which is similar to the values reported by El-Bassi et al. [5] (7.4–10.8 wt %) and Onay et al. [34] (7.4 wt%), but lower than the value reported by Christoforou et al. [17] (14.26 wt%). The higher ash content in the latter case could be due to the origin of the olive residue or the soil conditions in which the plant was grown.

Table 7 shows that the addition of OS leads to a significant increase in carbon content by 15% (from 53.22 to 68.07 wt %) and a decrease in oxygen content by 14.5% (from 42.85 to 28.34 wt %). This increase in carbon content makes coals suitable to act as fuel and/or activated carbon [16]. The addition of OS also results in an increase in HHV from 16 to 22.60 MJ/kg. However, there is an increase in Ash rate from 8.59 to 31.89 wt% due to the unburned mineral content of OS. On the other hand, the impregnation of OP leads to an increase in bio-char carbon content from 53.22 to 71.64 wt%. This is in agreement with the findings of El-Bassi et al. [5], which revealed that OP impregnation with OMWW enhanced carbon content from 63.83 to 71.08 wt%. While the oxygen content decreased significantly from 42.85 to 25.39 wt%, those of hydrogen and nitrogen decreased slightly. Similar results were reported in previous studies by El-Bassi studies [5]. This decrease in oxygen content and increase in carbon content resulted in a remarkable increase in the char HHV from 16 MJ/kg (OP char) to 23.70 (IOP char) MJ/kg, making it a suitable solid fuel with a high calorific value of 23.7 MJ/kg. Therefore, IOP char is more suitable for use as activated carbon or fuel compared to OP char. However, there was a slight increase in char's ash rate of 1.66 wt % (from 8.59 to 10.25 wt %) due to the high mineral content of OMWW which contains 8.0 g of K, 0.5 g of Ca and 0.11 g of Na.

By comparing the obtained chars (Table 7) from OP and IOP pyrolysis at 550 °C to their raw materials (Table 1), it is seen that the carbon content increases from 46.83 to 53.22 wt% (OP) and from 46.65 to 71.64 wt% (IOP), respectively. El-Bassi et al. [5] have also found an increase in carbon content by 19 and 25 wt% in OP and IOP pyrolytic chars, respectively, compared to their initial feedstocks. However, a decrease in H and O char contents was achieved after OP pyrolysis either without or with impregnation. Indeed, for OP, they decreased from 5.94 wt % (raw material) to 3.38 wt % (char) and from 46.73 (raw material) to 42.85 wt % (char), respectively. For IOP, H and O contents decreased from 6.14 to 2.56 wt % and from 46.73 to 25.39 wt %, respectively, which is mainly due to the release of Hydrogen and Oxygen with volatile matter in the form of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, CO. This is in agreement with the findings of Fadhil [70], who reported that this behavior is likely to be assigned to the conversion of the oxidized hydrocarbon forming the feedstock to non-condensable gases.

#### 4. Conclusion

The study aimed to investigate the effects of solid additive (OS) and

liquid additive (OMWW) on the thermal behavior of olive pomace (OP) during pyrolysis, as well as the yields and properties of the resulting products. The study employed TGA to analyze the devolatilization of OP. The results showed that the main devolatilization of OP occurred within a temperature range of 170–410 ± 10 °C, resulting in a mass loss of 55.2 ± 3 wt %, irrespective of the presence of additives.

Pyrolysis experiments were conducted in a fixed bed semi-batch reactor under specific conditions (500 °C and 5 °C/min). While the maximum bio-oil yield of 36.3 wt % was achieved under OP impregnation effect, the maximum char yield of 44.1 wt % was obtained by adding OS (10 wt %). The micro GC results revealed that the highest amounts of energetic vectors CH<sub>4</sub> (22.7%) and H<sub>2</sub> (18.7%) were obtained without any additives. This is very interesting if they can be separated from exhaust gases and used for micro-cogeneration. However, the lowest yields of greenhouse gases CO<sub>2</sub> (29.5%) and CO (16.14%) were obtained in the presence of OS.

GC/MS findings indicate that the pyrolytic liquids contain phenolic compounds, acids, aldehydes, alcohols, esters, ketones and other oxygenates compounds. The quality of the pyrolytic liquid was improved by impregnating the OP with OMWW, as it reduced the acidity from 39.3 to 2.9 PA % and the aldehydes content from 8.3 to 2.8 PA %. The addition of OS to OP led to less ketones content (0.97 PA %) and more value-added products such as guaiacol (14.3 PA %) and syringol (13.6 PA %). In the case of bio-char, adding OS or impregnating with OMWW increased its carbon content by 14.9% and 18.4%, respectively, and decreased its oxygen content by 14.5 and 17.5% respectively. These changes resulted in higher calorific values were recorded 22.6 and 23.7 MJ/kg respectively.

In summary, the study showed that the addition of solid and liquid additives during the pyrolysis of OP can significantly affect the yields and properties of the resulting products. The findings suggest that the use of appropriate additives could improve the quality of the pyrolytic liquid and bio-char, and reduce greenhouse gas emissions during pyrolysis.

#### Data availability

The data that has been used is confidential.

#### Acknowledgements

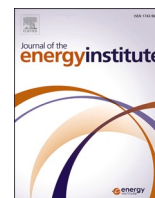
This work was supported by the laboratories GEPEA (UMR CNRS 6144) of University of Nantes and Atlantic IMT (Nantes, France), LAMIH (UMR CNRS 8201) of Université Polytechnique Hauts-de-France/INSA Hauts-de-France (Valenciennes, France) and Process Engineering & Industrial Systems Laboratory LR11ES54, ENIG, University of Gabes (Tunisia). Their supports are gratefully acknowledged. The authors would like to extend their thanks to Mrs Leila Mahfoudhi, Emeritus Teacher of English in the Faculty of Sciences of Sfax, for proofreading and polishing the language of the manuscript.

## References

- [1] J. Faghim, M. Ben, M. Bagues, F. Guasmi, T. Triki, K. Nagaz, South African Journal of Botany Irrigation effects on phenolic profile and extra virgin olive oil quality of "Chemlali" variety grown in South Tunisia, *South Afr. J. Bot.* 141 (2021) 322–329, <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2021.05.009>.
- [2] C. Parra-I, S. Ben, S. Elfkhi, E.M. Su, M. Romero-g, Evaluation of the Environmental Sustainability in the Olive Growing Systems in Tunisia, 2021, p. 282, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124526>.
- [3] *Statistics of the Interbational Olive Oil Council IOOC, 2020.*
- [4] S. Encinar, M. J. J. Gonzalez, F. Martinez, G. Roma, *J. Anal. Appl. Pyrolysis Catalytic pyrolysis of exhausted olive oil waste* 85 (2009) 197–203, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.018>.
- [5] L. El-bassi, A. Amine, S. Jellali, H. Akrou, E.A.N. Marks, C. Matei, M. Jeguirim, Science of the Total Environment Application of olive mill waste-based biochars in agriculture : impact on soil properties , enzymatic activities and tomato growth, *Sci. Total Environ.* 755 (2021), 142531, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142531>.
- [6] A. Jeguirim, Tamosiunas Mejdi, Olive mill wastewater : from a pollutant to green fuels , agricultural water source and bio-fertilizer, *Biofuel Prod.* 149 (2020) 716–724, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.079>.
- [7] O. Meftah, Z. Guergueb, M. Braham, S. Sayadi, A. Mekki, Long term effects of olive mill wastewaters application on soil properties and phenolic compounds migration under arid climate, *Agric. Water Manag.* 212 (2019) 119–125, <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2018.07.029>.
- [8] A. Chouchene, M. Jeguirim, A. Favre-Reguillon, G. Trouvé, G. Le Buzit, B. Khiari, F. Zagrouba, Energetic valorisation of olive mill wastewater impregnated on low cost adsorbent: sawdust versus olive solid waste, *Energy* 39 (2012) 74–81, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.044>.
- [9] M.Y. Guida, H. Bouaik, A. Tabal, A. Hannioui, A. Solhy, A. Barakat, A. Aboulkas, K. El Harfi, Thermochemical treatment of olive mill solid waste and olive mill wastewater: pyrolysis kinetics, *J. Therm. Anal. Calorim.* 123 (2016) 1657–1666, <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5061-7>.
- [10] M. Bargaoui, S. Jellali, A.A. Azzaz, M. Jeguirim, H. Akrou, Optimization of Hybrid Treatment of Olive Mill Wastewaters through Impregnation onto Raw Cypress Sawdust and Electrocoagulation, 2021, pp. 24470–24485.
- [11] A.N. Chasekioglou, A.M. Goula, K.G. Adamopoulos, H.N. Lazarides, An approach to turn olive mill wastewater into a valuable food by-product based on spray drying in dehumidified air using drying aids, *Powder Technol.* 311 (2017) 376–389, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.02.008>.
- [12] J.C. Crowther, *Olive Oil History, Production and By-Product Management*, 2008, pp. 1–26, <https://doi.org/10.1007/s11157-007-9120-9>.
- [13] L.J.R. Nunes, L.M.E.F. Loureiro, L.C.R. Sá, H.F.C. Silva, Evaluation of the potential for energy recovery from olive oil industry waste : thermochemical conversion technologies as fuel improvement methods, *Fuel* 279 (2020), 118536, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118536>.
- [14] G. Dinc, E. Yel, Self-catalyzing pyrolysis of olive pomace, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 134 (2018) 641–646, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.018>.
- [15] A. Alcazar-Ruiz, R. Garcia-Carpintero, F. Dorado, L. Sanchez-Silva, Valorization of olive oil industry subproducts: ash and olive pomace fast pyrolysis, *Food Bioprod. Process.* 125 (2021) 37–45, <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.10.011>.
- [16] B.B. Uzun, A.E. Pütün, E. Pütün, Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: effect of pyrolysis temperature, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79 (2007) 147–153, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.005>.
- [17] E.A. Christoforou, P.A. Fokaides, S.W. Banks, D. Nowakowski, A.V. Bridgwater, S. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A.A. Lappas, Comparative study on catalytic and non-catalytic pyrolysis of olive mill solid wastes, *Waste Biomass Valor.* 9 (2018) 301–313, <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9809-5>.
- [18] A.B. Fadhil, B.A. Kareem, Co-pyrolysis of mixed date pits and olive stones: identification of bio-oil and the production of activated carbon from bio-char, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 158 (2021), 105249, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105249>.
- [19] A.K. Duman, Environmental Life Cycle Assessment of Olive Pomace Utilization in, vol. 22, 2020, pp. 126–137, <https://doi.org/10.1016/j.spc.2020.02.008>.
- [20] A. Tuan, H. Chyuan, I.M.R. Fattah, C. Tung, C. Kui, R. Sakthivel, Y. Sik, Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability, *Fuel Process. Technol.* 223 (2021), 106997, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106997>.
- [21] A. Ounas, A. Aboulkas, K. El harfi, A. Bacaooui, A. Yaacoubi, Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 11234–11238, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.010>.
- [22] A. Aboulkas, K. El Harfi, M. Nadifyine, A. El Bouadili, Thermogravimetric characteristics and kinetic of co-pyrolysis of olive residue with high density polyethylene, *J. Therm. Anal. Calorim.* 91 (2008) 737–743, <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8661-z>.
- [23] E.T. Kostas, G. Durán-jiménez, B.J. Shepherd, W. Meredith, L.A. Stevens, O.S. Williams, G.J. Lye, J.P. Robinson, Microwave pyrolysis of olive pomace for bio-oil and bio-char production, *Chem. Eng. J.* 387 (2020), 123404, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123404>.
- [24] I.A. Aldobouni, A.B. Fadhil, I.K. Saied, Conversion of de-oiled castor seed cake into bio-oil and carbon adsorbents, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 37 (2015) 2617–2624, <https://doi.org/10.1080/15567036.2012.733482>.
- [25] N.M.T. Al-Layla, L.A. Saleh, A.B. Fadhil, Liquid bio-fuels and carbon adsorbents production via pyrolysis of non-edible feedstock, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 156 (2021), 105088, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105088>.
- [26] B. Zhang, Z. Zhong, P. Chen, R. Ruan, Microwave-assisted catalytic fast co-pyrolysis of *Ageratina adenophora* and kerogen with CaO and ZSM-5, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 127 (2017) 246–257, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.07.027>.
- [27] X. Chen, S. Li, Z. Liu, Y. Chen, H. Yang, X. Wang, Q. Che, W. Chen, H. Chen, Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO, *Bioresour. Technol.* 287 (2019), 121493, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121493>.
- [28] Y.C. Lin, K.T.T. Amesho, C.E. Chen, P.C. Cheng, F.C. Chou, A cleaner process for green biodiesel synthesis from waste cooking oil using recycled waste oyster shells as a sustainable base heterogeneous catalyst under the microwave heating system, *Sustain. Chem. Pharm.* 17 (2020), 100310, <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100310>.
- [29] R. Risso, P. Ferraz, S. Meireles, I. Fonseca, J. Vital, *Applied Catalysis A* , General Highly active Cao catalysts from waste shells of egg , oyster and clam for biodiesel production, *Appl. Catal., A* 567 (2018) 56–64, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.09.003>.
- [30] S. Subramanian, U.B. Reddy Ragula, Pyrolysis kinetics of *Hibiscus rosa sinensis* and Nerium oleander, *Biofuels* 11 (2020) 903–917, <https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1432274>.
- [31] E. Apaydin, E. Pu, Bio-oil from olive oil industry wastes : pyrolysis of olive residue under different conditions, *Fuel Proc. Technol.* 87 (2005) 25–32, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.04.003>.
- [32] P. Bartocci, M. D'Amico, N. Moriconi, G. Bidini, F. Fantozzi, Pyrolysis of olive stone for energy purposes, *Energy Proc.* 82 (2015) 374–380, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.808>.
- [33] N. Kraiem, M. Jeguirim, L. Limousy, M. Lajili, S. Dorge, L. Michelin, R. Said, Impregnation of olive mill wastewater on dry biomasses: impact on chemical properties and combustion performances, *Energy* 78 (2014) 479–489, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.10.035>.
- [34] O. Onay, Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 523–531, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.001>.
- [35] P. Parthasarathy, S.K. Narayanan, Effect of hydrothermal carbonization reaction parameters on, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 33 (2014) 676–680, <https://doi.org/10.1002/ep>.
- [36] M.R. Islam, M.N. Islam, Characterization of biomass solid waste for liquid fuel production, 4th, *Int. Conf. Mech. Eng.* (2001) 77–83.
- [37] M.N. Islam, M.N. Islam, M.R.A. Beg, M.R. Islam, Pyrolytic oil from fixed bed pyrolysis of municipal solid waste and its characterization, *Renew. Energy* 30 (2005) 413–420, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2004.05.002>.
- [38] A. Bedoui, *Etude Cinétique et modélisation des réactions de conversion des grignons d'olives en charbon actif*, Ecole Nationale d'Ingenieurs de Gabes, 2017.
- [39] E. Berrich, M. Salhi, M. Romdhane, F. Aloui, Experimental study of nitrogen flow rate effect on olives pomaces wastes pyrolysis using thermogravimetric analysis, *Int. J. Glob. Warming* 27 (2022) 143–154, <https://doi.org/10.1504/IJGW.2022.123277>.
- [40] A. Bedoui, S. Souissi-Najar, S.S. Idris, N.A. Rahman, A. Ouederni, Thermal behaviour of impregnated olive stones with phosphoric acid via TGA-MS, *Compt. Rendus Chem.* 24 (2021) 149–162, <https://doi.org/10.5802/CRCHIM.118>.
- [41] Z. Ma, D. Chen, J. Gu, B. Bao, Q. Zhang, Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods, *Energy Convers. Manag.* 89 (2015) 251–259, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.074>.
- [42] J.F. Garcia Martin, M. Cuevas, C. Feng, P.Á. Mateos, M. Torres, *Energetic Valorisation of Olive Biomass : Olive-Tree, Processes*, 2020.
- [43] X. Gu, X. Ma, L. Li, C. Liu, K. Cheng, Z. Li, Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG-FTIR and Py-GC/MS, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 102 (2013) 16–23, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.04.009>.
- [44] D. Chen, Y. Zheng, X. Zhu, In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass. Part I: kinetic analysis for the drying and devolatilization stages, *Bioresour. Technol.* 131 (2013) 40–46, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.136>.
- [45] Z. Jiang, Z. Liu, B. Fei, Z. Cai, Y. Yu, X. Liu, The pyrolysis characteristics of moso bamboo, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 94 (2012) 48–52, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.10.010>.
- [46] S. Kabacı, H.A.-E.P. & Sustainable, undefined, Pyrolysis of Olive Pomace and Copyrolysis of Olive Pomace with Refuse Derived Fuel, vol. 33, Wiley Online Libr, 2014, pp. 649–656, <https://doi.org/10.1002/ep.11827>.
- [47] J. Yang, H. Chen, W. Zhao, J. Zhou, TG-FTIR-MS study of pyrolysis products evolving from peat, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 117 (2016) 296–309, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.11.002>.
- [48] G.B. García, M. Calero De Hoces, C. Martínez García, M.T. Cotes Palomino, A. R. Gálvez, M.Á. Martín-Lara, Characterization and modeling of pyrolysis of the two-phase olive mill solid waste, *Fuel Process. Technol.* 126 (2014) 104–111, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.020>.
- [49] E. Christoforou, P.A. Fokaides, A review of olive mill solid wastes to energy utilization techniques, *Waste Manag.* 49 (2016) 346–363, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.012>.
- [50] G.S. Senoz, I. Demiral, H. F. Olive bagasse (*Olea europea L.*) pyrolysis, *Biores. Technol.* 97 (2006) 429–436, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.007>.
- [51] S. Kordoghli, B. Khiari, M. Paraschiv, F. Zagrouba, M. Tazerout, Impact of different catalysis supported by oyster shells on the pyrolysis of tyre wastes in a single and a double fixed bed reactor, *Waste Manag.* 67 (2017) 288–297, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.001>.

