



HAL
open science

Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la purification de syngas : lien entre propriétés physico-chimiques, procédé de fonctionnalisation et efficacité du traitement

Maxime Hervy

► **To cite this version:**

Maxime Hervy. Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la purification de syngas : lien entre propriétés physico-chimiques, procédé de fonctionnalisation et efficacité du traitement. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2016. Français. NNT : 2016EMAC0013 . tel-01503244

HAL Id: tel-01503244

<https://theses.hal.science/tel-01503244>

Submitted on 6 Apr 2017

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

Présentée et soutenue le 22/11/2016 par :

MAXIME HERVY

**Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la
purification du syngas : lien entre propriétés physico-chimiques,
procédé de fonctionnalisation et efficacité du traitement**

JURY

M ^{me} Diane THOMAS	Professeur, Université de Mons	Présidente
M. Patrick GERMAIN	Professeur, INSA de Lyon	Rapporteur
M. Nicolas ROCHE	Professeur, Université Aix Marseille	Rapporteur
M. Alain THOREL	Directeur de Recherche, Mines ParisTech	Examineur
M. Ange NZIHOU	Professeur, Mines Albi	Directeur
M ^{me} Laurence LE COQ	Professeur, Mines Nantes	Co-Directrice
M ^{me} Elsa WEISS-HORTALA	Enseignant-Chercheur, Mines Albi	Membre Invité
M ^{me} Audrey VILLOT	Enseignant-Chercheur, Mines Nantes	Membre Invité
M ^{me} Claire GERENTE	Enseignant-Chercheur, Mines Nantes	Membre Invité
M. Doan PHAM MINH	Enseignant-Chercheur, Mines Albi	Membre Invité

École doctorale et spécialité :

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de Recherche :

RAPSODEE (UMR CNRS 5302) & GEPEA (UMR CNRS 6144)

Directeurs de Thèse :

Pr. Ange NZIHOU & Pr. Laurence LE COQ

Rapporteurs :

MM. Patrick GERMAIN & Nicolas ROCHE

Avant-Propos

Ce travail a été réalisé au sein d'un projet Carnot Mines « Charpurgas » composé d'un consortium de trois Unités Mixtes de Recherche CNRS : le Centre RAPSODEE UMR CNRS 5302 de Mines Albi, le laboratoire GEPEA UMR CNRS 6144 de Mines Nantes, et le Centre des Matériaux UMR CNRS 7633 de Mines ParisTech. La première moitié de la thèse s'est déroulée à Mines Nantes et la seconde à Mines Albi. A ce titre, de très nombreuses personnes ont contribué à ces travaux.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse, Monsieur Ange Nzihou et Madame Laurence Le Coq, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire, pour la confiance qu'ils m'ont accordée et la grande qualité de leur encadrement scientifique et humain. Je remercie également mes encadrants, Mesdames Elsa Weiss-Hortala, Claire Gérente et Audrey Villot ainsi que Monsieur Doan Pham Minh, pour avoir su avec patience et passion, m'aider à orienter ces travaux. Leur disponibilité, leur rigueur scientifique mais aussi leurs grandes qualités humaines ont permis à l'étudiant que j'étais d'avoir pu mener à bien ces travaux de recherche. Les collaborations tout au long de la thèse avec le Centre des Matériaux se sont avérées fructueuses et enrichissantes grâce au travail consciencieux et la forte implication de Monsieur Alain Thorel, Monsieur Anthony Chesnaud et Madame Sarah Berhanu. Que toutes ces personnes soient ici assurées de ma profonde reconnaissance.

J'adresse aussi ma plus vive gratitude aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer mes travaux de thèse. Les commentaires et questions des rapporteurs Monsieur Patrick Germain (Professeur, INSA Lyon) et Monsieur Nicolas Roche (Professeur, Université d'Aix-Marseille) ont su améliorer le contenu de la thèse et enrichir les perspectives à donner à cette étude. Je remercie également Madame Diane Thomas (Professeur, Université de Mons) pour avoir accepté de présider le jury et pour les discussions enrichissantes nées au cours de la soutenance.

J'adresse également mes sincères remerciements aux équipes d'ingénieurs, de techniciens et de secrétaires de Mines Albi et Mines Nantes. Leurs compétences, leur disponibilité mais surtout leur bonne humeur ont largement contribué à faire de cette thèse une expérience des plus agréables. Je remercie donc Eric, Yvan, Jérôme, Patrick, Katell, François-Xavier, Dominique et Marie-Claude de Mines Nantes, ainsi que Mickaël, Pierre, Denis, Jean-Marie, Nathalie, Céline, Sylvie, Laurene, Séverine, Christine, Chrystel, Anne-Marie, Abigaïl et Valérie de Mines Albi.

Je tiens également à adresser mes remerciements aux nombreux doctorants, post-doctorants et stagiaires avec qui nous avons partagé de nombreuses discussions et de chaleureux moments. Je remercie Djihad, Thibault, Ayoub, Charlène, Mouna, Rachid, Kévin, Clément, Luisa, Frédéric, Jenny et Mohamad de Mines Nantes, ainsi que Hadi, Marion, Bruna, Marwa, Augustina, Marta, Pierre-Marie, Briec, Jun, Rababe, Razac, Lina, Fenglin, Elias, Rajesh, Maxime, Ludovic et Mamadou de Mines Albi. Qu'ils soient tous remerciés pour leur bonne humeur et assurés de ma profonde sympathie.

Enfin, j'adresse un grand merci à toute ma famille, notamment mes parents et ma compagne, pour leur infaillible soutien.

Table des matières

Avant-Propos.....	i
Table des matières	iii
Table des Figures.....	viii
Liste des Tableaux	xiii
Liste des Abréviations	xvii
Introduction Générale	1
I. Contexte énergétique et environnemental.....	1
II. Energies alternatives	3
III. Contexte et objectifs de la thèse.....	7
Chapitre 1 : Etude Bibliographique	11
Introduction.....	12
1.1 Les Chars	12
1.1.1 Définition	12
1.1.2 Propriétés physico-chimiques des chars	14
1.1.3 Influence des conditions de pyrolyse sur les propriétés des chars	24
1.1.4 Modification des chars.....	27
1.1.5 Valorisation des chars.....	29
1.1.6 Conclusion partielle.....	30
1.2 Syngas.....	30
1.2.1 Composition du syngas.....	31
1.2.2 Les polluants du syngas.....	31
1.3 Elimination d'H₂S.....	34
1.3.1 H ₂ S : sources et problématiques.....	34
1.3.2 Les procédés d'élimination de l'H ₂ S	34
1.3.3 Adsorption d'H ₂ S sur des matériaux carbonés	40
1.3.4 Positionnement de la thèse.....	52
1.4 Elimination des goudrons.....	54
1.4.1 Définition et classification	54
1.4.2 Les procédés d'élimination des goudrons	57
1.4.3 Mise en œuvre des chars pour l'élimination des goudrons.....	62
1.4.4 Elimination de l'éthylbenzène.....	70
1.4.5 Positionnement de la thèse.....	72

1.5 Stratégie épuratoire et objectifs de l'étude.....	72
1.6 Conclusion et résumé des objectifs de la thèse	74
Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes	77
Introduction.....	78
2.1 Production et modification des chars.....	78
2.1.1 Biomasses entrantes	78
2.1.2 Pyrolyse.....	79
2.1.3 Activation physique à la vapeur d'eau.....	81
2.1.4 Oxygénation des chars.....	82
2.1.5 Conclusion sur l'élaboration des matériaux	83
2.2 Pilotes d'épuration du syngas.....	84
2.2.1 Pilote d'élimination d'H ₂ S	84
2.2.2 Pilotes de craquage des goudrons	89
2.3 Caractérisation des chars	97
2.3.1 Analyse élémentaire et analyse immédiate.....	98
2.3.2 Espèces minérales	98
2.3.3 Groupes Oxygénés	100
2.3.4 Structure carbonée	101
2.3.5 Propriétés texturales.....	107
2.3.6 Autres analyses.....	110
Conclusion	112
Chapitre 3 : Caractérisation des matériaux.....	113
Introduction.....	114
3.1 Rendements des procédés de production des chars	114
3.1.1 Pyrolyse.....	114
3.1.2 Oxygénation	115
3.1.3 Activation	116
3.2 Analyses élémentaires	117
3.2.1 Matières premières.....	117
3.2.2 Chars bruts et modifiés	118
3.3 Espèces minérales	123
3.3.1 Composition des cendres.....	124
3.3.2 Morphologie des particules et caractéristiques des espèces minérales.....	130

3.4 Structure carbonée.....	138
3.4.1 Micro et nanostructure carbonée	138
3.4.2 Structure carbonée à l'échelle globale	141
3.5 Propriétés texturales.....	147
3.5.1 Topologie et macrostructure des chars	147
3.5.2 Mesures de porosité	151
3.6 Groupes oxygénés	157
3.6.1 Chars à base de BPU	158
3.6.3 Chars à base de BF/DA	158
Conclusion	160
Chapitre 4 : Elimination d'H₂S.....	163
Introduction.....	164
4.1 Screening des différents matériaux	165
4.2 Influence de la composition de la matrice gazeuse.....	168
4.2.1 Efficacité épuratoire de ac.BPU en présence de différentes matrices gazeuses	169
4.2.2 Efficacité épuratoire de ac.BF/DA en présence de différentes matrices gazeuses	170
4.3 Mécanismes réactionnels	170
4.3.1 Evolution du pH.....	171
4.3.2 Propriétés texturales.....	172
4.3.3 Identification des espèces adsorbées par Analyses Thermo-Gravimétriques couplées au Spectromètre de Masse (ATG-MS)	175
4.3.4 Identification des phases minérales par spectroscopie Raman.....	180
4.3.5 Identification des phases minérales par DRX	184
4.4 Influence des propriétés physico-chimiques	185
4.5 Influence du temps de passage	189
4.6 Tests de régénération.....	191
4.7 Influence du taux d'humidité	192
4.7.1 Humidité des chars activés	193
4.7.2 Adsorption en matrice N ₂ /H ₂ S.....	193
4.7.3 Adsorption en matrice Air/H ₂ S	194
4.8 Schéma réactionnel.....	196
Conclusion	198
Chapitre 5 : Elimination des goudrons.....	201

Introduction	202
5.1 Craquage de l'éthylbenzène (EB)	203
5.1.1 Craquage catalytique.....	203
5.1.2 Schéma réactionnel.....	208
5.1.3 Phénomènes de désactivation	210
5.1.4 Influence des propriétés physico-chimiques des chars.....	213
5.2 Craquage du benzène	216
5.2.1 Craquage thermique	216
5.2.2 Craquage catalytique.....	216
5.2.3 Phénomènes de désactivation	221
5.2.4 Influence des propriétés physico-chimiques.....	225
5.2.5 Comparaison avec la littérature.....	226
Conclusion	226
Conclusions et Perspectives	229
1. Conclusions	229
▪ Production des matériaux	230
▪ Caractérisation des chars.....	230
▪ Elimination d'H ₂ S.....	232
▪ Craquage des goudrons.....	234
2. Perspectives	237
▪ Elimination d'H ₂ S.....	237
▪ Craquage des goudrons.....	238
▪ Epuration du syngas réel.....	238
▪ Production des chars	239
▪ Etude technico-économique.....	241
Bibliographie	243
Annexes	265
Annexe 1.1 : Transfert de matière dans les milieux poreux	266
A1.1 Diffusion.....	266
A1.2 Mécanismes de transfert de matière dans un adsorbant poreux.....	267
Annexe 2.1 : Caractérisation des chars – partie théorique	272
A2.1 Interactions rayonnement-matière	272
A2.2 Principes théoriques.....	273
Annexe 3.1 : Production des gaz au cours de l'activation	278

Annexe 3.2 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K	279
Annexe 4.1 Courbes de percées obtenues lors des essais N ₂ /H ₂ S	280
Annexe 4.2 Coefficients de transfert de matière externe et couches limites diffusionnelles	281
Annexe 5.1 Craquage thermique de l'éthylbenzène	283

