



HAL
open science

GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE : PURIFICATION DU GAS DE SYNTHESE PAR TRAITEMENT CATALYTIQUE DES GOUDRONS SUR UN LIT DE CHARBON

Mouloud Tizzaoui, Khaled Loubar, Mohand Tazerout, J.F. Largeau,
Abdelkrim Liazid

► **To cite this version:**

Mouloud Tizzaoui, Khaled Loubar, Mohand Tazerout, J.F. Largeau, Abdelkrim Liazid. GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE: PURIFICATION DU GAS DE SYNTHESE PAR TRAITEMENT CATALYTIQUE DES GOUDRONS SUR UN LIT DE CHARBON. XIIème Colloque Interuniversitaire Franco-Québécois, Jun 2015, Québec, Canada. hal-01926998

HAL Id: hal-01926998

<https://hal.science/hal-01926998>

Submitted on 17 Dec 2018

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.

GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE : PURIFICATION DU GAS DE SYNTHÈSE PAR TRAITEMENT CATALYTIQUE DES GOUDRONS SUR UN LIT DE CHARBON

Mouloud **Tizzaoui**^a, Khaled **Loubar**^{a,*}, Mohand **Tazerout**^a, Jean-François **Largeau**^b,
Abdelkrim **Liazid**^c

^a GEPEA UMR 6144, Ecole des Mines de Nantes, Département Systèmes Energétiques & Environnement. 4, rue Alfred Kastler, BP 20722, 44307 NANTES Cedex 3, France

^b Laboratoire Energétique Mécanique et Matériaux – ICAM. 35, avenue du Champ de Manœuvres 44470 CARQUEFOU, France

^c LTE-Laboratory – Ecole Polytechnique d'Oran, BP 1523 El Mnaouer 31000 – Oran, Algérie

RÉSUMÉ

L'un des verrous de développement industriel de la technologie de gazéification de la biomasse est la formation des goudrons, qui sont des composés organiques lourds à l'exclusion des hydrocarbures gazeux (C1-C6) et le benzène. En effet, les goudrons imposent de sérieuses limitations d'utilisation du fait de l'encrassement du procédé, de l'usure des équipements et le coût de la maintenance. La condensation des goudrons à basses températures peut causer l'obstruction ou le blocage des conduites, filtres, unités catalytiques ou moteurs. L'épuration de goudron fait l'objet de nombreuses recherches conduisant à la mise au point de mesures primaires et secondaires pour éliminer ces goudrons afin de garantir ainsi un gaz de synthèse de meilleure qualité pour une éventuelle utilisation en moteur à combustion interne.

Dans la présente étude, l'élimination des goudrons par craquage catalytique sur un lit de charbon (char commercial) est examinée. L'objet principal de ce travail est l'étude paramétrique de l'effet des conditions opératoires (températures, temps de séjour, effet de la vapeur d'eau) sur le craquage catalytique du toluène, choisi comme composé modèle de goudron, à travers des simulations numériques. A cet effet, une étude CFD en 2D a été conduite afin d'investiguer la décomposition du toluène dans des conditions telles que la température; [750 °C – 950 °C], la concentration d'entrée du toluène (12g/N.m³), injection de la vapeur d'eau (5/15/25 Vol%), respectivement introduit dans le mélange du gaz d'alimentation et pour un temps de séjour de (0.3 - 0.6s) .

Les résultats de simulation montrent que l'efficacité du lit de charbon est liée à sa surface spécifique et aux conditions opératoires. Néanmoins, le mécanisme de craquage du toluène est en fonction des sites actifs de la particule du char, c'est-à-dire, une granulométrie de petite taille, donne un haut rapport de conversion de toluène. En outre, l'excès de la concentration en vapeur d'eau, rend le niveau de purification élevé avec une qualité de gaz riche en ratio (H₂/CO).