- [52] F. Chireshe, F.X. Collard, J.F. Görgens, Production of an upgraded bio-oil with minimal water content by catalytic pyrolysis: optimisation and comparison of CaO and MgO performances, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 146 (2020), 104751, <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2019.104751>.
- [53] S. Kordoghli, M. Paraschiv, B. Khiari, F. Zagrouba, M. Tazerout, Study on hydrogen and hydrogen-carriers production during rubbery wastes cracking, *IREC 2016 - 7th, Int. Renew. Energy Congr.* (2016) 16–19, <https://doi.org/10.1109/IREC.2016.7478954>.
- [54] E. Yaman, A. Seyda, N. Ozbay, B. Burcu, K.G. Kalogiannis, S.D. Stefanidis, E. P. Pachatouridou, E.F. Iliopoulou, A.A. Lappas, Catalytic upgrading of pyrolysis vapours : effect of catalyst support and metal type on phenolic content of bio-oil, *J. Clean. Prod.* 185 (2018) 52–61, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.033>.
- [55] Silao Esperance Senga kiese, Valorisation énergétique des déchets de bois traités par voies thermochimiques (pyrolyse et hydroliquefaction) : Application aux bois traités aux sels de CCB (cuivre-chrome-bore, Ecole de mines Nantes, FRANCE, 2013.
- [56] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* 86 (2007) 1781–1788, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- [57] C. Branca, C. Di Blasi, A. Galgano, Chemical characterization of volatile products of biomass pyrolysis under significant reaction-induced overheating, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 119 (2016) 8–17, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.04.004>.
- [58] G. Taralas, M.G. Kontominas, Pyrolysis of solid residues commencing from the olive oil food industry for potential hydrogen production, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 76 (2006) 109–116, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.08.004>.
- [59] S. Vichaphund, V. Sricharoenchaikul, D. Atong, Industrial waste derived CaO-based catalysts for upgrading volatiles during pyrolysis of *Jatropha* residues, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 124 (2017) 568–575, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.017>.
- [60] N. Barton, L. Horbal, S. Starck, M. Kohlstedt, A. Luzhetskyy, C. Wittmann, Enabling the valorization of guaiacol-based lignin: integrated chemical and biochemical production of *cis,cis*-muconic acid using metabolically engineered *Amycolatopsis* sp ATCC 39116, *Metab. Eng.* 45 (2018) 200–210, <https://doi.org/10.1016/J.YMBEN.2017.12.001>.
- [61] H. xia Zhao, H. sheng Zhang, S. fang Yang, Phenolic compounds and its antioxidant activities in ethanolic extracts from seven cultivars of Chinese jujube, *Food Sci. Hum. Wellness* 3 (2014) 183–190, <https://doi.org/10.1016/J.FSHW.2014.12.005>.
- [62] B. Gullón, P. Gullón, G. Eibes, C. Cara, A. De Torres, J.C. López-Linares, E. Ruiz, E. Castro, Valorisation of olive agro-industrial by-products as a source of bioactive compounds, *Sci. Total Environ.* 645 (2018) 533–542, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.155>.
- [63] N. Li, J. Su, H. Wang, A. Cavaco-Paulo, Production of antimicrobial powders of guaiacol oligomers by a laccase-catalyzed synthesis reaction, *Process Biochem.* 111 (2021) 213–220, <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.07.018>.
- [64] R. Choudhury, P. Paudel, A.K. Sharma, S. Webb, M. Ware, Evaluating the merit of a syringol derived fluorophore as a charge transfer probe for detection of serum albumins, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 422 (2022), 113563, <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2021.113563>.
- [65] L. Liu, Y. Gao, D.J. McClements, E.A. Decker, Role of continuous phase protein, (-)-epigallocatechin-3-gallate and carrier oil on  $\beta$ -carotene degradation in oil-in-water emulsions, *Food Chem.* 210 (2016) 242–248, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.075>.
- [66] J. Wu, X. Wang, Y. He, J. Li, K. Ma, Y. Zhang, H. Li, C. Yin, Y. Zhang, Stability evaluation of gardenia yellow pigment in presence of different phenolic compounds, *Food Chem.* 373 (2022), 131441, <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2021.131441>.
- [67] D. Balli, L. Cecchi, M. Innocenti, M. Bellumori, N. Mulinacci, Food by-products valorisation: grape pomace and olive pomace (pâté) as sources of phenolic compounds and fiber for enrichment of tagliatelle pasta, *Food Chem.* 355 (2021), 129642, <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2021.129642>.
- [68] M. Lentz, The impact of simple phenolic compounds on beer aroma and flavor, *Fermentation* 4 (2018), <https://doi.org/10.3390/fermentation4010020>.
- [69] M. Contreras, I. Romero, M. Moya, E. Castro, Olive-derived biomass as a renewable source of value-added products, *Process Biochem.* 97 (2020) 43–56, <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.06.013>.
- [70] A.B. Fadhil, Production and characterization of liquid biofuels from locally available nonedible feedstocks, *Asia-Pacific, J. Chem. Eng.* 16 (2021) 1–21, <https://doi.org/10.1002/apj.2572>.
- [71] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, Y. Xu, Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Convers. Manag.* 48 (2007) 87–92, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>.
- [72] O. Onay, Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor 88 (2007) 523–531, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.001>.
- [73] B.B. Uzun, A.E. Püttin, E. Püttin, Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: effect of pyrolysis temperature, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79 (2007) 147–153, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.005>.
- [74] G. Bensidhom, A. Ben Hassen-trabelsi, K. Alper, K. Zaafour, I. Trabelsi, Pyrolysis of Date palm waste in a fixed-bed reactor: characterization of pyrolytic products, *Bioresour. Technol.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.066>.





# Heating rate and ZSM-5 catalyst effects on date palm (*Phoenix dactylifera* L.) stones pyrolysis: Thermogravimetric analysis, production and characterization of syngases and bio-oils

Ilham Soltani <sup>a,b</sup>, Emna Berrich <sup>b</sup>, Mehrez Romdhane <sup>a</sup>, Aloui Fethi <sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> University of Gabes, LEEEP-LR18ES35, Engineering School of Gabes ENIG, 6072, Gabes, Tunisia

<sup>b</sup> University of Nantes, GEPEA UMR CNRS 6144, Institute Mines-Telecom IMT Atlantique, 4 rue Alfred Kastler, BP 20722, 44307 Nantes Cedex 3, France

<sup>c</sup> Polytechnic University Hauts-de-France (UPHF), LAMIH CNRS UMR 8201, INSA Hauts-de-France, Campus Mont Houy, F-59313, Valenciennes Cedex 9, France

## ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr. Paul Williams

### Keywords:

Date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones  
Pyrolysis  
Heating rate  
ZSM-5 catalyst  
Thermogravimetric analysis  
Syngas  
Bio-oil

## ABSTRACT

In the present investigation, Date palm stones (DPS) were pyrolyzed under Nitrogen atmosphere in a laboratory scale fixed-bed reactor. Pyrolysis experiments were carried out at different heating rates (5 and 10 °C/min), both in absence and presence of ZSM-5 catalyst (20 wt%). The effects of heating rate and ZSM-5 catalyst on DPS thermal behavior, pyrolysis products yields, syngases and bio-oils proprieties were investigated. TGA results showed that adding ZSM-5 revealed no significant impact on DPS thermal behavior. However, increasing the heating rate was followed by an increase in degradation peaks temperatures and maximum mass-loss rates (in absolute terms). These same effects were found when proceeding in presence of ZSM-5. Micro-GC results showed that the heating rate rise led to a thermal shift of pyrolytic gases (CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>) release towards higher temperatures. However, the ZSM-5 addition had accelerated their release and enhanced their quality by essentially reducing CO<sub>2</sub> contents by about 13%, for both heating rates. The produced syngases from DPS pyrolysis have proven good biofuels proprieties thanks to their important proportions of CH<sub>4</sub> (17.19–21.74%) and H<sub>2</sub> (12.54–18.51%). DPS pyrolysis at a heating rate of 5 °C/min and in presence of ZSM-5 (20 wt%) can be defined as the optimum operational conditions that lead to maximum production of bio-oil (43.48%) with better quality. Under these conditions, DPS bio-oil presented the highest Carbon (73.58%) and Hydrogen (10.63%) contents and the lowest Oxygen (14.89%) and Nitrogen (0.9%) contents. Moreover, it had the highest HHV of 34.37 MJ/kg and the lowest viscosity of 8.54 mPa s, comparing to other bio-oils produced at 10 °C/min with and without ZSM-5 and to the bio-oil produced at 5 °C/min without ZSM-5. GC-MS analysis revealed that Dodecanoic acid and Oleic acid were the predominant components in DPS bio-oil with the respective percentages of 17.83 and 16.49%. This experimental investigation proved the potential use of date palm stones as renewable feed-stocks for bio-oil production by pyrolysis. Furthermore, the low pyrolysis gradient (5 °C/min) and the use of ZSM-5 catalyst have shown interesting results in enhancing the bio-oil quantity and quality.