Table des Figures

Figure 1.1 : Schéma du procédé de pyrogazéification de la biomasse.....	13
Figure 1.2 : Trois types de défauts dans les feuillets de graphène: (a) mono-lacune, (b) bi-lacunes, (c) défaut de Stone-Wales. (D'après <i>Serrano et al.</i> , [40]).	15
Figure 1.3 : Schéma de structure carbonée turbostratique et graphitique.....	15
Figure 1.4 : Déconvolution d'un spectre Raman (A) en 4 bandes (d'après <i>Vautard et al.</i> , [48]) et (B) en dix bandes (d'après <i>Li et al.</i> , [49]).....	15
Figure 1.5 : Diffractogramme de chars issus de pyrolyse de de balles de riz [35].....	17
Figure 1.6 : Vue de coupe d'une particule poreuse présentant différent types de pores : fermé (F), rugosité (R), borgne (B) Traversant (T), Interconnecté (I). D'après [71].....	18
Figure 1.7 : Evolution de la structure du char avec la température de pyrolyse [108].	25
Figure 1.8 : Diagramme de prédominance des espèces H_2S , HS^- et S^{2-} en fonction du pH du milieu aqueux à 25 °C [195].	44
Figure 1.9 : Composition moyenne des goudrons de biomasse [231,232].	55
Figure 1.10 : Production de goudron en fonction de la température de traitement [152].	56
Figure 1.11 : Schémas simplifiés des technologies de gazéificateurs (ici, l'air est utilisé comme agent gazéifiant).....	56
Figure 1.12 : Etapes de transport et de réaction de la catalyse hétérogène [259].	62
Figure 1.13 : Composition des produits de reformage à la vapeur de l'EB entre 620 et 790 °C [314].	70
Figure 1.14 : Schéma de la stratégie épuratoire du syngas envisagée dans cette étude.	73
Figure 2.1 : Photographies des biomasses entrantes.	78
Figure 2.2 : Schéma du réacteur à vis semi-continu utilisé pour les pyrolyses.	79
Figure 2.3 : Schéma de l'installation d'activation.	81
Figure 2.4 : Schéma de l'installation utilisée pour l'oxygénation des chars de pyrolyse.	83
Figure 2.5 : Schéma du pilote utilisé pour les tests d'élimination d' H_2S	85
Figure 2.6 : Evolution de la concentration en H_2S durant (A) deux essais blancs et (B) un essai d'adsorption (les concentrations de percée de 100 et 200 ppmv sont représentées).	88
Figure 2.7 : Schéma du pilote développé à Mines Nantes pour les tests de craquage de l'éthylbenzène.	89
Figure 2.8 : Photographies d'éléments du pilote utilisé pour les tests de craquage de l'éthylbenzène. (A) réacteur, (B) système de fermeture et d'étanchéité, (C) platine de mélange, (D) four électrique.	90
Figure 2.9 : Photographies d'éléments du pilote utilisé pour le craquage du benzène. (A) vue générale, (B) réacteur en quartz, (c) pompe pousse-seringue, (D) débitmètre massique.	91

Figure 2.10 : Schéma du pilote développé à Mines Albi pour réaliser les tests de craquage du benzène.....	92
Figure 2.11 : Techniques de caractérisation mises en place dans le cadre de cette étude.....	97
Figure 2.12 : Exemple de déconvolution en 10 bandes du spectre Raman.....	103
Figure 2.13 : Déconvolution du pic (002) et de la bande γ du diffractogramme pour la caractérisation des structures carbonées.....	106
Figure 3.1 : Photographies des filtres en entrée de la μ -GC (A) vierge, (B) après pyrolyse, (C) après activation.....	116
Figure 3.2 : Evolution des ratios molaires H/C et O/C des chars en fonction des modifications apportées (oxygénation à 280 °C dans une matrice N ₂ /O ₂ (92/8 %vol), et activation à 850 °C dans une matrice N ₂ /H ₂ O (85/15 %vol).....	120
Figure 3.3 : Evolution du pH _{pzc} en fonction de la concentration massique en hydrogène pour les chars à base de BPU.....	123
Figure 3.4 : Calculs d'équilibres thermodynamiques : composition des cendres de BPU en fonction de la température de pyrolyse sous azote.....	126
Figure 3.5 : Calculs d'équilibres thermodynamiques : volatilisation des principales espèces minérales de BPU en fonction de la température de pyrolyse sous azote.....	127
Figure 3.6 : Calculs d'équilibres thermodynamiques pour le mélange BF/DA en fonction de la température de pyrolyse sous azote.....	128
Figure 3.7 : Calculs d'équilibres thermodynamiques : volatilisation des principales espèces minérales de BF/DA en fonction de la température de pyrolyse sous azote.....	128
Figure 3.8 : Images MEB en mode électrons secondaires des matériaux à base de BPU : (A) BPU, (B) c.BPU400, (C) c.BPU et (D) ac.BPU.....	130
Figure 3.9 : Images en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) de c.BPU et ac.BPU. ...	131
Figure 3.10 : Images MEB en mode électrons secondaires de la surface de c.BF/DA et ac.BF/DA.	131
Figure 3.11 : Images MEB en mode électrons secondaires des particules cristallisées à la surface des chars c.BF/DA et ac.BF/DA.....	132
Figure 3.12 : Caractérisation MET et MET-EDX de c.BF/DA. (En haut à droite : image en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF). En bas à droite : cliché de diffraction électronique en mode sélection d'aire).....	133
Figure 3.13 : Diffractogrammes des chars c.BF/DA et ac.BF/DA. (θ correspond aux principaux pics de l'hydroxyapatite).....	134
Figure 3.14 : (A) Spectre Raman obtenu en profondeur du char c.BF/DA ; (B) distribution des spectres sur la profondeur ; (C) distribution des spectres à la surface du char.....	135
Figure 3.15 : (A) Spectre Raman obtenu en profondeur du char activé ac.BF/DA ; (B) distribution des spectres sur la profondeur ; (C) distribution des spectres à la surface du char.....	136
Figure 3.16 : Comparaison des spectres Raman normalisés de c.BF/DA et d'une apatite.....	136
Figure 3.17 : Spectres IRTF en transmission de c.BF/DA, ac.BF/DA et d'une hydroxyapatite. ...	137

Figure 3.18 : Cartographie MEB-EDX d'une particule de c.BPU/BF/DA.	137
Figure 3.19 : Images MET des matériaux suivants : A) BPU ; B) c.BPU400 ; C) c.BPU et D) ac.BPU. Les inserts en haut à droite montrent les acquisitions en transformation de Fourier rapide (FFT) ou en diffraction électronique en mode sélection d'aire (SAED), et en bas à droite les détails de la nanostructure.	139
Figure 3.20 : Images METHR de c.BPU400 (A et B) ; c.BPU (C et D) et ac.BPU (E et F).	140
Figure 3.21 : Distribution du nombre de couches composant les empilements de feuillets de graphène parallèles pour les chars c.BPU et ac.BPU.	141
Figure 3.22 : Diffractogrammes des chars c.BPU400, c.BPU et ac.BPU.	142
Figure 3.23 : Spectres Raman normalisés de (A) c.BPU400, c.BPU et c.BPU850 ; (B) c.BPU, ox.c.BPU et ac.BPU.	144
Figure 3.24 : Images MEB en mode électrons secondaires des matériaux à base de BPU.	148
Figure 3.25 : Sections transversales 2D XY et volumes 3D reconstruits à partir des scans de microtomographie aux rayons X. La phase solide est représentée en gris et les pores en couleurs. Les pores interconnectés sont de couleur identique.	149
Figure 3.26 : Histogramme des diamètres de Feret dans les directions X et Y illustrant la distribution de la taille des pores de c.BPU.	151
Figure 3.27 : Porosité des chars calculée à partir des densités apparentes et vraies.	153
Figure 3.28 : Distribution de la taille des pores mesurée par porosimétrie au mercure pour (A) matériaux à base de BPU et (B) chars à base de BF/DA.	155
Figure 3.29 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K de ac.BPU (A), et ac.BF/DA (B).	157
Figure 3.30 : Quantité totale et composition des groupes oxygénés déterminées par Désorption Programmée en Température couplée à une analyse de gaz par μ -GC.	159
Figure 4.1 : Capacités d'épuration ($\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{sec}}$) des chars de pyrolyse et des chars oxygénés (matrice gazeuse : N_2 : 99,98 %, H_2S : 200 ppm ; $T=21-23$ °C, $\tau=1,2$ s).	166
Figure 4.2 : Capacités d'épuration ($\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{sec}}$) des chars activés (matrice gazeuse : N_2 : 99,98 %, H_2S : 200 ppm ; $T=21-23$ °C, $\tau=1,2$ s).	166
Figure 4.3 : Quantité cumulée d' H_2S éliminée par ac.BPU lors des essais d'adsorption d' H_2S dans différentes matrices gazeuses (H_2S : 200 ppm ; $T=21-23$ °C, $\tau=1,2$ s).	169
Figure 4.4 : Quantité cumulée d' H_2S éliminée par ac.BF/DA lors des essais d'adsorption d' H_2S dans différentes matrices gazeuses (H_2S : 200 ppm ; $T=21-23$ °C, $\tau=1,2$ s).	170
Figure 4.5 : Evolution du pH au cours de l'élimination d' H_2S dans différentes matrices gazeuses pour (A) ac.BPU, et (B) ac.BF/DA.	171
Figure 4.6 : Distribution de la taille des pores des chars activés ac.BPU (A) et ac.BF/DA (B) avant et après élimination d' H_2S dans différentes matrices gazeuses.	174
Figure 4.7 : Analyses ATG-MS de ac.BPU avant et après élimination d' H_2S dans différentes matrices gazeuses.	176

Figure 4.8 : Analyses ATG-MS de ac.BF/DA avant et après élimination d'H ₂ S dans différentes matrices gazeuses.	178
Figure 4.9 : Comparaison des analyses ATG-MS de ac.BF/DA après élimination d'H ₂ S dans une matrice syngas réalisées (A) après deux semaines de stockage, et (B) directement après la fin du test d'épuration.	180
Figure 4.10 : Spectres Raman normalisés des chars ac.BF/DA après élimination d'H ₂ S dans différentes matrices gazeuses ainsi que les spectres de référence d'une hydroxyapatite (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂) et de l'anhydrite (CaSO ₄).	181
Figure 4.11 : Vues 3D des intensités des pics à 420, 620 et 1010 cm ⁻¹ à la surface de ac.BF/DA_N ₂ /H ₂ S.	182
Figure 4.12 : Vues 3D des pics caractéristiques de l'hydroxyapatite (960 cm ⁻¹) et de l'anhydrite (1010 cm ⁻¹) à la surface de ac.BF/DA_N ₂ /H ₂ S.	182
Figure 4.13 : Spectres Raman normalisés des chars ac.BPU après élimination d'H ₂ S dans différentes matrices gazeuses ainsi que les spectres de référence de la Bornite et de l'Erdite.	183
Figure 4.14 : Vues 3D des intensités des pics Raman à 240, 420 et 610 cm ⁻¹ à la surface de ac.BPU_N ₂ /H ₂ S.	184
Figure 4.15 : Fonctions de distribution de paires appliquées aux diffractogrammes avant et après élimination d'H ₂ S dans l'azote de : (A) ac.BF/DA, et (B) ac.BPU.	185
Figure 4.16 : Comparatif des principales propriétés normalisées des chars BPU et BF/DA avant et après activation.	187
Figure 4.17 : Influence du temps de passage sur la quantité cumulée d'H ₂ S éliminée par (A) ac.BPU, et (B) ac.BF/DA (matrice : N ₂ : 99,98 %, H ₂ S : 200 ppm ; T=21-23 °C).	190
Figure 4.18 : Relation entre le temps de passage du gaz au sein du lit d'épuration (τ) et la capacité d'épuration de (A) ac.BPU, et (B) ac.BF/DA.	190
Figure 4.19 : Efficacité des régénérations du char ac.BPU en termes de capacité d'épuration.	192
Figure 4.20 : Quantité cumulée d'H ₂ S éliminée au cours du temps par ac.BF/DA brut et après une régénération thermique à 750 °C.	192
Figure 4.21 : Schéma réactionnel proposé pour l'élimination d'H ₂ S sur les chars activés en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et des conditions opératoires.	197
Figure 4.22 : Représentation schématique d'un char idéal pour l'élimination d'H ₂ S.	199
Figure 5.1 : Evolution du taux de conversion de l'éthylbenzène en fonction du temps pour les différents matériaux à 400 °C en matrice gazeuse de type syngas (H ₂ : 30 %, CO : 40 %, CO ₂ : 15 %, N ₂ : 15 %, EB : 40 g/Nm ³).	204
Figure 5.2 : Taux de conversion moyens obtenus lors des essais de craquage de l'EB à 400 °C après 80 min (matrice gazeuse : H ₂ : 30%, CO : 40%, CO ₂ : 15%, N ₂ : 15%, EB : 40 g/Nm ³).	205
Figure 5.3 : Sélectivité molaires des produits de craquage obtenues lors des essais de craquage de l'EB à 400 °C après 80 min (matrice gazeuse : H ₂ : 30%, CO : 40%, CO ₂ : 15%, N ₂ : 15%, EB : 40 g/Nm ³).	205