Mots Clés : Goudron, Char, Porosité, Gaziéification, Catalyseur, CFD

NOMENCLATURE

Symboles :

$C_{Tar,in}$ Concentration de goudron à l'entrée, (g.m⁻³)

$C_{Tar,out}$ Concentration de goudron à la sortie, (g.m⁻³)

E_a Energie d'activation, (kJ/mol)

$K(T)$ Constante cinétique pour la conversion du toluène, s⁻¹

A Facteur Pre-exponentiel dans la loi d'Arrhenius, s⁻¹

P Pression, Pa

Q_v Débit volumique du mélange, (m³.s⁻¹)

Q_m Débit massique du mélange, (kg.s⁻¹)

r Taux de réaction globale

T Température de réaction, (K)

V_R Volume du réacteur, m³

X_n Conversion du toluène, (%)

C_p Chaleur Spécifique, (kJ /kg K)

D_r Diamètre réacteur (m)

d_p Diamètre particule de char (m)

k_s Conductivité thermique du solide (kW / m)

W_{cat} Masse du catalyseur, (kg)

Pr Nombre de Prandtl

R Constante des gaz parfaits, (kJ / K .kmol)

u Vitesse (m/s)

Y_i Fraction massique des espèces

H Hauteur du lit, (m)

C_1 Terme visqueux, (1/m²)

C_2	Terme inertiel
S_p	Surface spécifique par rapport au diamètre particule
Lettres grecques :	
ε_b	Porosité du lit
δ_{ij}	Symbole de Kronecker
ρ	Densité

τ Temps de séjour spatial de gaz

Indices / Exposants :

i, j, k	index des directions
f	fluide
s	solide

1. INTRODUCTION

L'élimination de goudron est l'un des principaux obstacles à la commercialisation de la technologie de gazéification. Les goudrons sont formés par la combustion incomplète du carburant et sont particulièrement fréquents dans les systèmes de gazéification en raison des basses températures et une faible concentration d'oxydants. Le char résiduel qui est produit à partir de gazéification est utilisé comme catalyseur pour le reformage des goudrons. Ce processus est bénéfique pour la destruction de goudron. L'un des principaux défis des méthodes catalytiques de destruction de goudron, c'est que la désactivation du catalyseur est très rapide. Le char, cependant, est produit sur place dans le gazéifieur est donc une option pratique pour la décomposition catalytique du goudron. Les propriétés du char suggèrent que ce sera un bon catalyseur. Ainsi, il s'agit d'un matériau de surface spécifique très élevée, avec des zones de surface allant de $450-687\text{m}^2/\text{g}^{-1}$ [1]. Il est très poreux et peut contenir des micropores et des méso-pores. En outre, le char est un matériau non métallique, respecte l'environnement, contient des métaux et des minéraux qui sont présents dans la matière première (espèces alcalins et alcalino-terreux). Semblable à des catalyseurs classiques, les métaux et les minéraux dans le charbon sont dispersés comme support catalytique [2]. Le Char a été rapporté comme un candidat prometteur pour le reformage des matières goudroneuses en gaz légers et coke [3-4]. Des études ont montré que le biochar à faible coût est un catalyseur potentiel pour l'enlèvement de goudron [5-6]. Cependant, les goudrons sont composés de molécules beaucoup plus complexes, le toluène est un élément majeur de goudrons et est souvent utilisé dans la recherche expérimentale sur la décomposition de goudron [7-8-9]. Par conséquent, ce travail est basé sur l'étude expérimentale réalisée par Fuentes et al. [10]. La démarche de modélisation suivie pour l'investigation numérique de craquage du toluène sur un lit fixe du char est analysée. A cet effet, une étude CFD en 2D sur l'effet de plusieurs conditions est conduite ainsi les résultats obtenus sont validés.

Le Code CFD ANSYS FLUENT® a été utilisé dans cette étude. Il permet à l'utilisateur de définir une zone poreuse dans le domaine de calcul. La zone poreuse crée une résistance à l'écoulement du fluide et génère une chute de pression. Un terme source additionnel permet de tenir compte de l'effet de la zone poreuse. A ce jour, il existe plusieurs descriptions empiriques pour caractériser la forme d'une particule solide poreuse. Généralement, les formes irrégulières du char sont assimilées à des sphères de diamètre équivalent identique. Dans ce cas, une représentation mathématique des particules satisfaisantes définissant certaines propriétés physiques du lit fixe.