## 1. Introduction

Nowadays, the use of renewable energies can be a promising solution to continue satisfying global energy needs while preserving the environment. Indeed, the global consumption of renewable energies has increased by 12.6% between 2011 and 2021 [1]. In this context, biomass is a promising candidate due to the importance of its deposit and to its potential to synthesize various bio-fuels able to replace fossil fuels. Among the various lignocellulosic biomasses, the date palm (*Phoenix Dactylifera* L.) can be considered as an important agricultural resource

in the world. In fact, there are more than 100–120 million date palm trees worldwide, of which 70–90% are located in the Middle East and North Africa countries [2]. Based on a recent report by the Food and Agriculture Organization of the United Nations [3], the worldwide production of dates reached over 9 million tons in 2022, 2.5% higher than the previous year. According to the literature, each date palm tree generated 23–40 kg of waste annually [4,5], which estimated a global production of date palm wastes between 2300 and 4800 thousand tons per year. It was reported that date palm stones constitute about 10–15% of the fruit's weight [6–9]. Thus, about 900–1350 thousand tons of date

\* Corresponding author.

E-mail address: [fethi.aloui@uphf.fr](mailto:fethi.aloui@uphf.fr) (A. Fethi).

<https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101295>

Received 6 February 2023; Received in revised form 22 May 2023; Accepted 30 May 2023

Available online 26 June 2023

1743-9671/© 2023 Energy Institute. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

palm stones were generated globally in 2022. In Tunisia, date palm is one of the most cultivated trees with a total area of around 40,976 ha [10]. According to the latest statistics [11], the production of dates was estimated at 368.5 thousand tons in 2021/2022 season with a growth rate of about 7% compared to 2020/2021 season. The annual production of date palm residues increased from 100,000 tons in 2006 to 200,000 tons in 2011 [12]. In addition, the production of date palm stones can be estimated between 36.85 and 55.275 thousand tons in 2021/2022 [6–9]. These abundant and available by-products are usually exploited in traditional ways such as composting, incineration, production of decorative objects ... etc. However, innovative technologies of lignocellulosic biomass conversion into biofuels are currently booming and reaching high levels of maturity in terms of research and development. In this context, date palm tree by-products have proven to be excellent biofuels thanks to their important properties [13]. In fact, date palm residues are known to be rich in Carbon and Oxygen, with moderate Hydrogen content and low Nitrogen and Sulfur contents. For instance Ref. [2], reported from elemental compositions of several date palm residues (leaves, leaf stems and empty fruit bunches) the following contents: 40–45% Carbon, 5–6% Hydrogen, 0.5–1.5% Nitrogen, 0.15–0.25% Sulfur and 49–53% Oxygen. Date palm stones were found to contain higher Carbon and Hydrogen amounts, lower Oxygen amount and higher calorific value compared to other types of date palm residues [14,15].

The energy conversion sectors of lignocellulosic biomass are essentially based on two categories: biochemical (anaerobic digestion, alcoholic fermentation ...) and thermochemical (combustion, gasification, pyrolysis ...). The pyrolysis process proved to be more suitable for date palm residues energetic valorization [16]. Pyrolysis is a thermal decomposition of the biomass organic matter, in the absence of oxygen and at temperatures between 300 and 700 °C [16]. Three products are generated by pyrolysis: liquid (bio-oil), solid (biochar) and syngas [17]. The characteristics and conversion yields of these products strongly depend on several operational parameters such as maximum temperature, heating rate, residence time, Nitrogen flow rate ... etc. [18]. In recent years, several studies dealt with thermogravimetric analysis of various date palm residues in order to evaluate their thermal behaviors via pyrolysis [14]; El may et al., 2011; [2,19,20].

As regards the pyrolysis of date palm residues in conventional reactors, some works have been published recently. In most of these works, pyrolysis experiments were conducted using fixed bed reactor [15,16,21,22]. For instance Refs. [21,22], studied the pyrolysis of date palm stones at different operating conditions. They reported maximum bio-oil yields respectively, of 50% (500 °C: final temperature, 0.11–0.2 cm<sup>3</sup>: particles size, 2 h: residence time) and 52.67% (500 °C: final temperature, 0.25 mm: particles size, 60 min: residence time). They determined also some characteristics of the produced bio-oils [16]. investigated the pyrolysis of several date palm residues (date palm rachis, date palm leaflets, empty fruit bunches and date palm glaiich) at a final temperature of 500 °C and a heating rate of 15 °C/min. The yields of pyrolysis products (bio-oil, biochar and syngas) and their characteristics were determined. In another study [15], studied the fast pyrolysis of DPP and DPS biomasses with online analysis of the outlet steam by gas chromatography connected to mass spectrometry (Py-GCMS). They evaluated the effects of temperature (450, 500 and 600 °C) on the product distribution. They reported that the concentration of the components in bio-oil and non-condensable gases was greatly affected by the temperature [2]. were the first ones to investigate the fast pyrolysis at 525 °C, in a bubbling fluidized bed reactor, of date palm residues (leaves, leaf stems and empty fruit bunches) mixture. They reported an overall pyrolysis product containing 38.8% bio-oil, 37.2% biochar and 24% non-condensable gases. Furthermore, they determined the main characteristics of bio-oil and non-condensable gas products.

In order to improve the quality of pyrolytic bio-oil as well as its quantity, the utilization of catalysts has proven interesting results. According to the literature, various catalysts were applied in pyrolysis of

different feedstocks such as MgO [23], Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [24], Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25] ... etc. Natural zeolites (ZSM-5, HZSM-5 ...) were commonly used to enhance bio-oil production due to their reactivity, availability and low costs. Among the huge family of zeolites, ZSM-5 is considered a promising candidate for bio-oils upgrading thanks to its ability of reducing oxygen content via deoxygenation reactions [26]. Numerous studies were conducted on the application of ZSM-5 catalyst in the pyrolysis of various types of biomasses [24,27,28]. For example [24], studied the catalytic fast pyrolysis of isolated lignin from rice straw using three different catalysts (ZSM-5, NaOH modified ZSM-5 and Ni modified ZSM-5). They performed pyrolysis experiments using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS) technique at different temperatures and provided the most convenient conditions (catalytic temperature and catalyst) for high hydrocarbon production.

According to the literature, few research works have been conducted in order to assess the potential use of date palm residues for the production of alternative bio-fuels via pyrolysis process. Moreover, few studies aimed at optimizing the pyrolysis process of date palm residues to improve both the quantity and quality of bio-oil were found in the literature. Therefore, this study aimed to evaluate firstly the effects of heating rate and ZSM-5 catalyst on (i) DPS thermal behavior via TGA; and (ii) syngases compositions by micro-GC. Then, on (iii) pyrolysis products yields; and (iv) bio-oils properties in order to define the optimal configuration that achieves maximum production of DPS bio-oil with best quality; (v) Finally, to determine the chemical composition of DPS bio-oil produced under the optimum conditions using GC-MS analysis.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Preparation and characterization of date palm stones

DPS used in this work were collected from a date palm oasis in Gabes, one of the major producing provinces of dates in Tunisia. DPS were cleaned with distilled water to eliminate all the dust and sundried for 3 days to minimize their water content. Different analyses were conducted in order to characterize this raw material. The elemental composition (CHNS-O) of DPS was determined using Flash EA 1112 series elemental analyzer (Thermo-finnigne instrument). Carbon, Hydrogen, Nitrogen and Sulfur contents were provided directly by the analyzer, while the Oxygen percentage was calculated by difference as follows:

$$O \text{ wt. (\%)} = 100 - [C \text{ wt. (\%)} + H \text{ wt. (\%)} + N \text{ wt. (\%)} + S \text{ wt. (\%)}]. \quad (1)$$

The ash content of raw material was calculated from the mass of residue obtained after calcination under air to 550 °C in a muffle furnace. The higher heating value HHV was measured by combusting the sample at high pressure in a calorimetric bomb (Parr calorimeter, 6200) and calculated from the rise in the temperature of the water contained in the calorimetric vessel. The obtained results are the average of at least two replicates. The zeolite ZSM-5 was used as a catalyst in this study. It is a commercial zeolite provided by TOSOH Corporation and available in the PREVER platform of the GEPEA laboratory.

### 2.2. Thermogravimetric analysis

Heating rate and ZSM-5 addition effects on DPS degradation behavior were studied using thermogravimetric analysis (TGA, SETARAM/SETSIS Evolution 16/18) under inert atmosphere. DPS samples (total mass of 6 mg) were placed in the microbalance pan and heated to a maximum temperature of 850 °C, under a constant Nitrogen flow rate of 100 ml/min. TGA experiments were conducted at two different heating rates (5, 10 °C/min), both in absence and presence of ZSM-5. ZSM-5 catalyst was added with a mass percentage of 20%. This high percentage of catalyst (20 wt%) is necessary to ensure that the

pyrolysis vapor enters the pores of ZSM-5 instead of being absorbed on its external surface where the coke and small oxygenates form [29]. Referring to the literature, the catalyst loading of 20 wt% was found to be the optimum loading for bio-oil production [29,30]. TGA software registered the mass loss of DPS samples and its rate with regard to time and temperature.

### 2.3. Experimental setup

The experimental setup used in this work is shown in Fig. 1. The pyrolysis experiments were carried out in a laboratory scale fixed-bed reactor. It is made of stainless steel. The internal diameter of this cylindrical reactor is 17 cm. Its height is equal to 17 cm. It was externally heated by electrical resistance. All pyrolysis experiments were carried out under atmospheric pressure and inert conditions. During experiments, the Nitrogen flow rate was maintained at 100 ml/min in order to remove air and all produced gases from the reactor. The total mass of raw material introduced was 150 g. For experiments in the presence of ZSM-5 catalyst, 150 g presented the total mass introduced in the reactor (120g of DPS + 30g of ZSM-5). The slow pyrolysis, performed in this study, involves usually heating rates around 2–20 °C/min [15,31]. At heating rates <5 °C/min, although the increased residence time of the raw material in the reactor increases its degradation [32] and leads to an increase in the liquid production, this longer processing time also results in waste of time and energy, making it less efficient. At high heating rates (20 °C/min), the process takes shorter resulting in reduced biomass degradation [32]. This is due to the rapid reach of higher temperatures, which limits the required time for biomass degradation and leads to greater fragmentation of carbon chains and formation of complex products such as tar [33]. Thus, the liquid quantity and quality are reduced. Few studies have illustrated the optimum operational conditions for date palm stones pyrolysis to obtain a bio-oil with good quality and maximum quantity. However, based on the literature, proceeding at heating rates of 5 °C/min [34–36] and 10 °C/min [21,37,38] have shown promising results for the bio-oil production from the pyrolysis of different biomasses. Thus, the chosen heating rates in this study are 5 and 10 °C/min.

The temperature was controlled by three thermocouples:  $T_0$ : reactor external temperature,  $T_1$ : char temperature (at the bottom of the reactor) and  $T_2$ : gases temperature (in the middle of the reactor). The final pyrolysis temperature was set at 500 °C for all performed experiments. Once the oxygen level in the reactor is checked (<1%); using the micro-GC analysis; the heating resistance is turned on. Gases and vapors formed during pyrolysis moved out from the top of the reactor and passed through the condenser. In this work, a simple air condensation was used. Condensable gases were transformed into liquid and accumulated in the recovery flask. However, the non-condensable gases escaped towards the extractor hood. During experiments, the acquisition device recorded the time evolution of the three temperatures mentioned

previously ( $T_0$ ,  $T_1$  and  $T_2$ ) as well as the gas pressure. All the pyrolysis experiments were repeated three times and the mean values are presented in this study.

### 2.4. Products analyses

The syngas composition was determined using an AGILENT 3000 A micro-GC equipped with thermal conductivity detector (TCD). This device is used to separate the components according to their distribution between the stationary phase and the mobile phase in order to identify and quantify them according to their different retention times. It is equipped with two chromatographic columns (Molsieve 5 Å and Poraplot Q), with Argon and helium as mobile phases. A gas sample was taken every 5–10 min during the pyrolysis experiment. The micro-GC analyzer provides the volumetric percentages of the following gases:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , and  $H_2S$ .

The elemental composition and higher heating value of the bio-oils were determined by the same methods used for the raw material. The bio-oil viscosity was evaluated at 40 °C using A&D company sine-wave vibro-viscometer (SV-10). Its density was calculated as the ratio between its mass and its volume. GC-MS analysis was performed using a PerkinElmer Clarus 680 gas chromatograph, coupled with a PerkinElmer mass spectrometer and a flame ionization detector (FID), in order to determine the chemical composition of the bio-oil. Gas chromatography was carried out on a Supelco SLB-5 ms column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). The tested bio-oil sample was diluted with  $CH_2Cl_2$  solvent. Then, 1 μL sample of  $CH_2Cl_2$ /bio-oil solution was injected in split mode (1:10) into the column. Helium was used as a carrier gas with a flow rate of 1 ml/min. The identification of bio-oil compounds was achieved using the NIST library.