Figure 5.4 : Evolution du taux de conversion de l'éthylbenzène en fonction du temps pour les différents matériaux à 650 °C (matrice gazeuse : N ₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm ³).	206
Figure 5.5 : Taux de conversion moyen obtenus lors des essais de craquage de l'EB à 650 °C après 85 min (matrice gazeuse : N ₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm ³).	207
Figure 5.6 : Sélectivités molaires des produits de craquage obtenues lors des essais de craquage de l'EB à 650 °C après 85 min (matrice gazeuse : N ₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm ³).	208
Figure 5.7 : Schéma réactionnel de décomposition catalytique de l'éthylbenzène.	209
Figure 5.8 : Distribution de la taille des pores de ac.BPU avant et après tests de craquage de l'éthylbenzène à 650 °C (matrice gazeuse : N ₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm ³).	211
Figure 5.9 : Images MEB des chars activés ac.BPU et ac.BF/DA avant et après les tests de craquage de l'éthylbenzène à 650 °C (matrice gazeuse : N ₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm ³).	211
Figure 5.10 : Spectres infrarouges en transmission des chars avant et après craquage de l'éthylbenzène à 650 °C (matrice gazeuse : N ₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm ³) : (A) ac.BPU, et (B) ac.BF/DA (θ représente les pics de l'hydroxyapatite).	213
Figure 5.11 : Comparaison des principales propriétés normalisées des chars les plus efficaces pour le craquage de l'éthylbenzène à 650 °C.	214
Figure 5.12 : Evolution du taux de conversion de benzène en fonction du temps pour les différents matériaux à 850 °C en matrice syngas (H ₂ : 30%, CO : 40%, CO ₂ : 15%, CH ₄ : 10%, N ₂ : 5%, B : 35 g/Nm ³).	217
Figure 5.13 : Taux de conversion moyen obtenus lors des essais de craquage du benzène à 850 °C après 60 min en matrice syngas (H ₂ : 30%, CO : 40%, CO ₂ : 15%, CH ₄ : 10%, N ₂ : 5%, B : 35 g/Nm ³).	217
Figure 5.14 : Sélectivités molaires moyennes obtenues lors des essais de craquage du benzène à 850 °C après 60 min en matrice syngas (H ₂ : 30%, CO : 40%, CO ₂ : 15%, CH ₄ : 10%, N ₂ : 5%, B : 35 g/Nm ³).	218
Figure 5.15 : Evolution du taux de conversion de benzène en fonction du temps pour les différents chars à 950 °C en matrice syngas (H ₂ : 30%, CO : 40%, CO ₂ : 15%, CH ₄ : 10%, N ₂ : 5%, B : 35 g/Nm ³).	219
Figure 5.16 : Taux de conversion moyens obtenus lors des essais de craquage du benzène à 950 °C après 200 min en matrice syngas (H ₂ : 30%, CO : 40%, CO ₂ : 15%, CH ₄ : 10%, N ₂ : 5%, B : 35 g/Nm ³).	220
Figure 5.17 : Sélectivités molaires obtenues lors des essais de craquage du benzène à 950 °C après 200 min en matrice syngas (H ₂ : 30%, CO : 40%, CO ₂ : 15%, CH ₄ : 10%, N ₂ : 5%, B : 35 g/Nm ³).	221
Figure 5.18 : Photographies MEB en mode électrons secondaires du char ac.BF/DA avant (de A à D) et après tests de craquage du benzène à 950 °C en matrice de type syngas (de E à H).	224
Figure 5.19 : Photographie MEB du char c.BF/DA après craquage du benzène à 950 °C en matrice de type syngas.	224

Figure C.1 : Comparaison des principales propriétés normalisées des chars les plus efficaces pour le craquage des goudrons.....	235
Figure C.2 : Intégration des chars dans la stratégie épuratoire du syngas sélectionnée dans cette thèse, et propriétés physico-chimiques essentielles à l'efficacité épuratoire des chars.	239
Figure A.1 : Schéma de la diffusion moléculaire.	268
Figure A.2 : Schéma de la diffusion de Knudsen.	268
Figure A.3 : Schéma de la diffusion de surface.	269
Figure A.4 : Schéma simplifié des interactions rayonnement-matière.	273
Figure A.5 : Schéma illustrant le phénomène de fluorescence de rayons X.	274
Figure A.6 : Représentation du phénomène de diffraction des rayons X.....	275
Figure A.7 : Diagramme illustrant les transferts d'énergie s'opérant lors des interactions Raman..	276
Figure A.8 : Production des gaz lors de l'activation de ac.BF/DA et ac.BPU.....	278
Figure A.9 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77 K de : (A) ox.c.BPU; (B) c.BF/DA ; et (C) ox.c.BF/DA.	279
Figure A.10 : Courbes de percées d'H ₂ S obtenue en matrice azote/H ₂ S avec les chars activés ac.BPU et ac.BF/DA (matrice gazeuse : N ₂ : 99,98 %, H ₂ S : 200 ppm ; T=21-23 °C, τ=1,2 s).	280
Figure A.11 : Taux de conversion de l'éthylbenzène et sélectivités molaires obtenus en régime permanent en fonction de la température de craquage thermique en matrice syngas (H ₂ : 30 %, CO : 40 %, CO ₂ : 15 %, N ₂ : 15 %, EB : 40 g/Nm ³).....	284
Figure A.12 : Taux de conversion de l'éthylbenzène et sélectivités molaires obtenus en régime permanent en fonction de la composition de la matrice gazeuse à T=650 °C (EB : 40 g/Nm ³).....	286

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Comparaison des procédés thermochimiques de conversion de la biomasse [19].	6
Tableau 1.1 : Paramètres opératoires des procédés de pyrolyse et rendements typiques des produits de pyrolyse de bois.	14
Tableau 1.2 : Assignation des cinq bandes Raman.	16
Tableau 1.3 : Assignation des dix bandes Raman.	16
Tableau 1.4 : Propriétés texturales de chars issus de pyrolyse de biomasse et déchets variés. Données obtenues par adsorption d'azote à 77 K.	20
Tableau 1.5 : Composition modèle du syngas produit par gazéification à la vapeur (d'après [33,141–151]).	31
Tableau 1.6 : Principaux polluants du syngas et leur gamme de concentration.	32
Tableau 1.7 : Normes de pureté du syngas pour les différentes applications [152,158].	32
Tableau 1.8 : Technologies de traitement du syngas et risques associés à chaque polluant [158–160].	33
Tableau 1.9 : Capacités d'adsorption de quelques chars activés non imprégnés.	38
Tableau 1.10 : Avantages et inconvénients des principales méthodes de désulfuration des gaz.	39
Tableau 1.11 : Propriétés différenciant les deux modes d'adsorption [75].	40
Tableau 1.12 : Influence de l'humidité sur la capacité d'épuration d'H ₂ S de chars de boues de station d'épuration [76].	43
Tableau 1.13 : Capacité d'épuration d'H ₂ S de charbon actif à base de charbon, brut et imprégné, en fonction de l'humidité relative de l'azote entrant (mg _{H₂S} /g) [193].	44
Tableau 1.14 : Capacité d'épuration d'H ₂ S de charbon actif à base de noix de coco en fonction des conditions opératoires (mg _{H₂S} /g) [196].	45
Tableau 1.15 : Capacité d'épuration d'H ₂ S de charbon actif à base de charbon, brut et imprégné, en présence et en absence d'oxygène (mg _{H₂S} /g) [193].	46
Tableau 1.16 : Propriétés physiques de char activé de charbon brut et imprégné de Na ₂ CO ₃ . Analyses avant et après adsorption d'H ₂ S [193].	49
Tableau 1.17 : Comparatif des capacités d'adsorption d'un charbon actif à base de coque de palmiers activé par différentes méthodes [213].	52
Tableau 1.18 : Les cinq classes de goudrons [226–230].	54
Tableau 1.19 : Avantages et inconvénients des principaux catalyseurs de craquage des goudrons (adapté de [243]).	61
Tableau 1.20 : Réactions de décomposition et d'équilibre pour l'élimination des goudrons.	63
Tableau 1.21 : Caractéristiques de l'éthylbenzène et des principaux produits de craquage.	71
Tableau 2.1 : Récapitulatif des pyrolyses réalisées.	80

Tableau 2.2 : Résumé des matériaux utilisés dans le cadre de cette étude.	84
Tableau 2.3 : Conditions opératoires utilisées lors des différents tests d'adsorption d'H ₂ S.	87
Tableau 2.4 : Conditions opératoires retenues pour les essais de craquage de l'éthylbenzène.	93
Tableau 2.5 : Conditions opératoires retenues pour les essais de craquage du benzène.	94
Tableau 2.6 : Température de désorption des groupes oxygénés et gaz produits (d'après [86]).	101
Tableau 2.7 : Assignation des bandes Raman.	103
Tableau 2.8 : Définition des ratios calculés pour l'interprétation des spectres Raman.	104
Tableau 2.9 : Conditions expérimentales choisies pour les analyses IRTF.	110
Tableau 3.1 : Conditions de pyrolyse et rendement en char.	114
Tableau 3.2 : Conditions d'oxygénation testées et rendements en chars oxygénés correspondants.	115
Tableau 3.3 : Rendement en char activé obtenus lors des activations à la vapeur d'eau à 850 °C et bilan de matière.	116
Tableau 3.4 : Analyse élémentaire des matières premières.	117
Tableau 3.5 : Analyse élémentaire des chars produits.	119
Tableau 3.6 : Bilan de matière, rendement en char activé et composition des gaz produits lors des activations à la vapeur d'eau à 850 °C (matrice N ₂ /H ₂ O (85/15 %vol).	121
Tableau 3.7 : Composition des cendres mesurée par spectrométrie de fluorescence X.	125
Tableau 3.8 : Caractéristiques des franges de graphène calculées par analyse de morphologie des chars c.BPU et ac.BPU.	140
Tableau 3.9 : Propriétés de la structure carbonée de c.BPU400, c.BPU et ac.BPU déterminées par DRX après déconvolution des bandes γ et 002.	142
Tableau 3.10 : Ratios calculés à partir des spectres Raman déconvolués de c.BPU400, c.BPU, ox.c.BPU et ac.BPU.	145
Tableau 3.11 : Ratios calculés à partir des spectres Raman déconvolués des chars hybrides « carbone-minéral ».	146
Tableau 3.12 : Données extraites de l'analyse par micro-tomographie aux rayons X.	150
Tableau 3.13 : Valeurs des densités déterminées par pycnométrie à hélium et porosimétrie au mercure.	152
Tableau 3.14 : Propriétés texturales déterminées à partir des résultats de porosimétrie au mercure. (Avec : $V_{\phi x}$: volume poreux de classe de pores x ; ϕ_x^{mod} : diamètre de pore modal de la classe de pores x).	154
Tableau 3.15 : Propriétés texturales mesurées par adsorption/désorption d'azote à 77 K. (Avec V_{micro} t-plot : volume microporeux calculé par la méthode t ; V_{micro} HK : volume microporeux calculé par la méthode HK ; $V_{\text{mésoporeux}}$ BJH : volume mésoporeux calculé par la méthode BJH).	156
Tableau 3.16 : Diamètres de pore modaux déterminés par adsorption d'azote à 77 K. Le modèle HK donne le diamètre modal des micropores, le modèle BJH donne le diamètre modal des mésopores.	157
Tableau 3.17 : Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des différents chars.	162

Tableau 4.1 : Conditions opératoires utilisées lors du screening des matériaux.	165
Tableau 4.2 : Taux d'humidité des chars.	165
Tableau 4.3 : Capacités d'épuration de quelques chars issus de boues de STEP.	168
Tableau 4.4 : Propriétés texturales des chars activés avant et après élimination d'H ₂ S dans différentes matrices gazeuses. (Avec V _{micro} HK : volume microporeux calculé par la méthode HK ; V _{més} BJH : volume mésoporeux calculé par la méthode BJH).	173
Tableau 4.5 : Distribution des pertes en masses (en %) associées aux pics de DTG de ac.BF/DA_Syngas/H ₂ S analysé après 2 semaines de stockage et dès la fin du test d'épuration.	179
Tableau 4.6 : Conditions opératoires des tests étudiant l'influence du temps de passage.	189
Tableau 4.7 : Evaluation des coefficients de transfert de matière externe et de l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle en fonction du temps de passage.....	191
Tableau 4.8 : Conditions opératoires utilisées pour les tests relatifs à l'étude de l'humidité sur l'élimination d'H ₂ S.....	193
Tableau 4.9 : Evolution de la masse des chars au cours des prétraitements.	193
Tableau 4.10 : Capacité d'épuration des chars activés en matrice N ₂ /H ₂ S pour différents prétraitements.....	194
Tableau 4.11 : Capacité d'épuration des chars activés en matrice Air/H ₂ S pour différents prétraitements.....	195
Tableau 5.1 : Taux de conversion moyens de l'éthylbenzène sur 170 minutes de test à 650 °C (matrice gazeuse : N ₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm ³).....	207
Tableau 5.2 : Propriétés texturales des chars activés avant et après les tests de craquage de l'éthylbenzène à 650 °C dans une matrice gazeuse N ₂ /CO déterminées par adsorption d'azote à 77 K. (Avec S _{sp} BET : surface spécifique déterminée par méthode BET, V _{micro} HK : volume microporeux déterminé par la méthode HK, V _{més} BJH : volume mésoporeux déterminé par la méthode BJH).	210
Tableau 5.3 : Ratios calculés à partir de la déconvolution des spectres Raman de ac.BPU avant et après les tests de craquage de l'éthylbenzène à 650 °C (matrice gazeuse : N ₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm ³).....	212
Tableau 5.4 : Evolution de la masse des matériaux au cours de l'essai de craquage à 850 °C (matrice gazeuse : H ₂ : 30%, CO : 40%, CO ₂ : 15%, CH ₄ : 10%, N ₂ : 5%, B : 35 g/Nm ³).	218
Tableau 5.5 : Taux de conversion moyens du benzène calculés après 500 minutes de test et évolution de la masse des matériaux au cours du craquage du benzène à 950 °C en matrice syngas (H ₂ : 30%, CO : 40%, CO ₂ : 15%, CH ₄ : 10%, N ₂ : 5%, B : 35 g/Nm ³).....	220
Tableau 5.6 : Evolution des propriétés texturales des chars au cours du craquage du benzène à 850 et 950 °C en matrice gazeuse de type syngas déterminées par adsorption d'azote à 77 K. (Avec S _{sp} BET : surface spécifique calculée par méthode BET, V _{micro} HK : volume microporeux calculé par la méthode HK, V _{més} BJH : volume mésoporeux calculé par la méthode BJH).	222