2.1. hypothèses

Les hypothèses suivantes sont considérées afin de simuler une conversion uniforme de toluène sous condition de température isotherme:

- Le lit du char peut être considéré comme une couche poreuse continue comprenant des phases gazeuse (les condensables+incondensables) et solide (carbone résiduel solide).
- Les particules de catalyseur sont thermiquement minces, soit les gradients de température intra-particules sont négligeables.
- Le fluide est incompressible; le fluide est en écoulement piston et peut être décrit par la loi des gaz parfaits.
- le fluide est un mélange d'espèces H_2O , O_2 , CO_2 , CO , H_2 , N_2 , hydrocarbures légers et le goudron représenté par C_7H_8 .
- Le transfert de chaleur se limite à l'intérieur du lit peut être modélisé par conductivité thermique effective seulement (considération d'une approche équilibre thermique locale).
- Modèle d'équilibre chimique (Finite Rate/Eddy dissipation);
- Modèle Turbulence (K- ε)
- Plusieurs modifications sont introduites en ce qui concerne la définition des termes sources, conditions aux limites et des formules empiriques pour le calcul de certaines grandeurs physiques.

2. Approche de modélisation

2.2. Mise en équations

Les équations gouvernantes sont l'équation de conservation de la masse et celle de conservation de la quantité de mouvement :

- Continuité

$$\nabla(\varepsilon_b \rho_f u) = 0 \quad (1)$$

- Quantité de mouvement

$$\nabla(\varepsilon_b \rho_f u u) = -\varepsilon_b \nabla p + \varepsilon_b \nabla \bar{\tau} + \varepsilon_b \rho_f g + F \quad (2)$$

- Terme source additionnel au milieu poreux : corrélation donnée par Ergun [11].

$$F = \frac{150(1-\varepsilon_b)^2}{d_p^2 \varepsilon_b^3} \mu u + \frac{1.75(1-\varepsilon_b)}{d_p \varepsilon_b^3} \mu u \quad (3)$$

- Equation d'état des gaz parfaits

$$p = \rho_f R T_f \quad (4)$$

- Conservation des espèces

$$\nabla(\varepsilon_b \rho_f u Y_i) = -\varepsilon_b \nabla J_i + R_i, i \in [1, N_r] \quad (5)$$

- Taux de réaction

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_r} \left[(v_{i,r}'' - v_{i,r}') \langle k_{f,r} \prod_{j=1}^{N_r} [C_{j,r}]^{n'_{j,r} + n''_{j,r}} \rangle \right] \quad (6)$$

- Diffusion des espèces

$$J_i = - \left[\rho_f D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right] \nabla Y_i \quad (7)$$

- Energie du solide

$$\nabla \{ [(1 - \varepsilon_b) k_s \nabla T_s] \} = 0 \quad (8)$$

- Porosité

$$\varepsilon_b = \frac{V_g}{V_r} = 1 - \frac{V_s}{V_r} \quad (9)$$

- Une corrélation a été reportée dans la référence [12] pour estimer la porosité moyenne du lit :

$$\varepsilon_b = 0.375 + 0.34 \left(\frac{d_p}{D_r} \right) \quad (10)$$

- Surface spécifique

$$S_p = \frac{6}{d_p} (1 - \varepsilon_b) \quad (11)$$

En plus des données empiriques sur la décomposition des goudrons issus de la biomasse, sous condition d'écoulement piston. La conversion totale peut être exprimée par une réaction de premier ordre simple, la cinétique chimique générale de réaction utilisée est présentée dans ce qui suit:

- Taux de réaction de premier ordre

$$r = \frac{\delta C_{tar \text{ compound}}}{\delta t} = k(T) \cdot C_{tar \text{ compound}} \quad (12)$$

- Modèle Réaction Globale (Loi Arrhenius)

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (13)$$

- Constante de réaction en fonction de la conversion

$$k(T) = \frac{-\ln(1-X)}{\tau} \quad (14)$$

- Le terme X est la conversion du composé goudron donnée ci-dessous:

$$X = \frac{(C_{tar,inlet} - C_{tar,outlet})}{C_{tar,inlet}} = \left(1 - \frac{C_{tar,outlet}}{C_{tar,inlet}} \right) \quad (15)$$

où, C_{in} (gm^{-3}), C_{out} (gm^{-3}) sont les concentrations à l'entrée et à la sortie du composé modèle de goudron respectivement.