## 3. Results and discussions

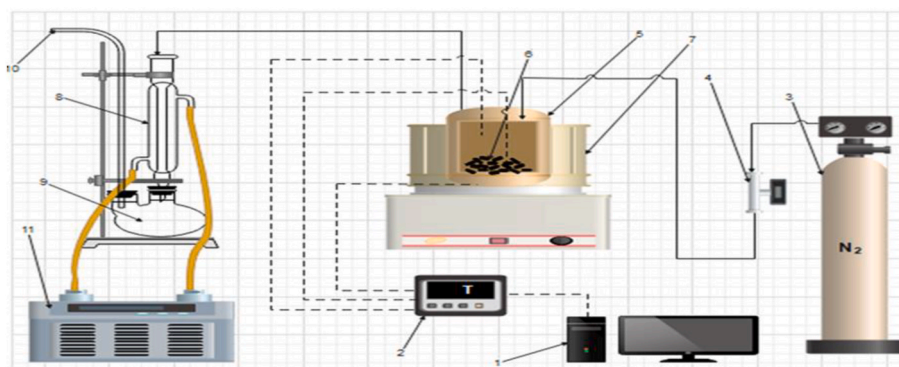
### 3.1. Date palm stones characteristics

Results from the ultimate and proximate analysis of DPS are illustrated in Table 1. The ultimate analysis showed that DPS mainly contain

**Table 1**  
Ultimate and proximate analysis of DPS.

Analysis	Present study	[14]	[15]	[21]	[39]
C %	47.72	45.80	48.05	48.43	46.9
H %	6.3	6.28	7.67	6.44	6.41
N %	0.92	0.81	0.70	0.670	0.45
S %	<LD	0.22	–	–	0.19
O %	45.06	46.60	43.57	42.20	43.81
Ash %	1.41	1.12	4.97	1.47 ± 0.22	2.24
HHV (MJ/kg)	18.95	22.27	20.46	24.25	18.77

“–”: lack of information.



**Fig. 1.** Experimental setup.

Carbon (47.72 wt%), Oxygen (45.06 wt%) and Hydrogen (6.3 wt%) with low contents of Nitrogen (0.92 wt%) and Sulfur (<0.06 wt%). The elemental composition obtained in this study is of the same order as those reported in the literature for DPS, as shown in Table 1. The ash content is found to be 1.41 wt%. Ash contents of DPS reported by other authors (Table 1) are also of the order of 1%, except [15,39] who found higher values equal respectively to 2.24% and 4.97%. The ash content of the biomass is a function of the plant and soil condition in which it grows [40,41]. Measured higher heating value HHV of DPS is equal to 18.95 MJ/kg. This obtained value is close to those reported for DPS by Refs. [22,39]; which are equal respectively to 18.77 and 18.936 MJ/kg. However, higher values were obtained in other works (Table 1), such as that reported by Ref. [21] equal to 24.25 MJ/kg. Ash contents and HHV values differences can be mainly explained by biomass origin.

### 3.2. Thermogravimetric results: effects of heating rate and ZSM-5 catalyst on DPS degradation

The mass loss percentage (TG) and its derivative (DTG) curves obtained during the pyrolysis of DPS, without and with ZSM-5, at different heating rates (5 and 10 °C/min) are illustrated in Fig. 2. These plotted curves follow the typical shape of lignocellulosic biomass thermal degradation (El may et al., 2011). According to the literature, the thermal degradation of lignocellulosic materials is divided into three stages: moisture release, devolatilization and slow degradation [42,43]. It can be observed from Fig. 2a and b that TG curves obtained in the presence of ZSM-5 are quite similar to those in its absence, for both heating rates. In addition, it can be noted that DPS main decomposition occurs at temperatures between around 200–500 °C. In thermogravimetric analysis of several date palm waste by Refs. [2,19]; the major mass losses were reported to occur within the temperature range of 200–525 °C and 228–512 °C respectively, which are close to those found in this study.

The major devolatilization of lignocellulosic biomass involves the degradation of its three main organic compounds, which are hemicellulose, cellulose and lignin [44]. DTG curves (Fig. 2c and d) highlight these different stages of DPS degradation. In fact, two clear peaks are

registered for all DTG curves. The first peak corresponds to hemicellulose degradation, while the second one corresponds to cellulose degradation [2,16]. Based on DTG results, the decomposition of DPS components takes place in the temperature ranges of approximately 200–360 °C for hemicellulose, 340–430 °C for cellulose with a wider range for lignin (300–530 °C). For DPS pyrolysis without ZSM-5, hemicellulose degradation peaks reach their maximum rates at 289 °C (71 min) and 299 °C (47 min) respectively at 5 and 10 °C/min. On the other hand, the maximum rates of cellulose degradation peaks occur at 366 and 389 °C after 86 and 55 min of heating respectively at 5 and 10 °C/min. The addition of ZSM-5 has no significant effect on hemicellulose and cellulose degradation peaks. Indeed, DTG curves obtained in the presence of ZSM-5 are almost identical to those in its absence for both heating rates. However, a slight difference is recorded in the cellulose degradation peak when adding ZSM-5 at 10 °C/min. Similar observations were reported by Refs. [45,46]. In fact [45], reported that the addition of zeolite HZSM-5 resulted in no significant shift of the cellulose DTG curve to a lower temperature with largely unchanged mass loss rate. Moreover [46], found that when cellulose was pyrolyzed with ZSM-5, the mass loss curve was slightly shifted to lower temperatures but with a decrease in the mass loss rate. Overall, the ZSM-5 application has no significant effect on DPS degradation via TGA. These results may be due to the small crucible size and the low introduced mass (total mass of 6 mg), which leads to an imperfect mixture between DPS and ZSM-5. Therefore, the effect of ZSM-5 addition on DPS degradation is minimized.

Referring to some published works on thermogravimetric analysis of date palm waste at different heating rates (5, 10 °C/min) and according to the position of the recorded peaks, different values were reported compared to our values. For instance Ref. [2], reported for the pyrolysis of date palm waste mixture (leaves, leaf stems and empty fruit bunches) at a heating rate of 10 °C/min, a first peak of hemicellulose degradation at 285 °C and a second one of cellulose degradation at 340 °C. There is a difference of 14 °C for hemicellulose peak position and of 49 °C for cellulose peak position between our values and their values. Furthermore [47], dealt with the pyrolysis of date palm leaves and date palm rachis at a heating rate of 5 °C/min and found that hemicellulose peaks

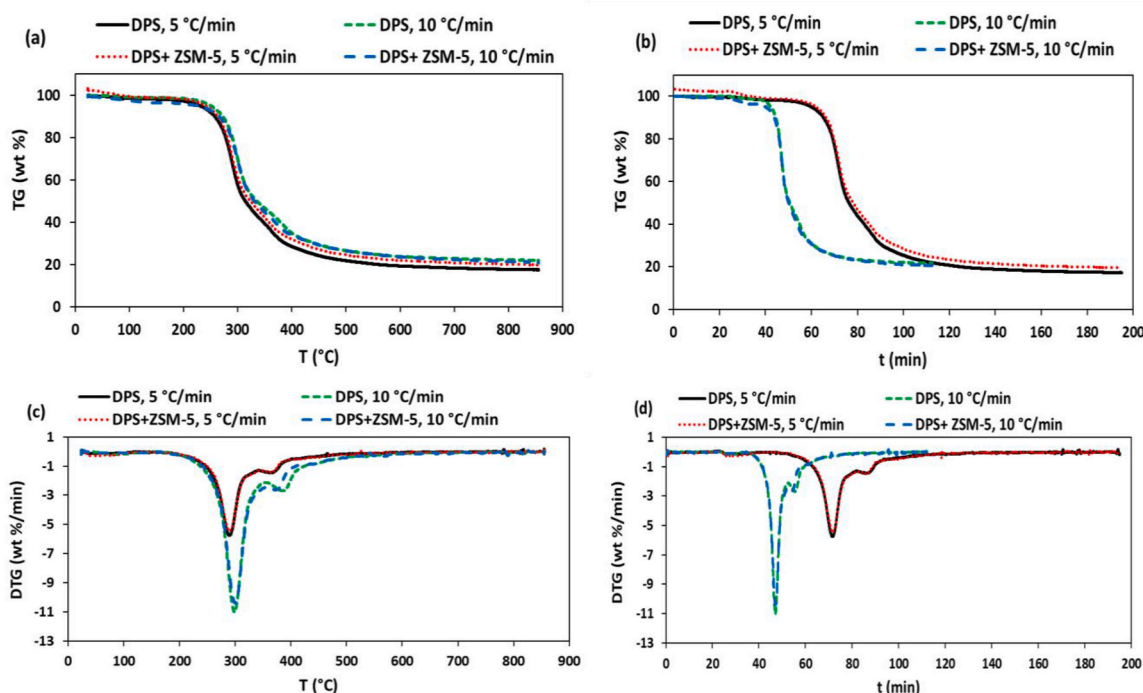


Fig. 2. TG and DTG curves of DPS, with and without ZSM-5, at different heating rates (5, 10 °C/min): (a), (c) versus temperature and (b), (d) versus time.

appeared at temperatures of 238 and 210 °C while cellulose peaks were recorded at 315 and 297 °C, respectively for the same samples. Differences up to 80 °C from our values. These differences can be mainly related to differences in raw materials and consequently to differences in their elemental and chemical compositions which affect their thermal behaviors.

From these obtained results, it can be deduced that the heating rate influences the thermal degradation of DPS. Indeed, an increase in the heating rate moves DTG curves towards higher temperatures. This can be mainly explained by the increase in thermal transfer limitations, due to the increase in the heating rate [48,49]. In addition, the DTG profiles show that the rise in heating rate is followed by an increase in maximum mass-loss rates (in absolute terms) [14,15]. also investigated the heating rate effect on DPS pyrolysis via TGA and reported the same thermal behaviors as the heating rate is increased from 10 to 20 °C/min and from 10 to 40 °C/min, respectively. In another study by Ref. [15]; the heating rate effect on the degradation of fruit stalks pruning and date palm petiole was explored. They confirmed the same main results; the rise in heating rate from 10 to 40 °C/min was followed by a slight increase in peak temperatures and in maximum mass-loss rates.

### 3.3. Syngas analysis: effects of heating rate and ZSM-5 catalyst

#### 3.3.1. Effect of heating rate on pyrolytic gases

Among the list of gases mentioned previously, only CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> had significant percentages in the produced syngas from DPS pyrolysis. The evolution of their volumetric percentages as a function of temperature T<sub>0</sub> and time residence t at the heating rates of 5 and 10 °C/min are shown in Fig. 3 (CO<sub>2</sub>, CO) and Fig. 4 (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>). All gases follow the same profiles for both tested heating rates. CO<sub>2</sub> and CO are the first gases to appear. For DPS pyrolysis at 5 °C/min, CO<sub>2</sub> and CO begin to appear after approximately 36 and 38 min of heating at temperatures around 205 and 215 °C, respectively. However, at 10 °C/min, they appear earlier at residence times of 21 and 24 min, but at higher temperatures of 230 and 250 °C, respectively. According to the literature, hemicellulose and cellulose released respectively higher CO<sub>2</sub> and CO amounts [50,51]. As observed in Fig. 3, CO<sub>2</sub> and CO percentages increase to their maximum levels due to the degradation of hemicellulose and cellulose and then decline until the end of the experiment. The maximum volumetric percentages attained are 62.83% of CO<sub>2</sub> at 307.8 °C and 17.91% of CO at 336.2 °C, at 5 °C/min. On the other hand, at 10 °C/min, similar maximum volumetric percentages are attained, but at higher temperatures: 62.9% of CO<sub>2</sub> at 331.6 °C and 19.11% of CO at 427 °C. CO<sub>2</sub> high amount in the produced syngas could be explained by the elevated oxygen content in DPS, which is equal to 45.06% [2]. Furthermore, the maximum generation of CO<sub>2</sub> and CO may be directly related to hemicellulose and cellulose degradation peaks, respectively. This means that when hemicellulose degradation reaches its maximum, CO<sub>2</sub> production attains also its maximum and likewise with respect to

cellulose degradation and CO production. There are differences between the corresponding temperatures of hemicellulose and cellulose degradation peaks from TGA results and those corresponding to CO<sub>2</sub> and CO maximum percentages, for both heating rates. These differences can be explained by differences in the introduced sample mass and size, in reactor dimensions and configurations and thus in the heat transfer between particles [52]. investigated the slow pyrolysis of pine wood in a static batch reactor at different heating rates and reported that CO<sub>2</sub> and CO yields increased as the heating rate increased. For example, they increased approximately from 65\*10<sup>-3</sup> to 70\*10<sup>-3</sup> mol and from 78\*10<sup>-3</sup> to 121\*10<sup>-3</sup> mol, respectively, as the heating rate increased from 5 to 20 K/min. An increase in CO concentration from 0.149 to 0.329 mol/kg, while a decrease in CO<sub>2</sub> concentration from 0.522 to 0.443 mol/kg as the heating rate increased from 5 to 20 K/min were reported for the produced gas from scrap tyre by Ref. [53]. This can be mainly related to the difference in the raw material nature. Regarding the condensation, it begins at 254.7 °C after about 46 min of heating, at 5 °C/min. Nevertheless, it begins at higher temperature of 313.4 °C after about 30 min of heating, at 10 °C/min. Based on these results, it can be concluded that an increase in the heating rate shifts CO<sub>2</sub> and CO curves to higher temperatures as well as the condensation. This is an expected result because when processing at higher heating rates, the residence time of the sample at a particular temperature decreases which reduces the degradation [32]. Consequently, the sample needs a higher temperature to reach the same conversion achieved at lower heating rates.