Tableau 5.7 : Analyse élémentaire des chars avant et après craquage du benzène à 850 °C et 950 °C en matrice gazeuse de type syngas.	223
Tableau A.1 : Effets induits par l'absorption de différentes ondes électromagnétiques et type de spectroscopie correspondant.	273
Tableau A.2 : Valeurs des constantes utilisées.	282
Tableau A.3 : Composition des différentes matrices gazeuses utilisées pour le craquage thermique de l'éthylbenzène à 650 °C.	285

Liste des Abréviations

Abbréviations	Définition
AAEM	Métaux Alcalins et Alcalino Terreux
ATG-MS	Analyse ThermoGravimétrique – Spectrométrie de Masse
B	Benzène
BET	Brunauer, Emmett et Teller (méthode d'analyse de la structure poreuse)
BF	Boues de coagulation-Floculation
BPU	Bois de Palettes Usagées
DA	Déchets Alimentaires
DPT	Désorption Programmée en Température
DRX	Diffraction des Rayons X
DTP	Distribution de la Taille des Pores
EB	Ethylbenzène
EDX	Spectroscopie des rayons X à Energie Dispersive
FFT	Transformée de Fourier Rapide
GC-MS	Chromatographie en Phase Gazeuse – Spectrométrie de Masse
GES	Gaz à effet de serre
HAADF	Image en Champ Sombre Annulaire à Grand Angle
HR	Humidité Relative
ICP-AES	Spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif
IRTF	Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
pH _{pzc}	pH des chars au point de charge nulle
SAED	Diffraction Electronique en mode Sélection d'Aire
S _{sp}	Surface spécifique des matériaux (m ² /g)
STEP	Station d'épuration
V _{mésop}	Volume mésoporeux des chars (cm ³ /g)
V _{micro} BJH	Volume microporeux des chars (cm ³ /g)
XPS	Spectrométrie photoélectronique X
x/M	Capacité d'élimination d'H ₂ S des chars (mg d'H ₂ S éliminé par gramme de char sec)
X _{EB}	Taux de conversion moyen de l'éthylbenzène (%mol)
X _B	Taux de conversion moyen de l'éthylbenzène (%mol)
µ-GC	Micro Chromatographie en phase Gazeuse
%m	Pourcentage massique
%mol	Pourcentage molaire
%vol	Pourcentage volumique
Préfixes / Suffixes utilisés pour nommer les différents matériaux	
c.	Préfixe désignant les chars de pyrolyse
ox.c.	Préfixe désignant les chars de pyrolyse oxygénés
ac.	Préfixe désignant les chars de pyrolyse activés
_EB	Suffixe désignant les chars après test d'élimination de l'éthylbenzène
_B	Suffixe désignant les chars après test d'élimination du benzène
_x/H ₂ S	Suffixe désignant les chars après test d'élimination d'H ₂ S dans la matrice gazeuse x

Introduction Générale

Cette thèse fait partie d'un projet Carnot MINES dont l'acronyme est « Charpurgas » formé par le consortium de trois Unités Mixtes de Recherche CNRS :

- le Centre RAPSODEE (Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement) UMR CNRS 5302 de Mines Albi.
- le laboratoire GEPEA (GÉNIE des Procédés - Environnement - Agroalimentaire) UMR CNRS 6144 – Département Systèmes Energétiques et Environnement (DSEE) de Mines Nantes.
- le Centre des Matériaux UMR CNRS 7633 de Mines ParisTech.

Huit personnels permanents ont contribué à ce travail : Ange Nzihou, Elsa Weiss-Hortala et Doan Pham Minh (Mines Albi), Laurence Le Coq, Claire Gérente et Audrey Villot (Mines Nantes) ainsi que Alain Thorel et Anthony Chesnaud (Mines ParisTech). Un post-doc de un an, Sarah Behranu, a travaillé pour ce projet au Centre des Matériaux. Ce projet a également permis le financement de cette thèse en lui offrant par ailleurs un cadre scientifique et humain de tout premier ordre.

La première moitié de la thèse s'est effectuée au sein du GEPEA à Mines Nantes. La seconde moitié s'est déroulée au Centre RAPSODEE à Mines Albi. Malgré ce découpage géographique, des collaborations scientifiques entre les trois laboratoires ont animé ce projet transversal.

I. Contexte énergétique et environnemental

Face à la raréfaction des ressources en énergies fossiles, la hausse de la demande énergétique mondiale et l'urgence climatique, la recherche d'alternatives pour la production d'énergie est un enjeu majeur du XXI^{ème} siècle. Dans les vingt prochaines années, la consommation énergétique mondiale est appelée à croître de 34 % sous l'effet conjugué de la hausse de la population mondiale (8,2 milliards en 2030) et du développement des pays émergents. Le contexte énergétique actuel, basé sur les énergies fossiles, est tel que le charbon, le pétrole et le gaz naturel représentent plus de 80 % du mix énergétique mondial (29, 31 et 21 % respectivement) [1].

L'utilisation intensive des énergies fossiles depuis 1850 a engendré une hausse drastique de la concentration atmosphérique en gaz à effet de serre (GES). Le protocole de Kyoto en 1997 a désigné six gaz principalement responsables de l'effet de serre lié à l'activité anthropique : le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde

d'azote (N_2O), les perfluocarbuures, les hydrofluocarbuures et l'hexafluorure de soufre [2]. Depuis l'ère industrielle, la concentration atmosphérique de CO_2 a augmenté de 36 % et celle de CH_4 de 150 %. L'effet de serre est un phénomène qui consiste en l'absorption et la réémission par les gaz atmosphériques des radiations infra-rouges émises par le rayonnement solaire. Une partie de ce rayonnement infra-rouge absorbée par les gaz atmosphériques est ensuite réémise vers la surface de la Terre, contribuant ainsi à son réchauffement. L'effet de serre est donc un phénomène naturel sans quoi la température sur Terre serait d'environ $-18\text{ }^\circ C$. En revanche, l'augmentation importante des rejets de gaz à effet de serre par l'utilisation intensive d'énergies fossiles conduit à un emballement thermique du climat.

De nombreux travaux de modélisation climatique ont aujourd'hui démontré que le réchauffement de la planète est directement corrélé à la hausse de la concentration atmosphérique en gaz à effet de serre [3]. Sans modification de la politique énergétique mondiale, les projections prévoient une élévation de la température terrestre de 4 à 6 $^\circ C$ d'ici la fin du siècle [4]. La comparaison avec l'histoire climatique de notre planète permet d'appréhender l'ampleur de cette modification du climat. La différence de température entre la dernière ère glaciaire ($-110\ 000$ à $-10\ 000$ ans) et 1950 (date précédant l'augmentation de la température liée à l'activité anthropique) est précisément de 5 $^\circ C$, soit le même écart de température que celui nous séparant de la fin du siècle si l'utilisation massive des carburants fossiles se poursuit. Durant cette dernière glaciation, le niveau des océans était 120 mètres inférieur au niveau actuel tandis que des glaciers s'étendaient sur la majeure partie du nord de l'Europe et du nord de l'Amérique. Ces quelques éléments permettent de mesurer l'impact climatique d'un tel écart de température. Pour limiter autant que possible ce phénomène déjà en marche, il est essentiel de réduire fortement et au plus vite les émissions de gaz à effet de serre tout en assurant une production énergétique suffisante pour subvenir aux besoins de 8 milliards d'habitants. Il y a donc urgence à modifier les modes de production énergétique et sortir de l'âge du pétrole sans attendre l'épuisement des ressources. Pour citer Pr. Bruce Dale (Michigan State University) : « Ce n'est pas par manque de pierre que l'humanité est sortie de l'âge de pierre ».

La prise de conscience de l'impact environnemental de l'activité anthropique n'est pas récente. La Conférence des Nations Unies sur l'Environnement à Stockholm en 1972, le Sommet de la Terre en 1992 à Rio de Janeiro, et le protocole de Kyoto en 1997 ont abouti à l'engagement des Etats signataires pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre de 5,2 % entre 1990 et 2012. En Janvier 2007, la Commission Européenne proposa une politique énergétique pour l'Europe qui définit à l'horizon 2020 trois objectifs principaux : la réduction des émissions de CO_2 de 20 %, l'amélioration de l'efficacité énergétique de 20 % et l'acceptation d'un objectif de 20 % d'énergies

renouvelables dans la consommation énergétique globale [5]. En octobre 2015, l'accord de Paris a vu 188 pays membres de la Convention des Nations Unies s'accorder autour d'un objectif commun : limiter la hausse de la température à +2 °C d'ici 2100 [6]. Cet objectif ne saurait être atteint qu'en modifiant profondément le mode de consommation, de transport et d'habitation des sociétés occidentales, ainsi qu'en assurant une transition énergétique et économique d'une société basée sur les ressources pétroles à une autre basée sur un mix énergétique incluant les énergies alternatives.

II. Energies alternatives

Pour rendre possibles les objectifs fixés par la Commission Européenne pour 2020 (baisse de 20 % des rejets de GES, 20 % d'énergies renouvelables dans le mix énergétique), des solutions alternatives efficaces, fiables et économiquement viables doivent être développées. Parmi les différentes sources d'énergies alternatives (éolienne, solaire, hydraulique, géothermale, biomasse), la biomasse est une solution intéressante par de nombreux aspects.

II.1 Biomasse et déchets

Le terme biomasse désigne tout matériau organique d'origine végétale ou animale. La biomasse peut être issue d'animaux, de végétaux terrestres ou aquatiques mais aussi de déchets alimentaires, agricoles ou industriels. La biomasse est formée à partir d'une réaction chimique entre l'eau, le CO₂ de l'air et le rayonnement solaire : la photosynthèse. Cette réaction produit également de l'oxygène. La biomasse peut être considérée comme de la matière organique dans laquelle l'énergie solaire et le CO₂ atmosphérique sont stockés sous forme de liaisons chimiques [7]. Le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène et le soufre sont les principaux constituants de la biomasse qui contient également des matières minérales dont la nature et la proportion varient selon son type et son origine [8,9].

La gestion des déchets générés en grandes quantités par les sociétés modernes est également un enjeu énergétique, économique et sanitaire important de ce siècle. Le déversement de déchets sur des sites naturels ou dans des sites d'enfouissement à l'air libre entraîne la contamination des sols par le ruissellement de lixiviats potentiellement chargés en produits toxiques, la contamination de l'air par des bactéries se développant au sein des déchets ainsi que le rejet à l'atmosphère de gaz à effet de serre produits lors de la décomposition des déchets. Une meilleure gestion des déchets passe par l'utilisation de matériaux facilement recyclables, le tri et la collecte des déchets, des procédés de recyclage efficaces mais aussi une conversion énergétique des déchets résiduels.

II.2 Les filières de conversion énergétique de la biomasse et des déchets

L'utilisation de biomasses et de déchets comme sources d'énergie présente de nombreux avantages. Les énergies produites à partir de biomasses sont dites renouvelables puisque la quantité de CO₂ dégagée durant la conversion énergétique correspond à la quantité de CO₂ captée dans l'air par la biomasse au cours de sa croissance par photosynthèse. Pour que la biomasse soit considérée comme une source d'énergie renouvelable, il est nécessaire de replanter au moins l'équivalent de la biomasse utilisée afin de maintenir l'équilibre entre le carbone présent dans l'atmosphère et le carbone piégé sous forme végétale. Contrairement aux énergies fossiles, les gisements de biomasses et de déchets sont peu onéreux et répartis de manière homogène sur la planète. De plus, de petites unités de production ne nécessitant que peu de maintenance peuvent être installées, permettant de produire de l'énergie localement, notamment dans les milieux ruraux isolés. Les procédés de conversion énergétique transforment les déchets en ressource énergétique et permettent de développer l'économie circulaire. Ces ressources peuvent être converties en énergie sous différentes formes pour répondre à divers besoins : génération d'électricité, de chaleur, de carburant liquides ou gazeux pour les transports, de précurseurs pour la synthèse de produits chimiques [10–14].

Deux grandes familles de procédés de conversion énergétique de la biomasse peuvent être distinguées : les conversions biochimiques (fermentation, digestion anaérobie, compostage, extraction mécanique) et les conversions thermochimiques (incinération, liquéfaction, pyrolyse, pyrogazéification) [15]. Le choix du procédé s'effectue en fonction de plusieurs facteurs : la nature et la quantité de biomasse et de déchets disponibles, leur teneur en eau et leur densité énergétique, la forme d'énergie souhaitée, les normes environnementales en vigueur et le contexte économique.

▪ Procédés de conversion biochimique

Les deux principaux procédés biochimiques sont la fermentation et la digestion anaérobie. La fermentation consiste en la conversion de l'amidon des biomasses en sucre sous l'action d'enzymes avant que des levures ne transforment le sucre en éthanol [15]. Le résidu solide peut être utilisé en alimentation animale ou comme combustible en combustion et gazéification. Ce procédé est largement utilisé pour les résidus agricoles à forte teneur en sucre mais l'utilisation de biomasses ligno-cellulosiques est plus complexe car les macromolécules de polysaccharides doivent au préalable subir une hydrolyse acide ou enzymatique.