- Le temps spatial de séjours du fluide dans le lit

$$\tau = \frac{w_{cat}}{Q_{m \text{ gas mixture}}} = \frac{V_{bed}}{Q_{v \text{ gas mixture}}} = \frac{H_{bed}}{u_0} \quad (16)$$

Différents réactions en phase homogène et hétérogène peuvent se produire simultanément au cours du craquage des goudrons. Ceci est constaté par plusieurs auteurs [13-14-15]. Un résumé des divers types de réactions possibles pour le cas du toluène choisi sont énumérées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Réactions chimiques de craquage

N° Réaction	Mécanisme
R1	(Vapocraquage) $C_7H_8 + 7 H_2O \rightarrow 7 CO + 11 H_2$
R2	(Gazéification à l'eau) $C<s> + H_2O \rightarrow CO + H_2$
R3	(Hydro-gazéification) $C<s> + H_2 \rightarrow CH_4$
R4	(Boudouard) $C<s> + CO_2 \rightarrow 2CO$
R5	(Craquage thermique -Formation coke) $C_7H_8 \rightarrow 7 C<s> + 4H_2$
R6	(Méthanation) $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 H_2$
R7	(réaction Water -gas shift) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Les paramètres des données cinétiques des réactions (R1 à R7) sont présentés dans le tableau 2. Les paramètres cinétiques considérés pour le gaz de synthèse produit sont validés dans la gamme de températures de 700°C à 1000°C.

Tableau 2 : Paramètres de la cinétique

Données Cinétiques			
N° Réaction	Facteur Pré-exponentiel A (s ⁻¹)	Énergie d'activation E _a (KJ/mol)	Réf
R1	1,80E+05	91	[10]
R2	15170	121,62	[16]
R3	0,004189	19,21	[16]
R4	36,16	77,39	[16]
R5	2,01E+11	281	[17]
R6	0,07301	36,15	[16]
R7	0,02824	32,84	[18]

2.3. Domaine d'étude

La géométrie et les conditions opératoires adoptées dans cette recherche sont basées sur les expériences menées par D Fuentes et al [10]. Les dimensions du réacteur testé sont en mm (figure1). La conversion catalytique de toluène a été étudiée dans un système d'écoulement continu à lit fixe à des températures différentes (de 750 à 950 ° C) et pression atmosphérique. Le domaine de calcul est principalement divisé en deux régions: le fluide passe une zone inerte comme zone de préchauffage suivie d'une zone de craquage d'une hauteur de 100 mm de catalyseur (environ 3,8 g char).

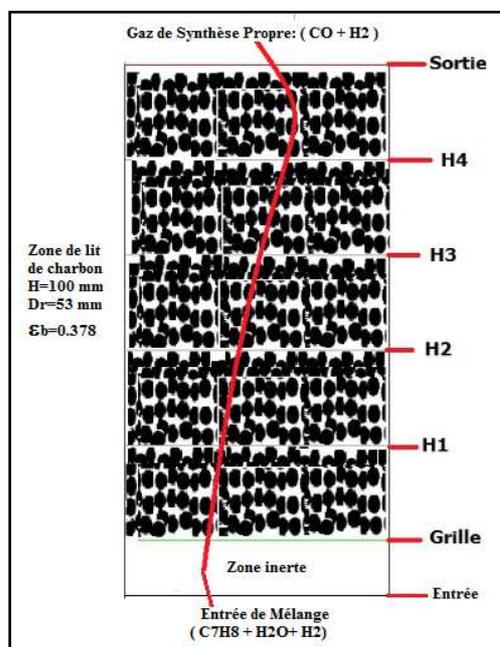


Figure 1 : Domaine d'étude

Les conditions de craquage catalytique implantées sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Conditions testées