With respect to energetic gases (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>) generated from DPS pyrolysis, they begin to appear in the temperature range of around 300–400 °C. As observed in Fig. 4, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> appear at close temperatures and times, their release rates increase as the temperature increases until reaching their maximums and then decrease continuously as the temperature increases further. On the other hand, H<sub>2</sub> is the last to occur at higher temperatures, its yield increases with the temperature until the end of the experiment. This same observation was reported by Ref. [51]. The described trends are valid for both heating rates. The generation of these gases is mainly due to lignin decomposition [16,51]. This is in agreement with TGA results, which indicate that lignin degradation occurs within a wider temperature range 300–530 °C. It can be observed from Fig. 4 that the rise in heating rate is followed by the displacement of all gases curves to slightly higher temperatures. Despite limited literature documenting the impact of heating rate on the evolutions of pyrolytic gases during the pyrolysis process, the findings from published works on the heating rate effect on biomass pyrolysis behavior via TGA support the obtained results in this study. In fact, as already mentioned in section 3.2, the increase in heating rate affected primarily the pyrolysis degradation of date palm residues by moving DTG curves to higher temperatures [14,15,54]. Thus, the rise in heating rate shifted the pyrolytic gases curves to higher temperatures, since hemicellulose, cellulose and lignin decomposition are responsible of all these gases release. Furthermore, similar observations were reported by numerous

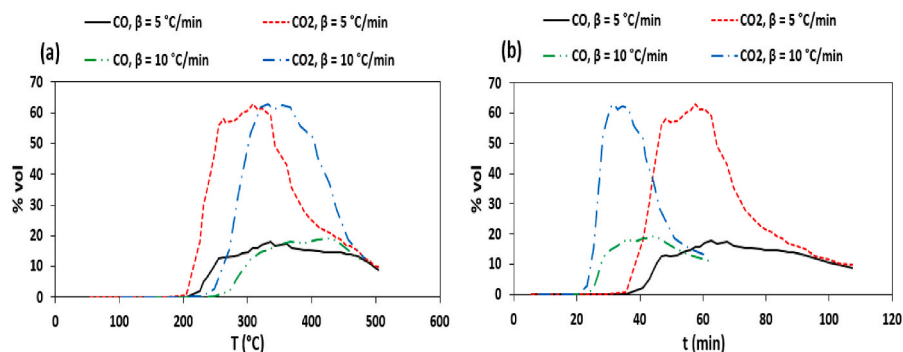


Fig. 3. CO<sub>2</sub> and CO volumetric percentages for DPS pyrolysis at different heating rates (5, 10 °C/min) function of T (a) and time residence (b).

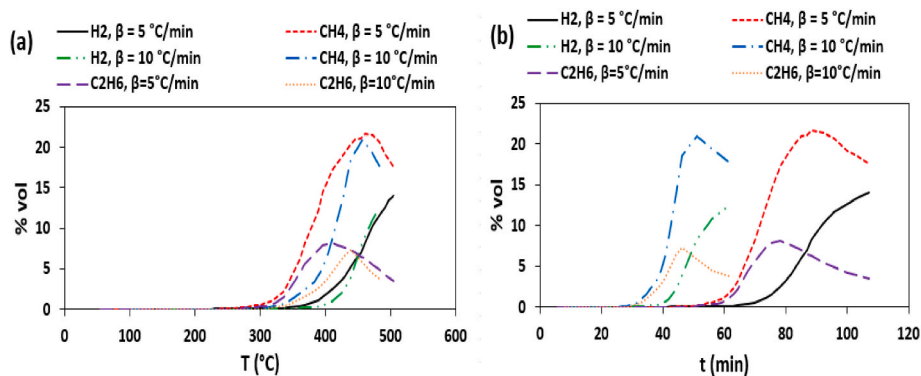


Fig. 4. CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub> volumetric percentages for DPS pyrolysis at different heating rates (5, 10 °C/min) function of T (a) and time residence (b).

authors using different biomasses: wheat straw [55]; moso bamboo [56]; pea waste biomass [49] when increasing the heating rate respectively from 5 to 20 °C/min, from 5 to 30 °C/min and from 10 to 40 °C/min. The maximum volumetric percentages of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub> attained at a heating rate of 10 °C/min are respectively 21.01%, 7.34% and 12.54%. However, slightly higher percentages are recorded at 5 °C/min, which are equal to 21.74%, 8.13% and 14.05% respectively for the same gas samples. This observation may be explained by a more efficient biomass degradation at low heating rates. Referring to the literature, similar observations concerning hydrocarbons production were found by other authors [57,58]. For instance Ref. [57], investigated the heating rate effect on the composition of produced gas from edible mushroom bran pyrolysis and reported a decrease in hydrocarbon yields by increasing the heating rate. In fact, hydrocarbon molality was zero at 30 K/min and negligible at 20 K/min compared to that of 10 K/min (about 1 mol/kg). Overall, the increase in the heating rate shifts all the curves of pyrolytic gases to relatively higher temperatures at lower times, due to the increase in thermal transfer limitations. These results confirm TGA results found previously. The produced gases (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>) through DPS pyrolysis can be valorized by energy conversion due to their high energy contents. In fact, they can be used to provide the heat required by the pyrolysis process for energy saving [59]. Moreover, they can be converted into cogeneration, for electricity and/or heat production using different technologies depending on the desired power: turbines (gas or steam turbines) or engines (gas or internal combustion engines) [60]. They can also be transformed into biofuels, such as bioethanol and biodiesel, used in the transportation sector [61].

In comparison between the DPS syngases and those produced from the pyrolysis of different types of biomasses, significant variations are recorded. For instance Ref. [62], found for the produced syngas from switchgrass pyrolysis at 500 °C, the following composition: 9.4% of CO<sub>2</sub>, 21.5% of CO, 39.4% of CH<sub>4</sub>, 1.9% of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 2.3% of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and 25.4% of H<sub>2</sub>. Moreover [63], reported a chemical composition of the syngas issued from corn cob pyrolysis at 500 °C, with lower CO<sub>2</sub> (51.69%), CH<sub>4</sub> (4.08%), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (0.69%) and H<sub>2</sub> (1.82%) contents but higher CO (38.21%) content compared to those found in this study. These differences are primarily due to differences in raw materials and especially to differences in their hemicellulose, cellulose and lignin contents, which are responsible for the release of these different gases [64]. investigated the fast pyrolysis of waste fish oil at 525 °C and reported that the produced syngas was consisted of 10.42% of CO<sub>2</sub>, 12.94% of CO, 15.30% of CH<sub>4</sub>, 8.64% of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 22.94% of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 4.73% of H<sub>2</sub> and other gases. These percentages are different from those obtained in this study, that can be related to differences in the biomass nature and/or in the operating conditions.

### 3.3.2. Effect of ZSM-5 catalyst on pyrolytic gases

In order to explore the effect of ZSM-5 addition on pyrolytic gases,

DPS pyrolysis with 20% of ZSM-5 were achieved at both heating rates of 5 and 10 °C/min. Volumetric percentages of different gases as a function of temperature and time are shown in Figs. 5 and 6 (10 °C/min) and Figs. 7 and 8 (5 °C/min). It can be clearly noted that all the gases begin to release at lower times and temperatures in the presence of ZSM-5 than in its absence. It is the role of catalyst in accelerating the pyrolysis process. It can be also mentioned that the addition of ZSM-5 could improve the thermal transfer between DPS particles, and therefore a lower temperature is required to reach the same conversion achieved in its absence. Indeed, for DPS catalytic pyrolysis at 10 °C/min, CO<sub>2</sub> and CO begin to appear after approximately 14 and 19 min of heating at temperatures of around 160 and 200 °C respectively. At 5 °C/min, their generations start before about 10 min under the application of ZSM-5 within the temperature range of 150–160 °C. In addition, there is an average difference of around 70 °C between the temperatures at which CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub> gases appear from catalytic and non-catalytic pyrolysis and about 7 min between their onset times, at 10 °C/min. Differences of the order of 80–90 °C and 14–18 min are recorded between catalytic and non-catalytic pyrolysis at 5 °C/min. Regarding the condensation, it is started at lower temperatures of 264.1 and 207.8 °C and lower heating times of 25 and 36 min due to the addition of ZSM-5 respectively at 10 and 5 °C/min.

Furthermore, it should be noted that adding ZSM-5 enhances the quality of produced syngas by reducing noxious gases contents. Indeed, CO<sub>2</sub> maximum production decreases significantly by about 13% and that of CO decreases by less than 2% for both heating rates. As regards the energetic gases, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> maximum releases decrease by about 1–4% when adding ZSM-5 catalyst at both heating rates. However, H<sub>2</sub> production increases under the application of ZSM-5 by 1.87% (10 °C/min) and, more significantly from 14.05 to 18.51% (5 °C/min) [65]. investigated thermal and catalytic pyrolysis of simulated mixture of plastics at 500 °C using different catalysts such as ZSM-5 zeolite. They also found that the syngas H<sub>2</sub> content increased from 4.55 to 14.3 vol%, while its CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> contents decreased respectively from 8.72 to 6.38 vol% and from 6.14 to 3 vol% when adding ZSM-5 catalyst at 500 °C [66]. also reported higher production of dihydrogen from catalytic pyrolysis of oil shale using ZSM-5 than non-catalytic pyrolysis. Its yield increased from approximately 3.7 mL/g (without ZSM-5) to 5–8 mL/g (using different SARs ratios), with largely unchanged amounts of methane and ethane. Using other types of catalysts such as FCC catalyst and Y-Zeolite, similar observations were reported by Refs. [65,67] in comparing the produced syngas composition from catalytic and thermal pyrolysis. For instance Ref. [67], reported for soybean shell (SS) and pine sawdust (PS) fast pyrolysis at 550 °C that H<sub>2</sub> was produced at higher levels when adding FCC catalyst. In fact, H<sub>2</sub> production went from 1.4 to 2–2.1 wt% (for SS) and from 1.7 to 2.4–3.3 wt% (for PS) in presence of FCC at different catalyst/oil ratios. The obtained results from DPS catalytic pyrolysis at different heating rates (5 and 10 °C/min) confirm the same effects of the heating rate on pyrolytic gases reported

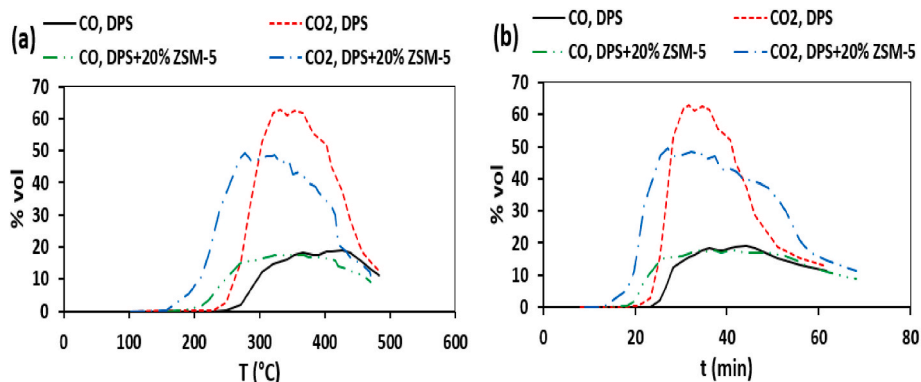


Fig. 5. CO<sub>2</sub> and CO volumetric percentages for DPS pyrolysis at a heating rate of 10 °C/min, with and without ZSM-5, as a function of (a) T and (b) time residence.

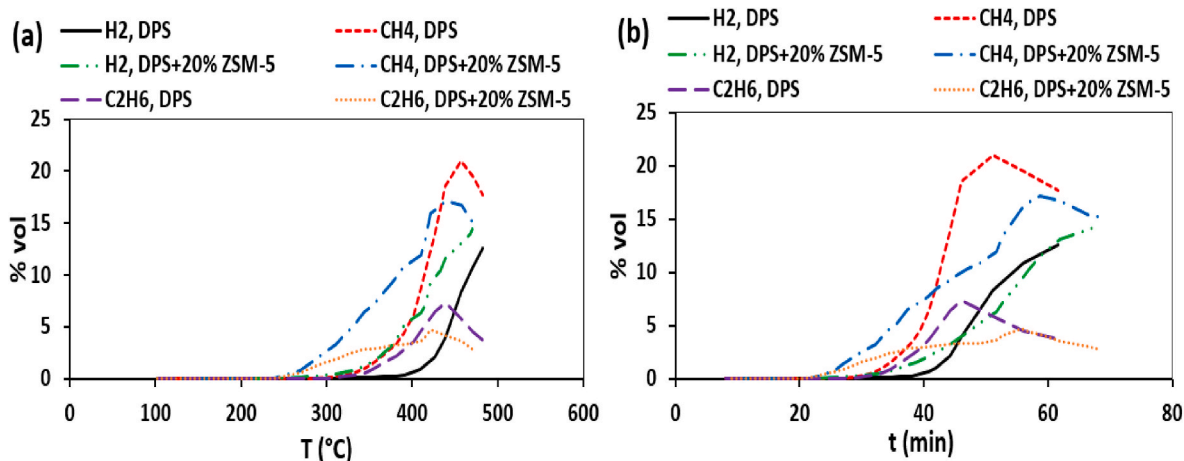


Fig. 6. CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub> volumetric percentages for DPS pyrolysis at a heating rate of 10 °C/min, with and without ZSM-5, as a function of (a) T and (b) time residence.