La digestion anaérobie consiste quant à elle en la conversion directe de matériaux organiques en un gaz nommé « biogaz » sous l'action de bactéries dans un environnement anaérobie [16]. Ce procédé convient aux biomasses à fort taux

d'humidité car aucun séchage n'est nécessaire avant l'utilisation de ces biomasses, l'eau étant impliquée dans le processus de digestion (réactions d'hydrolyse et d'acétogenèse). Le biogaz est un mélange de méthane et de dioxyde de carbone contenant de faibles quantités d'autres gaz comme le sulfure d'hydrogène. Il peut être utilisé dans un moteur à gaz, une turbine à gaz ou une chaudière. Après une étape de purification (élimination de l'H₂S et du CO₂) le biométhane peut être introduit dans le réseau de gaz naturel. Généralement, l'injection est effectuée en bout de réseau où la pression est basse afin de limiter les coûts de compression du biométhane.

Le compostage et l'extraction mécanique sont également des procédés de conversion biochimique des biomasses. Le compostage est une digestion aérobie visant à former un résidu organique riche en composés humiques. L'extraction mécanique est utilisée pour produire de l'huile à partir de graines de différentes biomasses (colza, coton, arachides). Cette huile réagit ensuite avec un alcool pour créer du bio-diesel par la réaction d'estérification.

▪ **Procédés de conversion thermochimique**

Il existe trois procédés majeurs de conversion thermochimique de la biomasse : la liquéfaction, la pyrogazéification et l'incinération. La liquéfaction permet la transformation directe d'un matériau solide en liquide organique à faible teneur en oxygène et au ratio H/C proche de celui des hydrocarbures fossiles. Ce procédé s'opère à faibles températures (200-450 °C) et sous pression (0-500 bar). Le rendement en liquide peut atteindre 95 % [17].

L'incinération est une réaction d'oxydation exothermique qui se déroule en excès d'oxygène. Ce procédé est majoritairement utilisé pour la valorisation énergétique des déchets (production de chaleur) par incinération à l'échelle industrielle depuis plus de 100 ans. La température de combustion est comprise entre 850 et 1200 °C. Au fil des années de mise en service et des retours d'expérience, cette technologie a acquis une grande fiabilité ce qui est essentiel pour l'exploitation industrielle des déchets municipaux. L'énergie contenue dans les gaz chauds produits lors de la combustion (principalement composés de CO₂ et d'H₂O) doit être récupérée instantanément par refroidissement des fumées au sein d'une chaudière. Cette étape permet de produire de la vapeur d'eau pressurisée et surchauffée qui peut être utilisée soit dans les réseaux de chauffage industriels ou urbains (si des habitations ne sont pas trop éloignées du site d'incinération), soit dans une turbine ou un moteur à gaz pour la production d'électricité.

La pyrogazéification consiste en une dégradation thermochimique de la biomasse en un vecteur énergétique gazeux par oxydation partielle à haute température (550-1600 °C). La gazéification se déroule en présence d'un agent oxydant présent en

quantité sous-stœchiométrique. Le terme pyrogazéification englobe plusieurs étapes [18] : le séchage, la pyrolyse, la gazéification du résidu carboné ainsi que le reformage des vapeurs condensables (huile) et des gaz de pyrolyse. Le Tableau 1 compare les procédés d'incinération, de pyrolyse et de pyrogazéification.

Tableau 1 : Comparaison des procédés thermochimiques de conversion de la biomasse [19].

	Incineration	Pyrolyse	Gazéification
Objectif	Maximiser le rendement en gaz de combustion (CO ₂ et H ₂ O).	Maximiser le rendement en gaz ou en huiles pyrolytiques.	Maximiser le rendement en syngas (H ₂ , CO). Minimiser les résidus solides.
Conditions opératoires			
Atmosphère	Oxydante.	Absence d'oxydant.	Réductrice.
Gaz réactif	Air en excès.	Aucun.	Air, O ₂ , air enrichi en O ₂ , vapeur d'eau, CO ₂ .
Température	850-1200 °C.	350-800 °C.	550-900 °C (air) 1000-1600 °C.
Pression	Généralement atmosphérique.	Légère surpression.	Généralement atmosphérique.
Produits			
Gaz	CO ₂ , H ₂ O.	CO, H ₂ , CH ₄ et hydrocarbures.	CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O.
Polluants	SO ₂ , NO _x , HCl, particules.	H ₂ S, HCl, COS, NH ₃ , HCN, goudrons, particules alcalines.	H ₂ S, HCl, NH ₃ , HCN, goudrons, particules.
Cendres / Chars	Pas de chars. Mâchefer traité pour récupérer les métaux. Matériaux inertes insérer dans les matériaux de construction.	Les chars sont utilisés comme fertilisants, adsorbants, catalyseurs ou traités comme des déchets industriels. Teneur en carbone élevée.	Pas ou peu de chars, principalement des cendres pouvant être vitrifiées et insérer dans des matériaux de construction.
Epuration du gaz			
	Unités de traitement des gaz de combustion (absorption amines, baghouse).	Identique à la gazéification.	De nombreuses possibilités, aucune technologie aboutie.

La pyrolyse est une étape de la pyrogazéification mais peut constituer à elle seule une solution de conversion énergétique de la biomasse. Cette étape consiste à chauffer la biomasse à des températures modérées en l'absence d'oxydant. La biomasse est alors décomposée en trois phases : gazeuse, solide (char) et condensable (huile). En pyrogazéification, ces trois phases réagissent au contact d'un agent oxydant (air, O₂, air enrichi en O₂, vapeur d'eau, CO₂). Cette réaction produit un gaz synthétique appelé « syngas » principalement composé d'hydrogène et de monoxyde de carbone. D'autres gaz sont présents dans le syngas comme le CO₂, le CH₄ et les hydrocarbures

légers. Ce gaz peut être valorisé dans de nombreuses applications en fonction de sa composition et de sa pureté. De nombreuses impuretés initialement contenues dans la biomasse et des polluants générés par une gazéification incomplète peuvent être présents dans le syngas et compromettre sa valorisation.

Industriellement, la pyrogazéification est nettement moins utilisée que l'incinération pour la valorisation énergétique des déchets. On compte dans le monde plus de 1400 usines d'incinération des déchets contre une centaine d'unités de pyrogazéification. Pourtant, les avantages de cette technologie sont nombreux. Le syngas produit par pyrogazéification présente l'avantage de pouvoir être valorisé dans diverses applications permettant de former des produits à haute valeur ajoutée (biocarburants, produits chimiques) ou d'obtenir un rendement énergétique élevé (pile à combustible).

A ce jour, trois verrous scientifiques et technologiques freinent le développement du procédé de pyrogazéification :

- (a) la fiabilisation et l'optimisation du procédé pour assurer un fonctionnement continu et réduire la quantité de polluants dans le syngas.
- (b) le développement d'un système d'épuration du syngas efficace, robuste et peu onéreux éliminant les polluants organiques (goudrons) et minéraux.
- (c) l'identification de nouvelles voies de valorisation des chars de pyrolyse. Ces résidus solides sont produits en grande quantité au cours de la pyrolyse et sont à ce jour considérés comme des déchets.

Dans ce contexte, la thèse a pour objectif d'étudier la valorisation de chars issus de pyrolyse de déchets et biomasses pour la purification du syngas.

III. Contexte et objectifs de la thèse

Depuis 20 ans, des études ont démontré l'activité catalytique des chars pour le craquage de goudrons contenus dans le syngas [20]. Les performances des chars ou des charbons actifs pour l'adsorption de polluants en phase gazeuse sont quant à elles connues depuis de nombreux siècles et utilisées à l'échelle industrielle depuis plus d'un siècle. En revanche, les chars de pyrolyse n'ont été que peu étudiés pour l'adsorption des polluants du syngas [21]. L'utilisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse et de déchets pour l'épuration du syngas présente le double avantage de valoriser *in-situ* ces résidus solides ainsi que d'abaisser le coût du traitement du syngas en remplaçant des catalyseurs onéreux. Ces problématiques sont, depuis quelques années, au cœur des travaux menés par les équipes de recherche impliquées dans cette étude. Les premiers travaux réalisés au Centre RAPSODEE sur cette thématique ont étudié l'activité catalytique de chars issus de gazéification de bois pour le craquage de différents hydrocarbures, tels que toluène, le propane et le méthane [22–24]. D'autres

études se sont intéressées à la description de la structure des chars issus de gazéification de bois. Ces travaux ont abouti à une bonne compréhension des relations entre les propriétés physico-chimiques des chars et leur activité catalytique pour le reformage du méthane. Parallèlement, des études menées au laboratoire GEPEA portaient sur la production et l'utilisation de chars et de charbons actifs produits à partir de boues de stations d'épuration pour l'adsorption de polluants industriels en phase aqueuse et de COV en phase gazeuse [25–27]. Par la suite, la formation de NO_x lors de la pyrolyse de différents déchets a été étudiée [28].

Ce projet s'inscrit donc dans la continuité des travaux réalisés par nos équipes de recherche. L'objectif de cette thèse est d'étudier la possibilité de mettre en œuvre des résidus solides (chars) issus de pyrolyse de divers déchets dans le procédé d'épuration du syngas, ainsi que d'identifier les relations entre leurs propriétés physico-chimiques et l'efficacité du traitement. Ces travaux s'inscrivent donc pleinement dans une démarche d'économie circulaire, en utilisant les résidus solides de pyrogazéification pour purifier le gaz produit par ce même processus. De par la nature différente des déchets initiaux (boues de coagulation-floculation, déchets alimentaires, bois de palettes usagées), les chars produits présentent des compositions chimiques et des structures physiques très différentes. Cette variété permet d'étudier l'influence des propriétés physico-chimiques des matériaux sur leur efficacité épuratoire. Pour approfondir la compréhension de ces relations, les chars ont été modifiés par une activation à la vapeur d'eau et une oxygénation, respectivement dans le but d'améliorer leurs propriétés texturales et de greffer des groupes oxygénés à leur surface. Une caractérisation multi-échelle a été réalisée afin d'obtenir une description approfondie des propriétés physico-chimiques de ces matériaux complexes (matrice carbonée, espèces minérales, groupes oxygénés et propriétés texturales). Trois pilotes expérimentaux dédiés à l'épuration du syngas ont été développés. Le premier est consacré à l'adsorption d'H₂S à température ambiante. Les deux autres sont dédiés au craquage de l'éthylbenzène (un hydrocarbure aromatique léger sélectionné comme goudron modèle) et au craquage du benzène (molécule thermiquement stable et produite par le craquage de l'éthylbenzène). S'intéressant à deux polluants principaux du syngas (H₂S et goudrons), cette thèse est axée sur deux verrous majeurs du procédé de pyrogazéification : **(1)** développer un procédé d'épuration du syngas efficace et peu onéreux, et **(2)** trouver une voie de valorisation pour les chars issus de différents déchets.

Ce manuscrit entend retracer la logique et la méthodologie suivies pour atteindre les objectifs présentés ci-dessus, et présenter les principaux résultats obtenus au cours de ces trois années de recherche. Ce document est composé de cinq chapitres :

Le **Chapitre 1** consiste en une revue bibliographique des principales thématiques abordées dans cette thèse. Ce chapitre a pour objectif de fournir une description

détaillée des chars de pyrolyse. Leurs propriétés physico-chimiques, les méthodes de production et de modification ainsi que les différentes voies de valorisation des chars sont exposées, avec une attention particulière portée sur leur mise en œuvre dans les procédés d'épuration du syngas.

Le **Chapitre 2** présente les matériaux et les méthodes utilisées pour la production et la fonctionnalisation des chars, pour les essais d'épuration du syngas (craquage des goudrons et adsorption d'H₂S) ainsi que pour la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques.

Le **Chapitre 3** est dédié à la caractérisation multi-échelle des chars bruts et fonctionnalisés. Dans un premier temps, les compositions chimiques des matériaux (analyses élémentaires et ultimes, composition des cendres) sont exposées. Cette première étape permet de distinguer deux familles de matériaux : les matériaux carbonés et les matériaux hybrides « carbone-minéral ». Une étude approfondie de la structure carbonée des matériaux carbonés est ensuite présentée alors qu'une analyse approfondie de la teneur en espèces minérales des matériaux hybrides est détaillée. Enfin, l'impact des différents modes de production sur l'évolution des propriétés texturales et la quantité de groupes oxygénés est présenté

Le **Chapitre 4** regroupe les principaux résultats obtenus durant l'élimination d'H₂S à température ambiante par adsorption-réaction. D'abord, les performances épuratoires des chars sont comparées et interprétées en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. L'impact de la composition du gaz sur l'efficacité épuratoire des chars les plus performants et sur les mécanismes réactionnels mis en jeu est ensuite discuté. Une attention particulière est portée sur l'identification des produits d'adsorption.

Le **Chapitre 5** présente l'efficacité épuratoire des chars pour le craquage catalytique de deux goudrons modèles du syngas et représentants de la famille majoritaire des goudrons de biomasse : l'éthylbenzène et le benzène. L'impact de la composition du gaz sur les réactions de craquage homogène de l'éthylbenzène est d'abord présenté. Puis, les activités catalytiques des chars sont comparées afin de déterminer des relations entre cette activité et leurs propriétés physico-chimiques. Une caractérisation des chars après craquage des goudrons permet enfin d'identifier les mécanismes de désactivation et la nature des sites actifs pour les réactions de craquage des goudrons.