Conditions de catalyseur		Conditions du Mélange	
Densité	164 (kg/m ³)	[H ₂]	8Vol.%
Surface spécifique	1839 m ⁻¹	[H ₂ O]	5Vol.% 15Vol.% 25Vol.%
Porosité	$\epsilon_b = 0.387$	[N ₂]	balance
Dimensions du lit	H =100mm D _r =53 mm	[C ₇ H ₈]	12 g/N.m ³
volume de lit	2.2 E-6 m ³	Vitesse	0.33 m/s
Diamètre particule char (dp)	2mm	Températures dans le lit	T = 750° C T = 850° C T = 950° C
Terme Visqueux (C _i)	243119236 (1/m ²)	Temps de séjour	0.3s - 0.6s
Terme Inertiel (C ₂)	9254.13 (1/m)	Pression	1atm

2.4. Méthodes numériques

L'étude du phénomène de craquage des goudrons en utilisant la CFD avec le code Ansys Fluent [19] a été conduite. La résolution numérique du système d'équations précédentes par la méthode de volume fini décrite dans la référence Patankar et Spalding [20]. Les termes convectifs sont discrétisés en utilisant le schéma d'interpolation quadratique en amont (QUICK) qui est le mieux adapté à notre maillage de la grille quadratique. Le couplage vitesse -pression est obtenu par l'algorithme SIMPLEC. Un maillage structuré quadratique s'étend progressivement dans la zone de craquage afin de prendre en compte la conversion de toluène. Le critère de convergence nécessaire pour le calcul résiduel est inférieure à 10⁻⁴ pour toutes les équations à l'exception de l'équation d'énergie, laquelle elle est inférieure à 10⁻⁶.

3. Résultats de simulation

Cette étude est consacrée à la validation numérique de la décomposition du toluène sur un lit de charbon d'une particule sphérique sous une atmosphère de vapeur d'eau. Le diamètre de la particule est de 2 mm. La particule de charbon est représentée par du carbone solide exempt d'humidité et de cendres. La conversion de toluène est établie en utilisant des expressions du taux de réaction globale extraites de la littérature. Le modèle basé sur la CFD a été comparé aux données expérimentales publiées dans la littérature [10].

Nous discutons de l'influence de la température, de la vapeur d'eau, de temps de séjour de gaz et l'effet de la

taille de la particule de charbon sur la conversion de toluène comme mdèle goudron.

3.1. Effet de la Température

La figure 2 présente l'évolution de la conversion du toluène à différentes températures 750°C, 850°C et 950°C respectivement. On constate que la conversion est quasi complète à 950°C du fait que, à cette température, les liaisons covalentes (C-C) et (C-H) sont fragmentées en gaz légers. Par contre à de faibles températures, il reste des gaz piégés dans la structure poreuse du char.

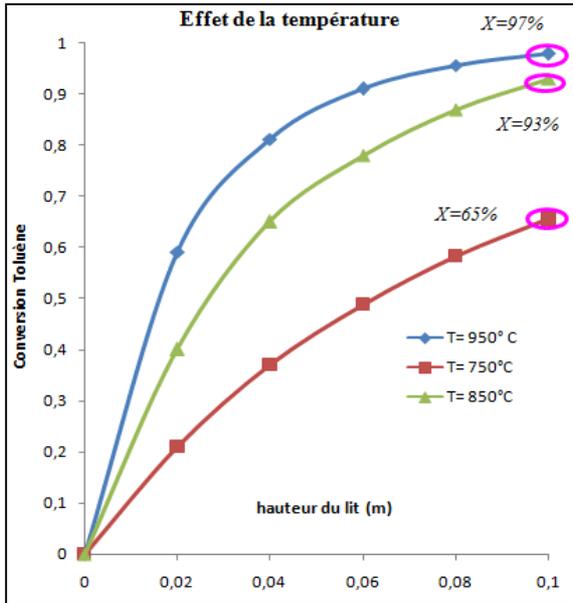


Figure 2 : Influence de la température sur la conversion du toluène, conditions réf [10]

L'évolution des contours de la conversion du toluène décrite par la formule (15) pour le cas de température 850°C est illustrée dans la figure 3. On remarque un développement graduel de l'entrée à la sortie de lit.