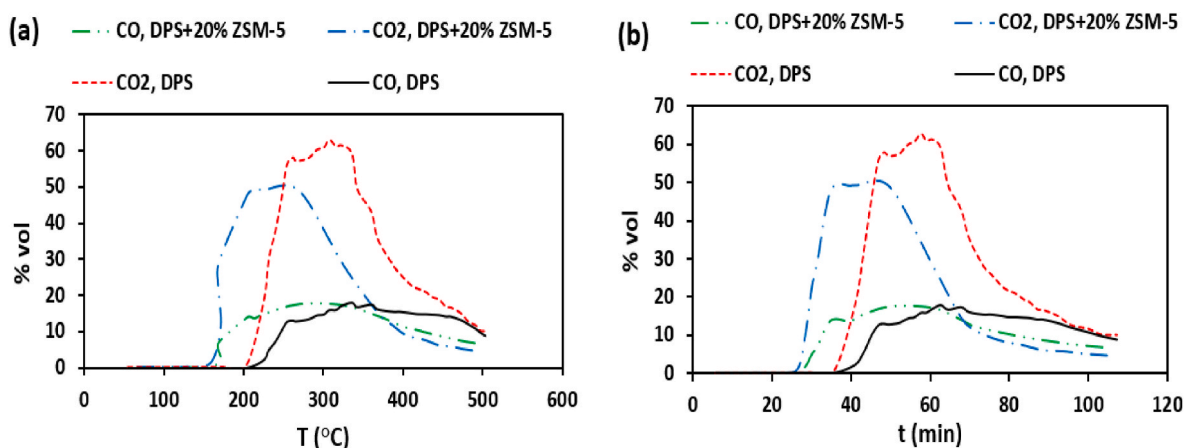


Fig. 7. CO<sub>2</sub> and CO volumetric percentages for DPS pyrolysis at a heating rate of 5 °C/min, with and without ZSM-5, as a function of (a) T and (b) time residence.

previously for DPS thermal pyrolysis.

### 3.4. Effects of heating rate and ZSM-5 catalyst on yields of pyrolysis products

The effects of heating rate and ZSM-5 catalyst on pyrolysis products yields are shown in Fig. 9. The heating rate effects can be deduced from both thermal (without ZSM-5) and catalytic (with ZSM-5) pyrolysis of DPS at different heating rates. In fact, the obtained results indicate that

by decreasing the heating rate, the bio-oil yield increases from 38.24 to 40.83 wt% (without ZSM-5) and from 42.09 to 43.48 wt% (with ZSM-5). However, the bio-char yield decreases from 31.85 to 30.05 wt% (without ZSM-5) and from 30.68 to 30.08 wt% (with ZSM-5). The syngas fraction also decreases from 29.91 to 29.12 wt% and from 27.23 to 26.44 wt% respectively for thermal and catalytic pyrolysis. This can be attributed to the correlation between the heating rate, the time residence and the conversion rate. Indeed, the decrease in the heating rate increases the residence time of DPS in the reactor, which leads to its

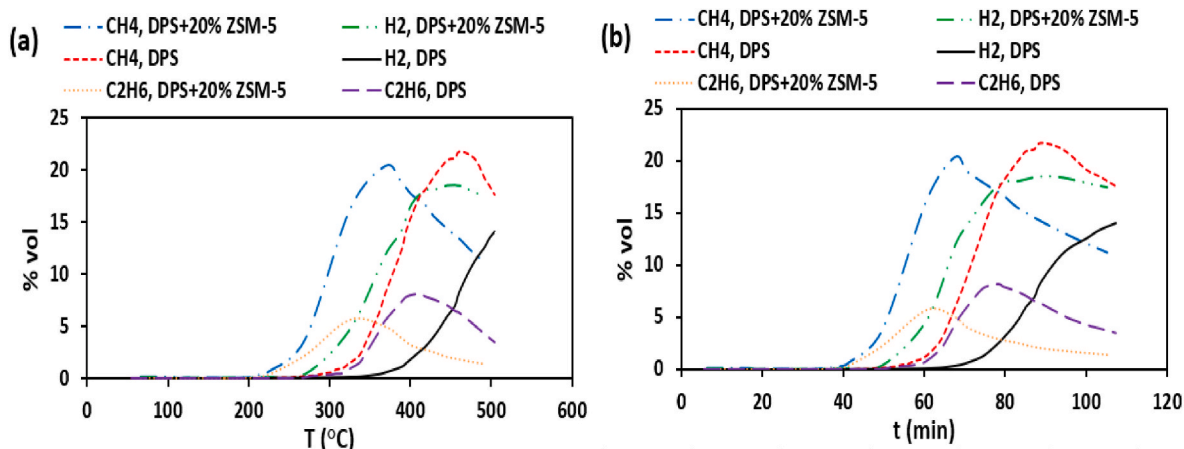


Fig. 8. CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub> volumetric percentages for DPS pyrolysis at a heating rate of 5 °C/min, with and without ZSM-5, as a function of (a) T and (b) time residence.

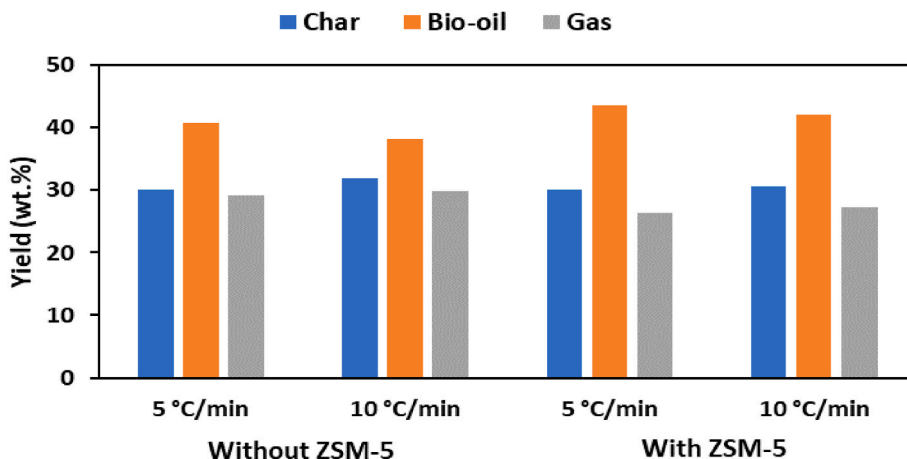


Fig. 9. Pyrolysis products yields.

additional degradation. This results in greater bio-oil production, but lower bio-char yield. These results are in agreement with those found by Refs. [32,34]. In fact, they evaluated the heating rate effects on pyrolysis products yields at a final temperature of 500 °C using different types of organic wastes. They reported that the increase in the heating rate was followed by a decrease in the bio-oil yield while bio-char and syngas yields increased.

As regards the catalyst effects on pyrolysis products yields, the addition of ZSM-5 has the same effects as those observed with the decrease in the heating rate. Indeed, an increase in the bio-oil yield, whereas a decrease in bio-char and syngas yields are recorded when adding ZSM-5 at both heating rates. These obtained results show that the ZSM-5 catalyst boosts the cracking of DPS macromolecules. The decrease in the syngas yield for the catalytic pyrolysis may be due to the significant decrease of CO<sub>2</sub> proportions under the application of ZSM-5. Similar effects of the ZSM-5 catalyst on yields of pyrolysis products were reported in previous works using various types of biomasses [68,69]. For instance Ref. [69], studied the pyrolysis of orange peel and evaluated the effects of different catalysts on products yields. They reported that the catalytic pyrolysis of orange peel using ZSM-5 induced an enhancement of bio-oil production, its yield increased from 25.7 to 30.5 wt%. Moreover, they also found that the bio-char yield decreased, but the syngas proportion increased from 26 to 32.4 wt% by adding the ZSM-5 catalyst.

### 3.5. Bio-oils proprieties

#### 3.5.1. Basic proprieties: effects of heating rate and ZSM-5 catalyst

The main physical and chemical proprieties of obtained bio-oils are given in Table 2. In this table, BO1 and BO2 designated bio-oils produced from DPS pyrolysis without ZSM-5, whereas BO3 and BO4 designated those produced from DPS catalytic pyrolysis respectively at 5 and 10 °C/min. The obtained results indicate that DPS bio-oils contain high Carbon amounts (71.95–73.58 wt%), moderate Hydrogen (9.28–10.63 wt%) and Oxygen (14.89–17.62 wt%) amounts with low

Table 2  
The main proprieties of DPS bio-oils.

Bio-oils	BO1 (5 °C/min, without ZSM-5)	BO2 (10 °C/min, without ZSM-5)	BO3 (5 °C/min, with ZSM-5)	BO4 (10 °C/min, with ZSM-5)
C (%)	72.59	71.95	73.58	72.84
H (%)	9.96	9.28	10.63	10.13
N (%)	1.02	1.18	0.9	1.52
O (%)	16.43	17.62	14.89	15.51
S (%)	<LD	<LD	<LD	<LD
HHV (MJ/kg)	33.56	33.16	34.37	34.02
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.026	1.006	1.020	0.995
Viscosity at 40 °C (mPa s)	10.8	12	8.54	10.16



Nitrogen (0.9–1.52 wt%) and Sulfur (<0.06 wt%) amounts. These results are close to those reported by Ref. [21]; which indicated that pyrolytic oil from date stones contained 73.56% of Carbon, 10.50% of Hydrogen, 14.68% of Oxygen and 1.26% of Nitrogen. As shown in Table 2, the higher heating value (HHV) ranges from 33.16 to 34.37 MJ/kg. DPS bio-oil presents higher Carbon and Hydrogen contents, lower Oxygen content and higher HHV compared to bio-oils generated from date palm rachis, date palm leaves, empty fruit bunches and date palm glauc [16]. Indeed, they reported the following contents ranges from bio-oils elemental compositions: Carbon (51.50–60.43%), Hydrogen (7.68–8.25%), Oxygen (31.54–40.78%) and Nitrogen (<1%) with high heating values between 21.46 and 24.21 MJ/kg. These differences can be mainly explained by differences in raw materials and therefore by differences in their elemental compositions and properties. Furthermore, they may also be due to differences in the operating conditions. In comparison to bio-oils produced from the pyrolysis of different organic wastes, DPS bio-oil is always of better quality than bio-oils from pomegranate seeds [36], apricot kernel shells [70], woody residues [71].

As observed in Table 2, the increase in the heating rate induces a decrease in bio-oil HHV. Moreover, Carbon and Hydrogen contents decrease while Oxygen and Nitrogen contents increase with increasing the heating rate. These results are in good agreement with the empirical correlation between the high heating value of a lignocellulosic biofuel and its elemental composition. It suggested that Carbon and Hydrogen contents of the biofuel are directly proportional to its HHV, whereas Oxygen and Nitrogen contents are inversely proportional to it [72]. [21] reported also that higher Carbon and Hydrogen contents with lower Oxygen content conducted to higher HHV of the bio-oil. To improve the quality of a bio-oil it is necessary to increase its calorific value. Therefore, there needs to decrease the heating rate. Similar observations were reported by Ref. [56]. In fact, they investigated the slow pyrolysis of Moso bamboo in a fixed bed reactor and evaluated the effects of heating rate on bio-oil properties. They found that bio-oil Carbon content decreased and its Oxygen content increased as the heating rate increased. Concerning bio-oils densities and viscosities, the obtained values are within the same range of those reported by Refs. [21,22]. The density of DPS bio-oil ranges from 0.995 to 1.026 g/cm<sup>3</sup>. Based on the literature, the biofuel energy content raises with its high density values. Thus, bio-oil with high density value is a good indication of its high quality [73]. It can be seen that by decreasing the heating rate, the bio-oil viscosity decreases while its density shows a slight increase. Indeed, bio-oil viscosity decreases from 12 to 10.8 mPa s and from 10.16 to 8.54 mPa s with the decrease in the heating rate respectively for DPS thermal and catalytic pyrolysis. However, bio-oil density increases by about 0.02 g/cm<sup>3</sup> for DPS pyrolysis with and without ZSM-5. Low viscosity values of the bio-oil show its better quality, by improving its atomizing, pumping and burning properties [27].

With regard to the effects of ZSM-5 catalyst on bio-oil properties, its application has similar effects to those previously reported with the decrease in the heating rate. Indeed, the addition of ZSM-5 has proven improvements in the bio-oil quality. For both applied heating rates, the addition of ZSM-5 is followed by an increase in the Carbon and Hydrogen contents of DPS bio-oil while a decrease in its Oxygen content. Therefore, bio-oil HHV increases and reaches a maximum value of 34.37 MJ/kg for DPS catalytic pyrolysis at 5 °C/min. These behaviors are attributed to the decrease in the bio-oil Oxygen content due to the application of ZSM-5 catalyst, which induces an increase in its HHV. In catalytic pyrolysis using ZSM-5, the catalyst converts the Oxygen to H<sub>2</sub>O at lower temperatures and to CO and CO<sub>2</sub> at higher temperatures [74]. In this study, CO and CO<sub>2</sub> proportions in pyrolytic gases are reduced under the application of ZSM-5. Thus, the Oxygen contained in DPS is converted to H<sub>2</sub>O, which may explain the decrease in the bio-oil viscosity due to the addition of ZSM-5 at both heating rates [27]. studied also the ZSM-5 catalyst effects on rice husk pyrolysis and reported a decrease in the viscosity of catalytic bio-oil. As observed in Table 2, the

density of the bio-oil decreases when the ZSM-5 catalyst is used. Similar effects of the ZSM-5 catalyst on the bio-oil elemental composition and its HHV were highlighted by other authors [69,74]. For instance Ref. [69], found that the use of ZSM-5 catalyst led to an increase in the Carbon and Hydrogen contents of orange peel pyrolytic oil respectively by about 24.17% (from 54.2 to 67.3%) and 8.33% (from 7.2 to 7.8%), while a decrease in the Oxygen content by 52.15% (from 37.2 to 17.8%) compared to the non-catalytic bio-oil. Furthermore, the bio-oil HHV was also increased by about 45.7% (from 22.1 to 32.2 MJ/kg).