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

Sommaire

Introduction.....	12
1.1 Les Chars	12
1.1.1 Définition	12
1.1.2 Propriétés physico-chimiques des chars	14
1.1.3 Influence des conditions de pyrolyse sur les propriétés des chars	24
1.1.4 Modification des chars.....	27
1.1.5 Valorisation des chars.....	29
1.1.6 Conclusion partielle	30
1.2 Syngas.....	30
1.2.1 Composition du syngas.....	31
1.2.2 Les polluants du syngas.....	31
1.3 Elimination d'H₂S	34
1.3.1 H ₂ S : sources et problématiques.....	34
1.3.2 Les procédés d'élimination de l'H ₂ S	34
1.3.3 Adsorption d'H ₂ S sur des matériaux carbonés	40
1.3.4 Positionnement de la thèse	52
1.4 Elimination des goudrons.....	54
1.4.1 Définition et classification	54
1.4.2 Les procédés d'élimination des goudrons	57
1.4.3 Mise en œuvre des chars pour l'élimination des goudrons.....	62
1.4.4 Elimination de l'éthylbenzène.....	70
1.4.5 Positionnement de la thèse	72
1.5 Stratégie épuratoire et objectifs de l'étude.....	72
1.6 Conclusion et résumé des objectifs de la thèse	74

Introduction

Ce premier chapitre vise à donner les éléments essentiels à la compréhension de cette thèse. Pluridisciplinaires, ces travaux ont traité des sujets aussi variés que la pyrogazéification de biomasse et de déchets, la caractérisation multi-échelle de matériaux carbonés ou l'épuration du syngas. Ce chapitre propose dans un premier temps une description des chars de pyrolyse et des techniques analytiques permettant de caractériser leurs propriétés physico-chimiques. Quelques exemples sont donnés pour illustrer l'influence des conditions de production et de la nature des entrants sur les propriétés des chars. Le gaz issu de gazéification, appelé gaz de synthèse ou syngas, est présenté dans la deuxième partie de ce chapitre. La composition du syngas ainsi que ses différents polluants et les moyens de purification existants sont également abordés dans cette seconde partie. Enfin, les deux dernières parties du chapitre sont consacrées à l'épuration du syngas et plus particulièrement à l'élimination des polluants visés dans cette étude : l'H₂S et les goudrons. Une attention particulière est portée sur l'état de l'art relatif à l'utilisation des chars ou charbons actifs pour chacune des deux applications visées.

1.1 Les Chars

Après une rapide description des chars de pyrolyse et de leur production, les principales propriétés physico-chimiques de ces matériaux sont présentées dans cette partie. Dans un second temps, l'influence des conditions de pyrolyse sur les propriétés des chars résultants est discutée, puis les procédés permettant de modifier ces propriétés sont exposés. Enfin, les différentes voies de valorisation des chars sont succinctement résumées.

1.1.1 Définition

Le terme « chars » désigne les résidus solides produits à différentes étapes des procédés thermochimiques de valorisation de la biomasse et des déchets (pyrolyse et gazéification) (Figure 1.1). Or, les chars de pyrolyse doivent être distingués des chars de gazéification car leurs conditions de production ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont différentes. Les chars de gazéification sont moins riches en carbone que les chars de pyrolyse et résultent d'une gazéification incomplète. Pour une gazéification complète, le résidu solide de gazéification ne sera constitué que de cendres. Cette étude s'intéresse à la valorisation de chars de pyrolyse issus de biomasse et de déchets.

La pyrolyse consiste en la dégradation de biomasse et de déchets en trois phases distinctes sous l'effet de la température (350 – 800 °C), et en l'absence ou en défaut

d'oxydant. Le processus de pyrolyse peut se décomposer en deux étapes : la pyrolyse primaire et la pyrolyse secondaire [29] :

- **La pyrolyse primaire** consiste en la rupture des liaisons chimiques les plus faibles sous l'effet de la température, entraînant la libération de matières volatiles. Dans le même temps, des réactions de réarrangement ont lieu dans la matrice du char [30]. La biomasse est ainsi décomposée en trois fractions : les gaz non condensables, les liquides pyrolytiques (ou huiles, issues de la condensation de la fraction condensable des gaz de pyrolyse) et le résidu solide (char).
- **La pyrolyse secondaire** caractérise les réactions homogènes (craquage et repolymérisation des gaz et des vapeurs condensables issus de la pyrolyse primaire), et hétérogènes (réactions gaz/char) intervenant au cours du transport des produits organiques volatils à travers le solide et dans la phase gazeuse [31].

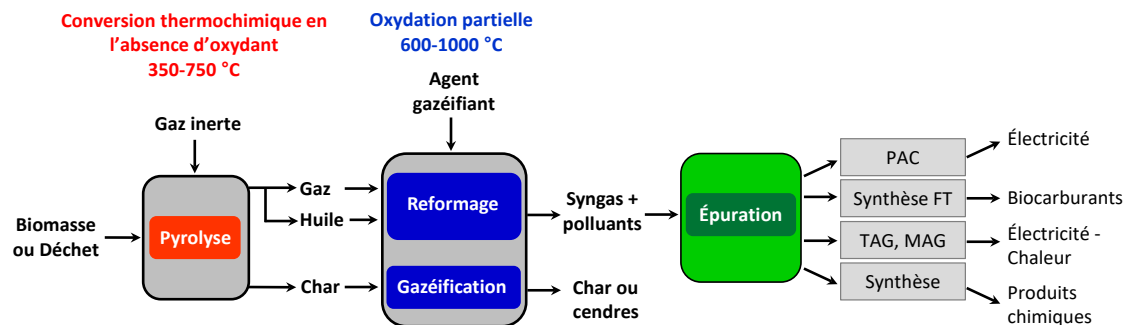


Figure 1.1 : Schéma du procédé de pyrogazéification de la biomasse.

La pyrolyse est un processus complexe englobant de nombreuses réactions pouvant être influencées par différents paramètres. La quantité et la composition des produits varient en fonction de la composition de la charge traitée et des conditions opératoires (température, temps de séjour, vitesse de chauffe). Trois grands types de pyrolyse se distinguent selon leurs conditions opératoires : la pyrolyse lente (ou conventionnelle, ou carbonisation), la pyrolyse rapide et la pyrolyse flash [32]. La gamme des principaux paramètres opératoires et les rendements typiques de ces pyrolyses sont donnés dans le Tableau 1.1 [33,34]. A faible température, de grandes vitesses de chauffe favorisent la formation d'huiles pyrolytiques tandis que de faibles vitesses de chauffe permettent de produire de grandes quantités de chars. A des températures élevées et de grandes vitesses de chauffe, la production de gaz augmente fortement du fait des réactions de craquage des produits condensables.

Le char de pyrolyse représente 15 à 35 % en masse de la biomasse initiale et 20 à 30 % de l'énergie exploitable y est concentrée. Le char est un matériau carboné pouvant contenir de nombreux composés inorganiques et métalliques en fonction de la nature des entrants initiaux et des conditions opératoires. Si cette teneur est élevée (> 5 %m), le

char de pyrolyse peut difficilement être utilisé comme combustible en gazéification pour diverses raisons techniques. En effet, la présence d'espèces inorganiques dans le syngas entraîne un risque de corrosion [35] et de colmatage [36] des installations en aval par condensation, ainsi que l'empoisonnement des catalyseurs utilisés pour la purification du syngas [37]. Les chars contiennent également de nombreux groupes oxygénés formés par l'insertion d'atomes d'oxygène au sein de la matrice carbonée. Enfin, la porosité des chars est liée à la structure initiale du matériau ainsi qu'aux conditions de pyrolyse. Ces différentes familles de propriétés physico-chimiques sont détaillées dans les paragraphes suivants.

Tableau 1.1 : Paramètres opératoires des procédés de pyrolyse et rendements typiques des produits de pyrolyse de bois.

Propriétés	Pyrolyse lente	Pyrolyse rapide	Pyrolyse flash
Température (°C)	350 – 700	700 – 950	800 – 1100
Vitesse de chauffe (°C/s)	0,1 – 1	10 – 200	> 1000
Rendement en char (%m)	15 – 35	15 – 25	12
Rendement en gaz (%m)	25 - 35	25	13
Rendement en huile (%m)	30	50 – 60	75

1.1.2 Propriétés physico-chimiques des chars

a) Structure de la matrice carbonée

Dans la littérature, les chars sont décrits comme des matériaux carbonés désordonnés à la structure complexe. Cependant, la matrice carbonée des chars est composée de structures ordonnées à courtes distances et réticulées à des structures amorphes. Les structures ordonnées sont principalement constituées de feuillets de type graphène qui consistent en un réseau bidimensionnel de cycles benzéniques. Ces feuillets existent sous deux formes distinctes : les configurations « zig-zag » et « chaise ». Bien que considérés comme des structures cristallines bidimensionnelles, des feuillets de graphène ondulés présentant une troisième dimension ont pu être observés par Microscopie Electronique à Transmission [38].

Une grande variété de structures désordonnées s'entremêle aux feuillets de graphène dans la matrice carbonée des chars. Ce « désordre » peut provenir de défauts dans les feuillets de graphène, comme des lacunes (absence d'un ou plusieurs atomes de carbone), l'insertion d'impuretés (principalement d'hétéroatomes O ou H) ou la présence de cycles non benzéniques appelée défaut de Stone-Wales (voir Figure 1.2). Les empilements désordonnés de feuillets de graphène non parallèles sont dits « turbostratiques » alors que les empilements ordonnés sont dits « graphitiques » (Figure 1.3) [39].

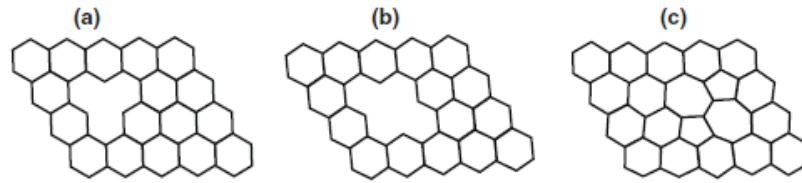
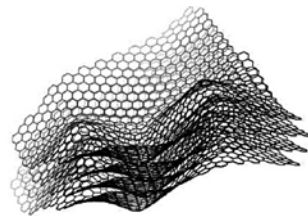


Figure 1.2 : Trois types de défauts dans les feuillets de graphène: (a) mono-lacune, (b) bi-lacunes, (c) défaut de Stone-Wales. (D'après *Serrano et al.*, [40]).

Face à la complexité de la structure carbonée des chars, des moyens analytiques adaptés doivent être mis en œuvre pour décrire avec précision la structure microscopique de ces matériaux. Plusieurs techniques ont été utilisées avec succès dans la littérature : la Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (METHR), la spectroscopie Raman (Raman) et la Diffraction des Rayons X (DRX).

Structure turbostratique



Structure graphitique

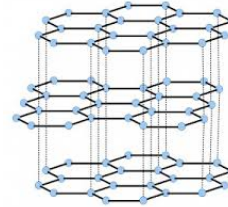


Figure 1.3 : Schéma de structure carbonée turbostratique et graphitique. (D'après *Smith et al.*, [41]).

La METHR a été utilisée dans différents travaux pour étudier la nanostructure des feuillets de type graphène dans les matériaux carbonés désordonnés [42–45]. Un traitement des images METHR peut permettre de déterminer des propriétés caractérisant l'ordre de la structure carbonée : la longueur des franges, la tortuosité, le rayon de courbure et le nombre de feuillets de graphène formant localement un empilement de franges parallèles [46,47].

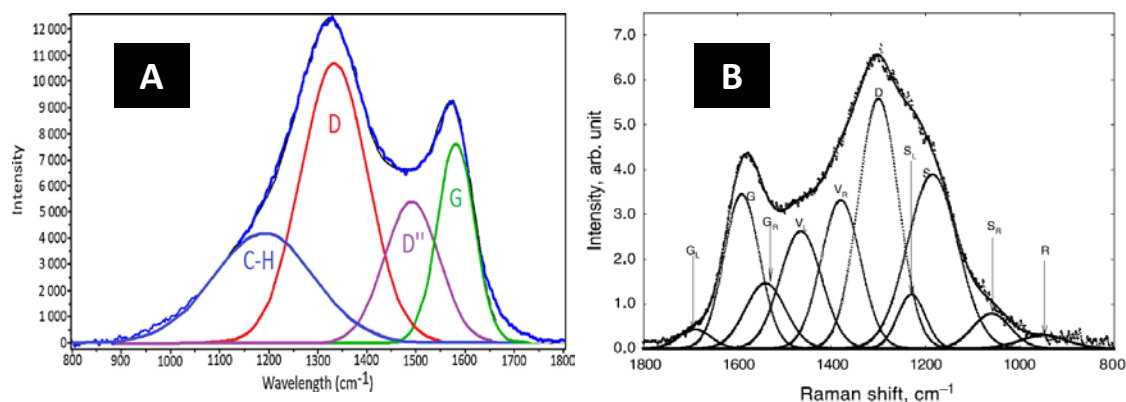


Figure 1.4 : Déconvolution d'un spectre Raman (A) en 4 bandes (d'après *Vautard et al.*, [48]) et (B) en dix bandes (d'après *Li et al.*, [49]).