En outre, dans l'hypothèse que le régime de l'écoulement est contrôlé par la cinétique seulement.

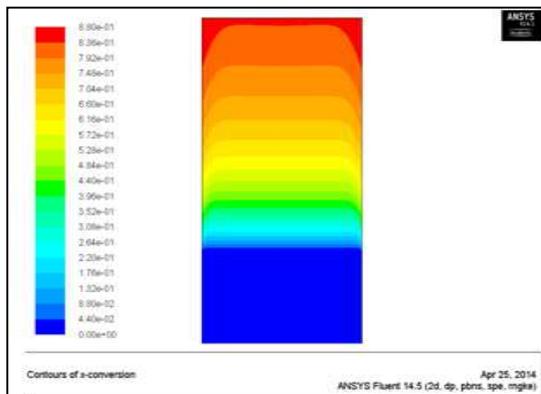


Figure 3 : Contours de la conversion du Toluène

Une bonne concordance a été atteinte à la sortie du lit entre les données prédites numériquement et celles obtenues expérimentalement pour les conditions d'entrée [10]. Le tableau 4 présente une comparaison des résultats obtenus.

Tableau 4 : Comparaison de taux de conversion

Températures	T=750°C		T=850°C		T=950°C	
composition de gaz à l'entrée N ₂ =77%vol; H ₂ =8%vol; H ₂ O=15%vol; C ₇ H ₈ = 12g/N.m ³ ;	Réf [10]	CFD	Réf [10]	CFD	Réf [10]	CFD
Conversion Toluène à la sortie X (%)	67%	65%	95%	93%	99%	97%

3.2. Effet du vapocraquage

La présence de l'atmosphère réactive de vapeur d'eau est importante dans la destruction de goudron. Plusieurs auteurs ont montré que H₂O permet d'accélérer la dégradation ainsi que la production de gaz H₂ et CO comme présenté dans les réactions (R1-R2-R3-R6-R7). Le craquage de composés modèles en présence de vapeur d'eau, agent oxydant le plus fréquemment utilisé pour le craquage des goudrons, conduit majoritairement à la production de H₂ (50-70 %), d'oxydes de carbone (25-45 %) et de CH₄ (< 5 %) [3]. Outre son impact, un taux de vapeur plus élevé se traduit par une augmentation du rapport (H₂/CO) dans le syngas. La figure 4 présente l'effet d'injection de la vapeur d'eau sur la conversion du toluène. On constate par rapport aux travaux antérieurs que le résultat obtenu est remarquable pour le cas de 25% Vol, on atteint un taux de 99%, une dégradation complète du toluène. Par contre, on remarque une dégradation inachevée, seulement 55% pour le cas de 5 % Vol de la vapeur d'eau. Cela, est remarqué expérimentalement par le blocage des pores de char. Le mécanisme de conversion du toluène par rapport à la vapeur d'eau et à une température donnée est expliqué par le phénomène de la déposition du coke (soot). Dans le cas où la déposition du coke est supérieure à sa consommation, il y'aura blocage des micro et miso pores qui contiennent des sites actifs distribués sur la surface de la structure poreuse du char permettant d'adsorber le toluène et de subir simultanément des réactions de polymérisation pour produire de H₂ et CO. Dans le cas contraire, la consommation du coke par la gazéification de char est supérieure à la formation du coke, la surface spécifique de char devient importante et le nombre de sites actifs augmente, les molécules de toluène se décomposent en gaz léger [10]. Néanmoins, l'injection de la vapeur d'eau (R3) avec une quantité de H₂ a un impact d'inhibiteur pour la gazéification de char [21].