Overall, DPS catalytic pyrolysis using ZSM-5 at a heating rate of 5 °C/min can be defined as the most appropriate conditions that lead to maximum production of bio-oil (43.48%) with higher quality. Indeed, DPS pyrolytic oil has proven good biofuel properties. The relatively high density and viscosity values of DPS bio-oil could be reduced by mixing it with conventional fuels [21]. In order to determine the chemical composition of DPS bio-oil, a GC-MS analysis was conducted on BO3 produced under the optimum conditions (heating rate of 5 °C/min and ZSM-5 addition).

### 3.5.2. GC-MS analysis

In general, the chemical composition of pyrolytic bio-oil is greatly complex and contains a large variety of organic compounds [21]. The main 50 compounds of DPS bio-oil obtained from GC-MS analysis are shown in Table 3. These identified compounds represent around 92% of the bio-oil; they are numbered (from 1 to 50) in ascending order of their retention times. As observed in Table 3, DPS bio-oil is mainly composed of acids such as Oleic acid, Dodecanoic acid, n-Hexadecanoic acid, Acetic acid ... etc. Acetic acid is present with a percentage of about 2%, whereas fatty acids (long chain acids) especially Dodecanoic acid and Oleic acid have the highest percentages respectively of 17.83 and 16.49%. In general, fatty acids are known to be present in animal and vegetable fats and oils [34]. reported from GC-MS analysis of bio-oil produced from swine fatty wastes, the presence of fatty acids such as n-Hexadecanoic acid, Heptadecanoic acid, 9-Octadecanoic acid ... etc. Furthermore [15], reported for bio-oil from DPS fast pyrolysis at 500 °C, the highest proportion of 20.2% for acid compounds. They found also an acetic acid percentage equal to 2%, in which deacetylation of hemicellulose is the responsible reaction for its production. It can be noted that hydrocarbons are the second most constituent compounds of DPS bio-oil, with a total percentage of about 18%. In fact, they are present in different forms: alkanes (Nonadecane, Tetradecane, Dodecane, Decane ... etc.); alkenes (1-Decene, 3-Undecene, 5-Undecene ... etc.); aromatic hydrocarbons (Benzene, Toluene, Butylbenzene, Hexylbenzene ... etc.). The presence of hydrocarbons in such a significant proportion (18%) is an indication of a good bio-fuel. In fact, hydrocarbons are considered as the most attractive family compounds thanks to their high commercial values [75]. In addition, DPS bio-oil is also composed of phenols (Phenol; Phenol,3-methyl ... etc.), furans (Furfural, 2-Furanmethanol; Ethanone,1-(2-furanyl)- ... etc.), N-containing compounds (Hexadecanenitrile ... etc.) and other identified compounds (ketones, aldehydes ... etc.) with low percentages [15]. also reported the presence of these compounds families in DPS bio-oil.

## 4. Conclusions

Date palm stones are precious feedstocks for the bio-oil production via pyrolysis. Micro-GC results revealed that proceeding at a lower heating rate (5 °C/min) achieved a more efficient DPS heat transfer behavior. Thus, the DPS thermal degradation and the release of its pyrolytic gases occurred at lower temperatures compared to that at 10 °C/min. On the other hand, ZSM-5 catalyst affected significantly the DPS pyrolysis process by accelerating the release of all pyrolytic gases (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>). Its addition also improved the syngas quality as it reduced CO<sub>2</sub> and CO gases contents respectively by about 13% and 2% and raised the di-hydrogen production (about 2%). The study of heating rate and ZSM-5 effects on pyrolysis yields and bio-oils properties

**Table 3**  
GC-MS analysis of DPS bio-oil.

NO.	Name of compound	Formula	Area (%)	NO.	Name of compound	Formula	Area (%)
1	Acetic acid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.96	26	5-Undecene, (Z)-	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	0.47
2	Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.41	27	Phenol, 3-methyl-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	1.01
3	Furan, 2,5-dimethyl-	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	0.44	28	Phenol, 4-methyl-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	1.00
4	Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.93	29	Maltol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	1.45
5	Hexane, 2,4-dimethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.41	30	Benzene, pentyl-	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	0.41
6	Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2.17	31	Furan,2-(2-furanylmethyl)-5-methyl-	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0.38
7	2-Furanmethanol	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0.58	32	Dodecane	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	1.32
8	Bicyclo[2.1.1]hexan-2-ol, 2-ethenyl-	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	0.78	33	Benzene, hexyl-	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	0.80
9	Nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0.98	34	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-ethanol, 6,6-dimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	0.58
10	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	0.44	35	Tridecane	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	1.74
11	Ethanone,1-(2-furanyl)-	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0.47	36	Dodecanoic acid, 3-hydroxy-	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	0.83
12	Butyrolactone	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1.36	37	Benzene, heptyl-	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	0.33
13	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1.51	38	Benzene, octyl-	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	0.15
<14	2-Decen-1-ol, (E)-	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	0.93	39	Dodecanenitrile	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N	1.24
15	2-Butanone,1-(acetyloxy)-	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	0.68	40	Tetradecane	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	1.61
16	1-Decene	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	0.44	41	Dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	17.83
17	Benzene,1,2,4-trimethyl-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	0.32	42	1-Hexadecanol,2-methyl-	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O	1.41
18	Decane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	1.22	43	Nonadecane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	2.04
19	Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	1.73	44	Tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	6.06
20	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1.21	45	Hexadecanenitrile	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> N	0.81
21	Benzene, butyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0.35	46	Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.52
22	Benzene,1-methyl-2-propyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0.39	47	n-Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	6.65
23	3-Undecene, (E)-	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	0.74	48	Estra-1,3,5(10)-trien-17 $\alpha$ -ol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O	1.20
24	Ethanone,1-(1-cyclohexen-1-yl)-	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	0.91	49	Oleic Acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	16.49
25	Undecane	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	2.87	50	9-Hexadecenoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	1.12

revealed that DPS catalytic pyrolysis at a heating rate of 5 °C/min allowed a maximum production of bio-oil (43.48%) with a better quality. In fact, the highest HHV of 34.37 MJ/kg and the lowest viscosity of 8.54 mPa s were achieved under these optimal conditions. GC-MS analysis revealed that DPS bio-oil had a complex chemical composition; it is consisted of acids, hydrocarbons, phenols, ketones etc. Moreover, Dodecanoic acid and Oleic acid presented the predominant components in the DPS pyrolytic oil with the respective percentages of 17.83 and 16.49%.

It can be concluded that the low pyrolysis gradient and the use of ZSM-5 catalyst have proven to be advantageous in enhancing the bio-oil quantity and quality. However, further enhancements in the fuel properties of the produced bio-oils are required, making them more efficient and suitable for their application as engine fuels. Thus, our current studies focus on further improvements in the quantity and quality of DPS bio-oil using other available catalysts such as CaCO<sub>3</sub>, CaO, MgO, etc. Future works may also highlight the potential use of the produced biochars in several applications. In fact, they can be used as soil amendments, carbon sequestration agents, for improving the water retention and reducing the greenhouse gas emissions. They can be also utilized to produce the activated carbon and other value-added products.

#### Declaration of competing interest

The authors have no conflicts to declare

#### Acknowledgments

This work was realized in Energetic Systems and Environment Department DSEE of Institute Mines Telecom IMT Atlantique in Nantes, Process Engineering – Environment and Agri-food laboratory GEPEA UMR CNRS 6144 in France. It was realized with close collaboration with the National Engineering School of Gabes ENIG in Tunisia and LAMIH UMR CNRS 8201, Institut National des Sciences Appliquées INSA, École Polytechnique Hauts-de-France, Valenciennes in France. It was funded by the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Tunisia.

#### References

- [1] BP Statistical Review of World Energy, 2022.

- [2] Y. Makkawi, Y. El Sayed, M. Salih, P. Nancarrow, S. Banks, T. Bridgwater, Fast pyrolysis of date palm (*Phoenix dactylifera*) waste in a bubbling fluidized bed reactor, *Renew. Energy* 143 (2019) 719–730.
- [3] Food and Agriculture Organization of the United Nations FAO, 2022.
- [4] Mehrdad Mallaki, Rouhollah Fatehi, Design of a Biomass Power Plant for Burning Date Palm Waste to Cogenerate Electricity and Distilled Water, *Renewable Energy* 63, 2014, pp. 286–291.
- [5] Resource Productivity and Recovery Authority RPRA, 2021.
- [6] K.L. Alharbi, J. Raman, H.J. Shin, Date fruit and seed in nutricosmetics, *Cosmetics* 8 (3) (2021) 59.
- [7] Mohammad Ali Amani, et al., Biodiesel production from Phoenix dactylifera as a new feedstock, *Ind. Crop. Prod.* 43 (2013) 40–43.
- [8] S. Ghnimi, S. Umer, A. Karim, A. Kamal-Eldin, Date fruit (*Phoenix dactylifera* L.): an underutilized food seeking industrial valorization, *NFS J.* 6 (2017) 1–10.
- [9] N.M. Haimour, S. Emeish, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Manag.* 26 (6) (2006) 651–660.
- [10] ONAGRI : Observatoire National de l'Agriculture, Tunisia.
- [11] GIFRUITs, Groupement Interprofessionnel des Fruits, 2022.
- [12] H. Hamza, et al., Date palm genetic resources and utilization, *Date Palm Genet. Resour. Util.* 1 (2015).
- [13] J.S. Hamada, I.B. Hashim, F.A. Sharif, Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods, *Food Chem.* 76 (2) (2002) 135–137.
- [14] I. Abed, M. Paraschiv, K. Loubar, F. Zagrouba, M. Tazerout, Thermogravimetric investigation and thermal conversion kinetics of typical North-Africa and middle-east lignocellulosic wastes, *Bioresources* 7 (1) (2012) 1120–1220.
- [15] G. Bensidhom, A.B.H. Trabelsi, S. Ceylan, Insights into pyrolytic feedstock potential of date palm industry wastes: kinetic study and product characterization, *Fuel* 285 (2021), 119096 (A).
- [16] G. Bensidhom, A.B. Hassen-Trabelsi, K. Alper, M. Sghairoun, K. Zaafouri, I. Trabelsi, Pyrolysis of Date palm waste in a fixed-bed reactor: characterization of pyrolytic products, *Bioresour. Technol.* 247 (2018) 363–369.
- [17] J. Santos, M. Ouadi, H. Jahangiri, A. Hornung, Valorisation of lignocellulosic biomass investigating different pyrolysis temperatures, *J. Energy Inst.* 93 (5) (2020) 1960–1969.
- [18] A.V. Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chem. Eng. J.* 91 (2–3) (2003) 87–102.
- [19] R.A. Nasser, M.Z. Salem, S. Hizirolu, H.A. Al-Mefarrej, A.S. Mohareb, M. Alam, I. M. Aref, Chemical analysis of different parts of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) using ultimate, proximate and thermo-gravimetric techniques for energy production, *Energies* 9 (5) (2016) 374.
- [20] H.H. Sait, A. Hussain, A.A. Salema, F.N. Ani, Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.* 118 (2012) 382–389.
- [21] A.B. Fadhil, M.A. Alhayali, L.I. Saeed, Date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones as a potential new feedstock for liquid bio-fuels production, *Fuel* 210 (2017) 165–176.
- [22] M.U.H. Joardder, M.S. Uddin, M.N. Islam, The utilization of waste date seed as bio-oil and activated carbon by pyrolysis process, *Adv. Mech. Eng.* 4 (2012), 316806.
- [23] X. Lin, Z. Zhang, Z. Zhang, J. Sun, Q. Wang, C.U. Pittman, Catalytic fast pyrolysis of a wood-plastic composite with metal oxides as catalysts, *Waste Manag.* 79 (2018) 38–47.