La spectroscopie Raman est une technique performante pour la caractérisation des structures carbonées, largement appliquée aux cas des chars dans la littérature [42,44,49–56]. Des informations semi-quantitatives sont obtenues sur les proportions de structures ordonnées et désordonnées formant la matrice carbonée des matériaux. Les spectres Raman du graphite et du graphène sont caractérisés par les bandes G à 1560 cm^{-1} , et 2D à 2710 cm^{-1} . La bande 2D correspond à un second ordre vibrationnel. La présence de structures amorphes dans ces matériaux carbonés conduit à un déplacement et à un élargissement de la bande G ainsi qu'à l'apparition de la bande D à 1350 cm^{-1} [57] (Figure 1.4).

Tableau 1.2 : Assignation des cinq bandes Raman.

Nom	Position (cm^{-1})	Description
G	≈ 1580	Plan graphitique
D	≈ 1350	Défauts dans les structures graphitiques
D'	≈ 1620	Défauts de surface des structures graphitiques
D''	≈ 1500	Structures carbonées amorphes, présence d'hétéroatomes
I	≈ 1200	Liaisons covalentes C-H, chaînes aliphatiques

Tableau 1.3 : Assignation des dix bandes Raman.

Nom	Position (cm^{-1})	Description
G _l	1700	Groupe carbonyle C=O
G	1585	Structures graphène, cycles aromatiques, alcène C=C
G _r	1540	Aromatiques 3-5 cycles, structures de carbone amorphe
V _l	1465	Méthylène ou groupe méthyle, structures de carbone amorphe
V _r	1380	Groupe méthyle, structures de carbone amorphe
D	1350	Cycles aromatiques (≥ 6 cycles), structures de type graphène avec des défauts dans le plan
S _l	1230	Aryl-alkyl-éther, para-aromatiques
S	1185	Ethers aromatiques (aliphatiques), C-C de cycles aromatiques, C-H de cycles aromatiques
S _r	1060	C-H de cycles aromatiques, cycle benzénique
R	960-800	C-C d'alcanes et d'alcanes cycliques, C-H de cycles aromatiques

La bande G représente les structures graphitiques tandis que la bande D décrit les défauts de la structure carbonée présentés précédemment. Les spectres Raman des chars sont composés de ces deux larges bandes (G à 1585 cm^{-1} et D à 1350 cm^{-1}) qui sont entourées de bandes mineures caractérisant des structures carbonées différentes. Un débat anime actuellement la communauté scientifique quant à l'interprétation des spectres Raman et à l'assignation des bandes. Pour certains, le signal Raman peut être déconvolué en quatre ou cinq bandes [48,50,55,56] tandis que pour d'autres, dix bandes distinctes composent ce spectre [49,51–54]. Les deux modes de déconvolution sont

illustrés dans la Figure 1.4. Les assignations des bandes sont données dans le Tableau 1.2 (déconvolution en cinq bandes) et le Tableau 1.3 (déconvolution en dix bandes).

Ces deux méthodes s'accordent néanmoins pour attribuer aux bandes G et D la présence de feuillets de type graphène ordonnés et les défauts dans les structures de type graphène, respectivement. La vallée séparant ces deux bandes majeures correspond aux structures carbonées amorphes. Aux faibles valeurs de déplacement Raman (position), le signal traduit la présence de liaisons C-H et de structures aliphatiques.

Des études se sont intéressées aux types de fonctions devant être utilisées pour représenter les bandes Raman lors de la déconvolution du signal (fonctions Gaussiennes, Lorentziennes, pseudo-Voigt, Breit-Wigner-Fano et combinaisons de ces fonctions). Ces études concluent qu'aucune de ces fonctions ne pouvait être *a priori* privilégiée [58].

Les spectres Raman peuvent également être utilisés pour mesurer la hauteur d'empilement moyen des cristallites traditionnellement déterminée par DRX [59,60], et ainsi donner une information quantitative sur l'ordre de la structure carbonée.

La DRX permet de déterminer l'organisation et la structure (cristalline ou amorphe) des matériaux carbonés [61,62]. Le diffractogramme des matériaux carbonés est généralement composé de deux pics à $2\theta = 22,5^\circ$ et 44° correspondant aux plans de graphite (002) et (100), respectivement (Figure 1.5). L'intensité de la ligne de base I_{am} du diffractogramme provient de la présence de carbone amorphe non aromatique dans le char [63]. Le pic (100) est attribué aux structures de type graphite dans le plan [64], et reflète la taille des feuillets aromatiques [65,66]. Plus le pic est étroit, plus le degré de condensation des cycles aromatiques est élevé. Le pic (002) traduit la distance inter-réticulaire entre les plans graphitiques des cristallites présents dans le char [67,68].

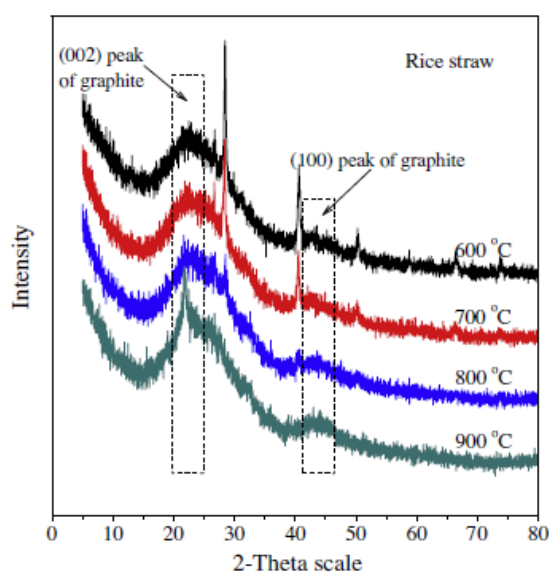


Figure 1.5 : Diffractogramme de chars issus de pyrolyse de de balles de riz [35].

Les trois techniques exposées sont utilisées dans cette étude pour caractériser les structures carbonées des chars. Leur principe est expliqué plus en détail dans le Chapitre 2.

b) Propriétés texturales

Les propriétés texturales des chars sont déterminantes pour leur capacité épuratoire. Cette structure physique détermine la surface d'échange entre le solide poreux et les polluants de la phase fluide (liquide ou gazeuse). L'interface entre les sites actifs du char et les polluants dépend donc directement des propriétés texturales des chars. Pour les décrire, différentes propriétés sont définies. Tout d'abord, trois classes de pores se distinguent en fonction de leur dimension selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [69,70] :

- micropores : $d_{\text{pores}} < 2 \text{ nm}$
- mésopores : $2 < d_{\text{pores}} < 50 \text{ nm}$
- macropores : $d_{\text{pores}} > 50 \text{ nm}$

Cette définition est générale puisqu'elle repose sur le diamètre de pores d_{pores} . Or, la géométrie des pores est très variable et rarement régulière, spécialement dans les matériaux comme les chars. En général, la mesure d_{pores} représente la distance entre deux parois opposées d'un pore. Différents types de pores se retrouvent dans les solides poreux (Figure 1.6) : des pores ouverts, accessibles directement depuis la surface ; des pores interconnectés, qui communiquent entre eux (I) ; des pores borgnes, ayant une seule connexion avec la surface (B) ; des pores traversant (T) et des pores fermés non accessibles (F). Selon leurs dimensions, les rugosités de surface (R) peuvent être considérées comme de la porosité de surface.

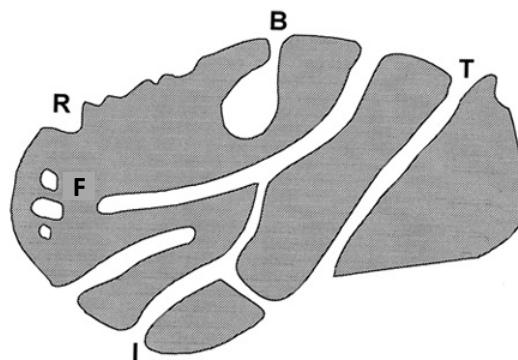


Figure 1.6 : Vue de coupe d'une particule poreuse présentant différents types de pores : fermé (F), rugosité (R), borgne (B) Traversant (T), Interconnecté (I). D'après [71].

La porosité ε_p désigne la proportion de volume de vide (ou pores) du matériau :

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_{tot}} \quad \text{Eq.(1.1)}$$

Avec :

- V_p : volume poreux (cm³) ;
- V_{tot} : volume total (cm³).

La structure des matériaux est aussi caractérisée par sa surface spécifique S_{sp} . Celle-ci désigne la surface développée par l'ensemble des pores pour un gramme de matériau [Eq.(1.2)]. Un facteur de forme Ψ est introduit pour tenir compte de la déviation à la sphéricité des particules.

$$S_{sp} = \frac{S_{tot} \cdot \Psi}{m} \quad \text{Eq.(1.2)}$$

Avec :

- S_{sp} : surface spécifique du matériau [m²/g_{char}] ;
- S_{tot} : surface totale [m²] ;
- Ψ : facteur de forme (égal à 1 dans le cas de particules sphériques) ;
- m : masse d'échantillon [g].

Des techniques analytiques basées sur l'adsorption de gaz ont été développées pour estimer la surface spécifique ainsi que la Distribution de la Taille des Pores (DTP). La DTP représente le volume poreux du matériau en fonction de la taille des pores. Historiquement, c'est en 1916 que Langmuir proposa une théorie d'adsorption monocouche qui permet de déterminer des surfaces spécifiques à partir d'adsorption de gaz [72]. L'adsorption monocouche désigne le recouvrement de la surface de l'adsorbant par une seule couche de molécules d'adsorbat. L'année 1938 vit la théorie BET (Brunauer-Emmett-Teller) apporter une extension à la théorie d'adsorption monocouche de Langmuir en ajoutant l'idée d'une adsorption multicouches traduite par la partie linéaire des isothermes d'adsorption [73]. Ces informations sont généralement obtenues à partir d'isothermes d'adsorption d'azote à 77 K. L'allure des isothermes d'adsorption et de désorption renseignent sur la structure poreuse du char. La classification de Brunauer distingue cinq types d'isothermes en fonction de leur allure, tandis que l'IUPAC liste les quatre principaux types d'hystérésis observées entre l'isotherme d'adsorption et de désorption [74]. Pour plus de détails, le lecteur peut se rapporter à de nombreux ouvrages, dont celui de *Rouquerol* [71] et de *Ruthven* [75].

Tableau 1.4 : Propriétés texturales de chars issus de pyrolyse de biomasse et déchets variés.
Données obtenues par adsorption d'azote à 77 K.

Biomasses	T pyrolyse (°C)	S _{sp} (m ² /g)	V _{Microp} (cm ³ /g)	V _{mésop} (cm ³ /g)	Réf
Boues de STEP	700	55	0,02	0,02	[76]
	700	45	0,02	0,01	[76]
	700	12	0,01	0,03	[76]
Boues de STEP	650	202	0,07	0,76	[77]
	950	92	0,04	0,30	[77]
Boues de STEP	350	14	nc	nc	[78]
	550	15	nc	nc	[78]
	750	34	nc	nc	[78]
Boues de STEP	400	96	0,04	0,10	[25]
	1000	19	0,01	0,02	[25]
Bois d'eucalyptus	600	570	0,22	nc	[79]
	800	589	0,22	nc	[79]
	900	362	0,23	nc	[79]
Bois de pin	450	1	nc	nc	[80]
	750	375	nc	nc	[80]
	1000	3,52	nc	nc	[80]
Bois de pin	350	214	0,12	nc	[81]
	500	501	0,25	nc	[81]
Ecorce de pin	350	24	0,01	nc	[81]
Bois de peuplier	350	136	0,06	nc	[81]
	500	354	0,14	nc	[81]
Sapin	600	405	nc	0,01	[82]
Chêne vert	600	316	nc	0,00	[82]
Pin cembro	600	361	nc	0,02	[82]
Chêne pyrénéen	600	314	nc	0,01	[82]
Charbon	900	1	nc	nc	[83]
Tige de maïs	600	13	0,01	0,00	[63]
	800	49	0,02	0,01	[63]
	1000	79	0,04	0,03	[63]
Paille de riz	600	5	0,00	0,01	[63]
	800	16	0,01	0,01	[63]
	1000	26	0,01	0,01	[63]
Paille de coton	800	40	0,02	0,01	[63]
	1000	50	0,02	0,02	[63]

nc : non communiqué

La structure physique des chars de pyrolyse dépend fortement de la nature de la biomasse initiale. Pour l'illustrer, le Tableau 1.4 donne les surfaces spécifiques et les volumes poreux de chars issus de pyrolyse lente de différents entrants, dont certains sont utilisées dans cette étude. Ces données illustrent la difficulté de travailler avec des biomasses et des déchets, et la nécessité de faire face à l'hétérogénéité de leur structure. Pour des conditions de production similaires (pyrolyse lente en atmosphère inerte), la

surface spécifique de chars issus de boues de stations d'épuration (boues de STEP) peut varier entre 12 et 202 m²/g. De manière analogue, des chars issus de bois de pin et produits par pyrolyse à 450 et 500 °C développent des surfaces spécifiques très différentes (entre 1 et 214 m²/g respectivement). Hormis certains chars produits à partir de bois naturels (pin, peuplier, eucalyptus), les chars de pyrolyse disposent généralement de volume microporeux ainsi que de surface spécifique relativement faibles (de 1 à 100 m²/g). Les entrants riches en espèces minérales développent peu de porosité durant la pyrolyse. Cela s'explique par le fait que la porosité est développée par l'élimination des composés volatils durant le traitement thermique et que la fraction carbonée contribue fortement à la porosité des chars. Ainsi, un matériau riche en espèces minérales, et donc pauvre en matière organique, libère peu de composés volatils durant la pyrolyse et contient de faibles quantités de carbone poreux [84].