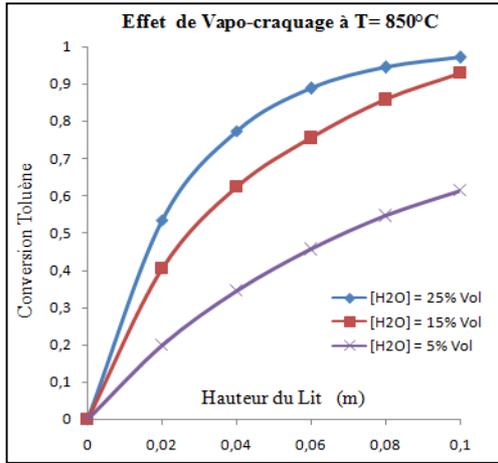


Figure 4 : Effet de la vapeur d'eau sur la conversion du toluène

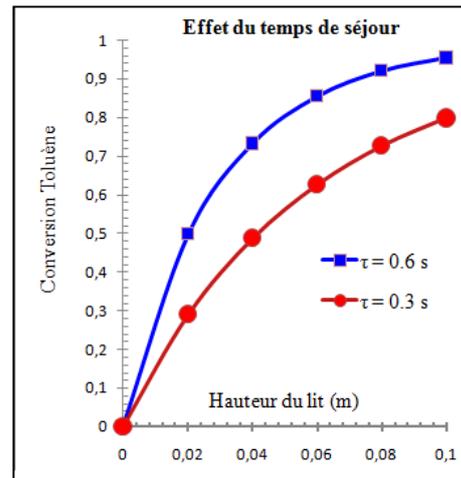


Figure 6 : Effet de temps de séjour sur la conversion de toluène

3.3. Effet du temps de séjour

La figure 6 présente l'influence du temps de résidence spatial de gaz traversant le lit de charbon pour le cas où $T=850^{\circ}\text{C}$. On constate que pour un temps de séjour de 0.6 s, la conversion de toluène s'achève complètement. L'impact de ce temps physique réside dans les transferts diffusionnels qui permettent au toluène d'accéder totalement à la surface réactive de char. Par contre un temps de séjour court et avec une vitesse de fluide importante, la conversion du toluène est limitée par les transferts diffusionnels des molécules à la surface réactive. Donnot et al. [23] ont trouvé que le temps de séjour pour l'élimination efficace de goudron est inversement proportionnelle à la surface réactive de char. Par conséquent, l'énergie d'activation apparente est calculée en fonction de ce temps de séjour et le taux de conversion décrit par les formules (13) et (14). Les constantes cinétiques pour la conversion de toluène pour le catalyseur char peut être calculée par la formule suivante :

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-X)}{\tau}\right) = \ln A - \frac{E_{app}}{RT} \quad (17)$$

Le graphe de $\ln(-\ln((1-x)/\tau))$ vs. $1/T$ est une ligne droite avec une pente égale à $(-E_a/R)$ et une interception égale au facteur A.

4. CONCLUSION

Les Catalyseurs à base de Char de Biomasse peuvent présenter une solution économique pour la décomposition des goudrons. Concernant l'effet de la température, l'ordre de conversion du toluène, pris comme modèle pour l'étude de goudrons, est $X_{950^{\circ}\text{C}} > X_{850^{\circ}\text{C}} > X_{750^{\circ}\text{C}}$.

Par ailleurs, la présence de vapeur d'eau dans le gaz favorise les réactions de vapocraquage des goudrons. Par conséquent, pour le même niveau de température, la conversion peut être améliorée par l'injection de plus de vapeur.

A l'inverse, de faible quantité de vapeur d'eau provoquera la désactivation des sites actifs par dépôt de coke. Cette désactivation catalytique du char se traduit par le blocage des pores et la réduction de la surface active des sites de réaction.