- [24] J. Lin, S. Cheng, Catalytic pyrolysis of crofton weed: comparison of their pyrolysis product and preliminary economic analysis, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 41 (2) (2022), e13742.
- [25] N. Ozbay, A.S. Yargic, R.Z.Y. Sahin, Tailoring Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the catalytic pyrolysis of tomato waste, *J. Energy Inst.* 91 (3) (2018) 424–433.
- [26] J. Xu, Y. Liao, Y. Lin, X. Ma, Z. Yu, Study on catalytic pyrolysis of eucalyptus to produce aromatic hydrocarbons by Zn-Fe co-modified HZSM-5 catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 139 (2019) 96–103.
- [27] W. Cai, L. Dai, R. Liu, Catalytic fast pyrolysis of rice husk for bio-oil production, *Energy* 154 (2018) 477–487.
- [28] M.M. Rahman, M. Chai, M. Sarker, R. Liu, Catalytic pyrolysis of pinewood over ZSM-5 and CaO for aromatic hydrocarbon: analytical Py-GC/MS study, *J. Energy Inst.* 93 (1) (2020) 425–435.
- [29] K. Wang, R.C. Brown, Catalytic pyrolysis of microalgae for production of aromatics and ammonia, *Green Chem.* 15 (3) (2013) 675–681.
- [30] R.K. Mishra, K. Mohanty, Thermal and catalytic pyrolysis of pine sawdust (*Pinus ponderosa*) and Gulmohar seed (*Delonix regia*) towards production of fuel and chemicals, *Mater. Sci. Energy Technol.* 2 (2) (2019) 139–149.
- [31] N. Abdullah, R.M. Taib, N.S.M. Aziz, M.R. Omar, N.M. Disa, Banana Pseudo-stem Biochar Derived from Slow and Fast Pyrolysis Process, *Heliyon*, 2023, e12940.
- [32] A.M. Pannase, R.K. Singh, B. Ruj, P. Gupta, Decomposition of polyamide via slow pyrolysis: effect of heating rate and operating temperature on product yield and composition, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 151 (2020), 104886.
- [33] E. Apaydin-Varol, B.B. Uzun, E. Önal, A.E. Pütün, Synthetic fuel production from cottonseed: fast pyrolysis and a TGA/FT-IR/MS study, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 105 (2014) 83–90.
- [34] A.B. Hassen-Trabelsi, T. Kraiem, S. Naoui, H. Belayouni, Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: production and characterization of bio-oil and bio-char, *Waste Manag.* 34 (1) (2014) 210–218.
- [35] M. Jeguirim, M.L. Goddard, A. Tamosiunas, E. Berrich-Betouche, A.A. Azzaz, M. Praspaliauskas, S. Jellali, Olive mill wastewater: from a pollutant to green fuels, agricultural water source and bio-fertilizer. *Biofuel production*, *Renew. Energy* 149 (2020) 716–724.
- [36] S. Uçar, S. Karagöz, The slow pyrolysis of pomegranate seeds: the effect of temperature on the product yields and bio-oil properties, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 84 (2) (2009) 151–156.
- [37] D. Vamvuka, S. Sfakiotakis, O. Pantelaki, Evaluation of gaseous and solid products from the pyrolysis of waste biomass blends for energetic and environmental applications, *Fuel* 236 (2019) 574–582.
- [38] S. Wang, Z. Li, W. Yi, P. Fu, A. Zhang, X. Bai, Renewable aromatic hydrocarbons production from catalytic pyrolysis of lignin with Al-SBA-15 and HZSM-5: synergistic effect and coke behaviour, *Renew. Energy* 163 (2021) 1673–1681.
- [39] H. Hammani, F. Laghrib, A. Farahi, S. Lahrich, T. El Ouafy, A. Aboulkas, M.A. El Mhammedi, Preparation of activated carbon from date stones as a catalyst to the reactivity of hydroquinone: application in skin whitening cosmetics samples, *J. Sci.: Adv. Mater. Dev.* 4 (3) (2019) 451–458.
- [40] I.A. Aldobouni, A.B. Fadhil, I.K. Saied, Conversion of de-oiled castor seed cake into bio-oil and carbon adsorbents, *Energy Sources, Part A Recovery, Util. Environ. Eff.* 37 (24) (2015) 2617–2624.
- [41] R.K. Singh, K.P. Shadangi, Liquid fuel from castor seeds by pyrolysis, *Fuel* 90 (7) (2011) 2538–2544.
- [42] S. Munir, S.S. Daood, W. Nimmo, A.M. Cunliffe, B.M. Gibbs, Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres, *Bioresour. Technol.* 100 (3) (2009) 1413–1418.
- [43] M. Yahiaoui, H. Hadoun, I. Toumert, A. Hassani, Determination of kinetic parameters of *Phlomis bovei* de Noé using thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.* 196 (2015) 441–447.
- [44] F.C.R. Lopes, J.C. Pereira, K. Tannous, Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres, *Bioresour. Technol.* 270 (2018) 294–302.
- [45] B.S. Kim, Y.M. Kim, H.W. Lee, J. Jae, D.H. Kim, S.C. Jung, Y.K. Park, Catalytic coprolysis of cellulose and thermoplastics over HZSM-5 and HY, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (3) (2016) 1354–1363.
- [46] X. Li, H. Zhang, J. Li, L. Su, J. Zuo, S. Komarneni, Y. Wang, Improving the aromatic production in catalytic fast pyrolysis of cellulose by co-feeding low-density polyethylene, *Appl. Catal. Gen.* 455 (2013) 114–121.
- [47] Y. El May, M. Jeguirim, S. Dorge, G. Trouvé, R. Said, Thermogravimetric analysis and kinetic study on palm of phoenix *dactylifera* L, in: *The 7th Mediterranean Combustion Symposium, Chia Laguna, Cagliari, Sardinia, Italy, 2011, September*, pp. 1–9.
- [48] M.S. Ahmad, M.A. Mehmood, O.S. Al Aayed, G. Ye, H. Luo, M. Ibrahim, G. Qadir, Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential, *Bioresour. Technol.* 224 (2017) 708–713.
- [49] E. Müsellim, M.H. Tahir, M.S. Ahmad, S. Ceylan, Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis, *Appl. Therm. Eng.* 137 (2018) 54–61.
- [50] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 1126–1140.
- [51] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* 86 (12–13) (2007) 1781–1788.
- [52] P.T. Williams, S. Besler, The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass, *Renew. Energy* 7 (3) (1996) 233–250.
- [53] J.F. González, J.M. Encinar, J.L. Canito, J.J. Rodríguez, Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 58 (2001) 667–683.
- [54] G. Bensidhom, M. Arabiourrutia, A.B.H. Trabelsi, M. Cortazar, S. Ceylan, M. Olazar, Fast pyrolysis of date palm biomass using Py-GCMS, *J. Energy Inst.* 99 (2021) 229–239 (b).
- [55] T. Mani, P. Murugan, J. Abedi, N. Mahinpey, Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics, *Chem. Eng. Res. Des.* 88 (8) (2010) 952–958.
- [56] D. Chen, J. Zhou, Q. Zhang, Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo, *Bioresour. Technol.* 169 (2014) 313–319.
- [57] X. Guo, Y. Xu, X. Yang, F.G. Qin, Effect of heating rate on edible mushroom bran pyrolysis, *Energy Proc.* 61 (2014) 533–537.
- [58] H. Weldekidan, V. Strezov, R. Li, T. Kan, G. Town, R. Kumar, J. He, G. Flamant, Distribution of solar pyrolysis products and product gas composition produced from agricultural residues and animal wastes at different operating parameters, *Renew. Energy* 151 (2020) 1102–1109.
- [59] H. Hiblot, Etude cinétique du reformage thermique des produits issus de la gazéification de la biomasse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, 2010.
- [60] C. Couhert, *Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés: production de gaz de synthèse* (Doctoral dissertation, École Nationale Supérieure des Mines de Paris), 2007.
- [61] A. Deydier, Modélisation d'un réacteur de gazéification à lit fixe, Doctoral dissertation, Pau, 2012.
- [62] T. Imam, S. Capareda, Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 93 (2012) 170–177.
- [63] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, E.V. Antonakou, K.M. Papazisi, A.A. Lappas, C. Athanassiou, Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (4) (2009) 750–762.
- [64] V.R. Wiggers, A. Wisniewski Jr., L.A.S. Madureira, A.C. Barros, H.F. Meier, Biofuels from waste fish oil pyrolysis: continuous production in a pilot plant, *Fuel* 88 (11) (2009) 2135–2141.
- [65] J.A. Onwudili, C. Muhammad, P.T. Williams, Influence of catalyst bed temperature and properties of zeolite catalysts on pyrolysis-catalysis of a simulated mixed plastics sample for the production of upgraded fuels and chemicals, *J. Energy Inst.* 92 (5) (2019) 1337–1347.
- [66] Z. Chang, Y. Qu, Z. Gu, L. Zhou, R. Li, Z. Sun, M. Chu, Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of Huadian oil shale using ZSM-5 zeolites as catalyst, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 159 (2021), 104990.
- [67] M. Bertero, U. Sedran, Immediate catalytic upgrading of soybean shell bio-oil, *Energy* 94 (2016) 171–179.
- [68] J. Liu, X. Li, Q.J. Guo, Study of catalytic pyrolysis of chlorella with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, in: *Advanced Materials Research*, vol. 873, Trans Tech Publications Ltd, 2014, pp. 562–566.
- [69] Y. Zhu, G. Xu, W. Song, Y. Zhao, Z. Miao, R. Yao, J. Gao, Catalytic microwave pyrolysis of orange peel: effects of acid and base catalysts mixture on products distribution, *J. Energy Inst.* 98 (2021) 172–178.
- [70] İ. Demiral, Ş.Ç. Kul, Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: characterization of bio-oil and char, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 107 (2014) 17–24.
- [71] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., P.H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, *Energy Fuel.* 20 (3) (2006) 848–889.
- [72] S.H. Chang, Bio-oil derived from palm empty fruit bunches: fast pyrolysis, liquefaction and future prospects, *Biomass Bioenergy* 119 (2018) 263–276.
- [73] A. Inayat, L. Rocha-Meneses, C. Ghenai, M. Abdallah, A. Shanableh, K. Al-Ali, R. Alsuwaidi, Co-pyrolysis for bio-oil production via fixed bed reactor using date seeds and plastic waste as biomass, *Case Stud. Therm. Eng.* 31 (2022), 101841.
- [74] P.T. Williams, N. Nugranad, Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks, *Energy* 25 (6) (2000) 493–513.
- [75] Carla S. Fermanelli, Liliana B. Pierella, Saux Clara, Comparative study of zeolites matrices in bio-wastes pyrolytic valorization, *Process Saf. Environ. Protect.* 147 (2021) 808–817.

## Further reading

- [1] S. Al Arni, B. Bosio, E. Arato, Syngas from sugarcane pyrolysis: an experimental study for fuel cell applications, *Renew. Energy* 35 (1) (2010) 29–35 (s).
- [2] R. Alkhatib, K. Loubar, S. Awad, E. Mounif, M. Tazerout, Effect of heating power on the scrap tires pyrolysis derived oil, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 116 (2015) 10–17.
- [3] Y. Li, R. Liu, Catalytic pyrolysis of lignin over ZSM-5, alkali, and metal modified ZSM-5 at different temperatures to produce hydrocarbons, *J. Energy Inst.* 101 (2022) 111–121.





## Résumé

Ce rapport d'HDR synthétise des contributions aux problématiques de recherche en « Mécanique des Fluides et Intensification des Transferts Thermiques et Massiques », sur des procédés de production et de gestion de l'énergie. Les machines soumises à des écoulements confinés de type écoulement de Couette-Taylor sans ou avec un écoulement axial (écoulement de Couette-Taylor-Poiseuille) ont été étudiées : i) les régimes d'écoulement ont été déterminés, ii) les interactions fluide-paroi ou fluide-structure ont été illustrées, interprétées et comparées, via des simulations numériques et des validations expérimentales qualitatives (en exploitant des visualisations par Kalliroscope) et quantitatives (en utilisant la PIV et la polarographie), iii) les effets des états de surface des parois (micro-rugueuses et macro-rugueuses) sur les instabilités hydrodynamiques et sur l'intensification des transferts ont été déterminés et comparés. Les machines thermiques de type moteurs à combustion interne, fonctionnant en utilisant des carburants produits en valorisant des déchets, ont été également étudiées. En effet, des travaux de valorisation énergétique de déchets en combustibles en absence et en présence d'additifs spécifiques ont été synthésés et comparés. Des études thermiques et cinétiques ont servi à mieux comprendre les comportements thermiques des déchets, à optimiser les paramètres fonctionnels et à déterminer les paramètres cinétiques des procédés. Les paramètres fonctionnels du procédé tels que la vitesse de chauffe, le débit d'Azote, la nature et la quantité d'additifs spécifiques ont été optimisés. Les caractéristiques des produits (gaz, carburants et chars) ont été déterminées et comparées. En partenariat avec des partenaires nationaux et internationaux, les chars produits (souvent valorisés en charbons actifs) ont servi aux traitements des émissions ou aux traitements de solutions aqueuses ou dans des applications agricoles. Les carburants produits ont servi à étudier les performances énergétiques d'un MCI et de ses émissions gazeuses en les comparant aux carburants commercialisés.

## Abstract

This HDR report synthesizes contributions to research issues in "Fluid Mechanics and Heat and Mass Transfers' Intensification", on energy production and management processes. Machines subjected to confined flows of the Couette-Taylor flow type without or with axial flow (Couette-Taylor-Poiseuille flow) were studied: i) the flow regimes were determined, ii) the fluid-wall or fluid-structure interactions were illustrated, interpreted and compared, via numerical simulations and qualitative (using visualizations by Kalliroscope) and quantitative (using PIV and polarography) experimental validations, iii) the effects of wall surface states (micro-rough and macro-rough) on hydrodynamic instabilities and on transfer intensification were determined and compared. Thermal machines type Internal combustion engine (ICE), operating using fuels produced by recovering wastes, have also been investigated. Indeed, many works on energy recovery of waste into fuels in the absence or in presence of specific additives has been synthesized and compared. Thermal and kinetic studies were used to better understand the thermal behavior of the waste, to optimize the functional parameters and to determine the kinetic processes parameters. The functional parameters of the process such as the heating rate, the nitrogen flow rate, the nature and the quantity of the specific additives have been optimized. The characteristics of the products (gas, fuels and tanks) were determined and compared. In partnership with national and international partners, the chars produced (often recovered into activated carbons) have been used for emissions treatments or for aqueous solutions treatments or in agricultural applications. The fuels produced were used to study the energy performance of an ICE and its gaseous emissions, by comparing them to commercially available fuels.