RÉFÉRENCES

- [1] KLINGHOER, N. B., CASTALDI, M. J. and NZIHO, A. "Catalyst Properties and Catalytic Performance of Char from Biomass Gasification," INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 51, pp. 13113–13122, OCT 10 (2012).
- [2] TURN, S., KINOSHITA, C., ISHIMURA, D., and ZHOU, J., "The fate of inorganic constituents of biomass in fluidized bed gasification," FUEL, vol. 77, pp. 135–146, FEB. (1998).
- [3] ABU EL-RUB, Z., BRAMER, E.A., BREM, G., "Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction", Fuel 87 2243–2252, (2008).
- [4] ANIS, S., ZAINAL, Z.A. "Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: a review". Renew Sust Energ Rev;15: 2355–77, (2011)
- [5] EL-RUB, Z.A., Brammer, E., BREM, G., "Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes". Ind Eng Chem Res;43:69-119, (2004).
- [6] AZARGOHAR, R., DALAI, A., "Biochar as a precursor of activated carbon". Appl Biochem Biotechnol; 131:76-273, (2006)
- [7] GRANOVSKII, M., GERSPACHER, R., PUGSLEY, T., and SANCHEZ, F., "An affect of tar model compound toluène treatment with high-temperature flames," FUEL, vol. 92, pp. 369– 372, FEB (2012).
- [8] KONG, M., YANG, Q., FEI, J., and ZHENG, X., "Experimental study of Ni/MgO catalyst in carbon dioxide reforming of toluène, a model compound of tar from biomass gasification," INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, vol. 37, pp. 13355–13364, SEP (2012).
- [9] WANG, L., HISADA, Y., KOIKE, M., Watanabe, D., LI, H., Nakagawa, Y., and Tomishige, K., "Catalyst property of Co-Fe alloy particles in the steam reforming of biomass tar and toluène,"

APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL, vol. 121, pp. 95–104, jun 13 (2012).

- [10] **FUENTES, D., CARNO** et al., “Decomposition Kinetics of model tar compounds over chars with different internal structures to model hot tar removal in biomass gasification”. *Chemical Engineering Journal* 228, 1223-1233 ; (2013).
- [11] **ERGUN, S.**, “Fluid Flow through Packed Columns”. *Chem, Eng. Prog.*, Vol 48(2), 89-94., (1952).
- [12] **ACHENBACH, E.**, “ Heat and Flow Characteristics of Packed Beds. *Experimental Thermal and Fluid Sciences* (1995), Vol 10, pp. 17–27.
- [13] **MARIN, LS.** “Treatment of biomass-derived synthesis gas using commercial steam reforming catalysts and biochar. Ph.D. Thesis. Stillwater, OK: Oklahoma State University; (2012).
- [14] **DEVI, L., PTASINSKI, KJ., Janssen, FJG.**, “Pretreated olive as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar. *Fuel Process Technol*;86:707-30, (2005).
- [15] **SIMELL ,PA., HEPOLA, JO., KRAUSE, AOL.**, “Effects of gasification gas components on tar and ammonia decomposition over hot gas cleanup catalysts”. *Fuel*;76: 1117-27. (1997)
- [16] **WANG, Y., KINOSHITA, CM.**,”Kinetic model of biomass gasification. *Solar Energy*;51(1):19–25, (1993).
- [17] **ANIS, S., ZAINAL, Z.A.**, “Study on Kietic model of microwave thermocatalytic treatement of biomass tar model compound”.*Biosouresource Technology* 151. 183-190; (2014).
- [18] **BABU, BV., SHETH ,PN.**, “Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: effect of char reactivity factor”. *Energy Convers Manage*; 47(15-16):2602–11; (2006).
- [19] **ANSYS-FLUENT 14**; <http://www.ansys.com> (2013),
- [20] **PATANKAR, SV., SPALDING, DB.**, “Heat and Mass Transfer in Boundary Layers”. Intertext London. (1970).
- [21] **BAYARSAIKHAN B., SONOYAMA, N., HOSOKAI, S., SHIMADA, T., HAYASHI, J.I., LI, C.Z., CHIBA, T.**, “Inhibition of steam gasification of char by volatiles in fluidize bed under continuous feeding of a brown coal”, *Fuel* 85, 340–349, (2006).
- [22] **DI BLASI, C.**, “Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars”, *PECS* 35; 121–140, (2009).
- [23] **Donnot, A., Magne, P., Deglise ,X.**, “Kinetic parameters of the cracking reaction of tar from wood pyrolysis; comparison of dolomite with industrial catalysts”. *J Anal Appl Pyrol*; 22:47-59, (1991).