La technique volumétrique basée sur l'adsorption-désorption de gaz n'est pas toujours adaptée aux chars de faible surface spécifique. Pour ces matériaux peu poreux, la quantité de gaz adsorbée par l'échantillon peut être inférieure à la quantité d'azote introduite dans le volume mort [70]. Les incertitudes de mesure sont alors importantes et la validité de l'analyse compromise. Les faibles surfaces spécifiques présentées dans le Tableau 1.4 sont difficilement mesurables par cette technique. Pour cette raison, les valeurs de surface spécifique doivent être accompagnées des isothermes d'adsorption et de désorption afin de prouver la validité de l'analyse.

c) Groupes oxygénés

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, la structure carbonée des chars est principalement constituée de cycles aromatiques plus ou moins grands dans lesquels des hétéroatomes (dont l'oxygène) sont insérés. Selon l'organisation des atomes d'oxygène au sein de la matrice carbonée, différents types de groupes oxygénés sont formés à la surface du char. Généralement, ces groupes oxygénés sont localisés sur les bords des feuillets de graphène. Les acides carboxyliques, les anhydrides d'acide, les phénols, les lactones, les esters, les quinones et les carbonyles sont les principaux groupements oxygénés observés dans la littérature [85]. D'autres fonctions sont aussi décrites dans certaines études comme les peroxydes ou les structures hydroxyles, chromènes ou pyrones [86]. En fonction des liaisons formées avec les atomes de carbone et la position de ces groupes dans la matrice carbonée, les groupes oxygénés possèdent des propriétés distinctes. La plupart de ces groupes sont des fonctions acides. Les acides carboxyliques sont considérés comme les acides les moins faibles tandis que les groupes phénol et lactone sont des acides très faibles. Au contraire, les groupes carbonyles, quinones et pyrones sont identifiés comme des fonctions basiques.

Différentes techniques sont employées pour identifier et quantifier ces groupes oxygénés à la surface de matériaux carbonés. La technique la plus couramment utilisée est la titration de Boehm. Celle-ci consiste à réaliser des titrations en employant différentes solutions (NaOH, NaCO₃ et NaHCO₃, par exemple) permettant de quantifier les principaux groupes oxygénés [87]. Cependant, les chars de pyrolyse contiennent de nombreux composés basiques (carbonates, oxydes, phénols) qui peuvent se solubiliser dans les solutions de Boehm et fausser la titration [88]. Une autre limite de cette méthode est qu'elle ne permet de quantifier que les sites acides ou basiques forts [89].

Deux techniques basées sur les interactions rayonnement-matière sont utilisées dans la littérature pour analyser les groupes oxygénés : la spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) [90,91] et la spectrométrie photoélectronique X (XPS) [92]. L'XPS consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés du matériau sous l'impact de rayons X d'énergie connue. Cette mesure permet de déterminer l'énergie de liaison qui est caractéristique de la nature de l'atome excité. Le principe de la spectrométrie IRTF est relativement proche. Sous l'effet d'un bombardement par un faisceau infrarouge de différentes longueurs d'ondes, les atomes et les liaisons chimiques d'un matériau vont absorber une partie de ce rayonnement. Le spectre infrarouge étant propre à chaque molécule ou groupe d'atome, les groupes oxygénés peuvent être identifiés par cette technique.

Enfin, la Désorption Programmée en Température (DPT) est aussi utilisée dans la littérature pour la caractérisation des groupes oxygénés. Cette technique consiste à chauffer le matériau jusqu'à 1000 °C dans une atmosphère inerte et à suivre la désorption de CO et de CO₂ en fonction de la température. Cette technique originale est basée sur la théorie de la distribution des énergies d'activation de la désorption [93].

Parmi ces différentes techniques, l'XPS et l'IRTF sont des analyses à l'échelle locale. La DTP est quant à elle une technique intermédiaire permettant de caractériser les groupes oxygénés d'un échantillon variant de quelques mg à quelques centaines de mg, selon les analyseurs utilisés. La titration de Boehm donne une information globale représentative de quelques grammes d'échantillon.

d) Espèces minérales

La biomasse et les déchets présentent des teneurs et des compositions en espèces minérales très variées. Les espèces minérales représentent 0,3 à 15 % en masse des biomasses végétales. Le bois contient généralement de 0,3 à 2 %m d'espèces inorganiques avec des teneurs pouvant atteindre 7 %m pour les essences tropicales [7]. Pour certains résidus agricoles comme les balles de riz, la teneur en espèces minérales peut atteindre 30 % [94,95]. La composition des cendres varie en fonction du type de biomasse mais aussi selon le lieu de croissance et la composition du sol. Les teneurs en

espèces minérales des déchets sont encore plus variables que celles des biomasses végétales. Par exemple, les boues de stations d'épuration peuvent contenir de 15 à 40 % d'espèces minérales selon le type de procédé mis en œuvre pour le traitement des eaux et la nature de l'effluent aqueux [76]. Au cours des procédés thermochimiques, une partie des espèces minérales peut être volatilisée tandis que l'autre reste en phase solide. En valorisation énergétique, ces espèces minérales sont appelées « cendres ».

La teneur et la composition des cendres de chars dépendent à la fois de la nature des biomasses initiales et des conditions opératoires du traitement thermique. Les cendres sont majoritairement constituées de métaux alcalins et alcalino-terreux (AAEM). Parmi ces espèces, les plus abondantes sont le calcium, le potassium, le magnésium et le sodium. Ces AAEM sont principalement présents sous forme de carbonates et d'oxydes. De nombreux métaux de transitions (manganèse, fer, cobalt, cuivre, zinc...) ou des composés comme le soufre, le silicium, le chlore et l'aluminium peuvent aussi se retrouver dans la composition des cendres. Durant les traitements thermiques, des associations complexes entre différents minéraux peuvent être formées (silicates, carbonates...).

Les trois déchets utilisés dans cette étude sont le bois de palettes usagées (bois de pin), les boues de coagulation-floculation et les déchets alimentaires. Les cendres de chars de pin sont principalement constituées de calcium, potassium et sodium [96,97]. Ces cendres représentent 0,4 à 2 % en masse du bois de pin [98].

La composition des boues de stations d'épuration dépend davantage du procédé d'épuration que de la nature initiale des eaux usées. *Ros et al.* ont étudié la composition des cendres de chars issus de gazéification de trois boues d'épuration municipales par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-AES) [76]. Pour des conditions de production similaires, la teneur en cendres des chars variait de 52 à 83 %. Les cendres étaient constituées de calcium, de silicium, de fer, d'aluminium, de phosphore et de potassium, en proportions très différentes selon le type de boues. Ces différences s'expliquent par le procédé de traitement des eaux usées utilisé. En effet, les procédés intégrant un bassin d'aération favorisent la dégradation des composés organiques et produisent des boues riches en cendres. L'aluminium et le fer contenus dans les cendres proviennent généralement de l'utilisation de sels d'aluminium et de sels de fer comme agents coagulant ou floculant.

La composition des déchets alimentaires fluctue quant à elle de manière significative selon les pays, les saisons et les moyens de collecte. Le taux de cendres est généralement compris entre 10 et 30 %. Bien qu'aucune composition modèle ne puisse être proposée, de fortes teneurs en silicium, calcium, chlore et aluminium (entre autres) peuvent être observées [97].

Les espèces minérales jouent un rôle primordial dans l'activité catalytique et la réactivité des chars. Des études ont mis en lumière le rôle catalytique de certains éléments pour la gazéification des chars [99], leur capacité d'épuration de métaux lourds en phase aqueuse [100] ou leur activité catalytique dans le craquage du méthane [22]. Certaines espèces minérales, comme Si et P, peuvent également jouer un rôle inhibiteur pour la réactivité des chars [99,101–103]. De nombreuses propriétés influent sur l'activité des espèces minérales : la taille des particules, leur distribution à la surface du char [104], leur structure cristalline, leurs interactions entre elles et avec la matrice carbonée du char. De plus, leur présence impacte le pH des chars. C'est pourquoi, une description précise de chacune de ces propriétés est nécessaire pour expliquer leur activité. Pour cela, de nombreux outils analytiques doivent être mis en œuvre.

L'identification et la quantification des espèces minérales sont généralement réalisées par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-AES) et spectrométrie de fluorescence des rayons X (Fluo X). L'ICP-AES est la technique quantitative la plus précise mais ne s'applique que sur de faibles quantités de matériaux (environ 0,2 à 0,3 g de matériau). Le résultat d'analyse n'est donc pas représentatif d'un matériau à la composition chimique hétérogène. Au contraire, la fluorescence X permet la quantification des espèces minérales contenues dans quelques grammes de matériau. De plus, l'analyse par fluorescence X s'effectue directement sur le solide alors que l'ICP nécessite une étape de dissolution.

La distribution des particules minérales à la surface des chars est analysée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) tandis que la DRX permet d'étudier la leur cristallinité. Comme expliqué plus haut, de nombreuses associations entre espèces minérales peuvent être formées durant le traitement thermique. Celles-ci sont étudiées par DRX, cartographie MEB ou spectrométrie photoélectronique X (XPS). En revanche, les interactions entre la matrice carbonée et les espèces minérales ne sont que peu étudiées.

Cette section a présenté les principales propriétés physico-chimiques des chars de pyrolyse. L'influence de la nature des entrants sur ces propriétés (cendres, porosité...) a été mise en lumière. La section suivante s'intéresse à l'impact des conditions de pyrolyse sur les propriétés physico-chimiques des chars résultants.

1.1.3 Influence des conditions de pyrolyse sur les propriétés des chars

Comme présenté dans la section 1.1.1, la vitesse de chauffe et la température de pyrolyse jouent un rôle majeur sur les rendements en produits de pyrolyse (char, gaz et

huiles) (Tableau 1.1), ainsi que sur leur composition. Cette section détaille l'influence des conditions de pyrolyse sur les propriétés physico-chimiques des chars.

a) Structure carbonée

Au cours de la pyrolyse, les macromolécules (hémicellulose, cellulose et lignine dans le cas de biomasses lignocellulosiques) composant la biomasse sont converties en réseaux tridimensionnels d'atomes de carbone. Comme présenté dans le paragraphe précédent, les chars sont des matériaux carbonés majoritairement désordonnés comprenant des structures ordonnées à courte distance. Ils consistent en des petites unités structurales aromatiques reliées entre elles par des liaisons éther et oléfiniques [105]. Le carbone désordonné comprend le carbone amorphe (non cristallin) et les chaînes aliphatiques (non aromatique). Des hétéroatomes (O et H) sont insérés dans la matrice carbonée. Lorsque la température de pyrolyse augmente, une partie des hétéroatomes est éliminée sous forme de composés volatils du fait de la scission des liaisons chimiques les plus faibles [106]. Les hétéroatomes non volatilisés restent chimiquement liés aux structures carbonées aromatiques et sont finalement transformés en complexes de surface [71]. La teneur en carbone et l'aromaticité du char augmentent donc avec la hausse de la température [107,108].

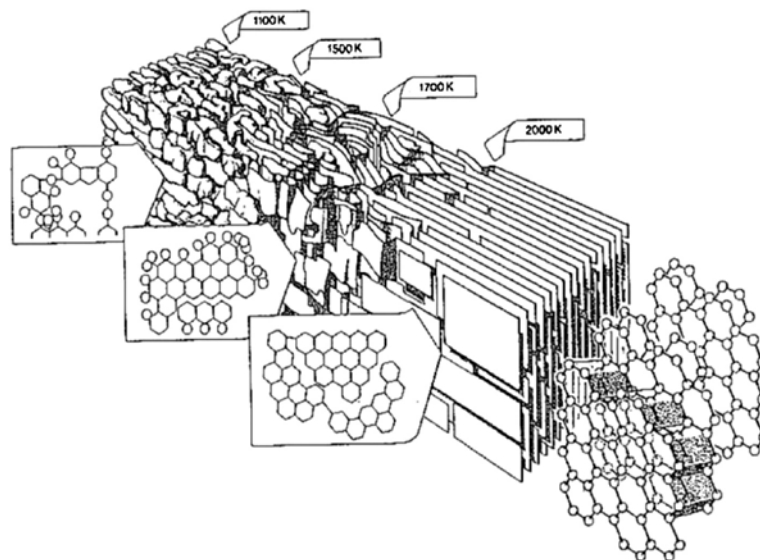


Figure 1.7 : Evolution de la structure du char avec la température de pyrolyse [108].

Le carbone amorphe et les chaînes aliphatiques sont également décomposés et libérés sous forme de composés volatils lorsque la température de pyrolyse augmente [83]. Les atomes de carbone résiduels forment des empilement de feuillets aromatiques plans, reliés entre eux de manière aléatoire [109]. Des interstices apparaissent alors entre ces empilements aléatoires et peuvent être colmatés par des matières condensables (goudrons, suies). Quand la température augmente encore, la structure carbonée s'ordonne et se graphitise (Figure 1.7), ce qui augmente la taille des cristallites

(empilements ordonnés de feuillets de graphène) [102]. Ce phénomène se traduit par un alignement progressif des feuillets de graphène à partir de 800 °C, puis par la formation d'empilements parfaitement alignés à des températures supérieures à 2100 °C [108].

b) Porosité

Le développement des pores durant la pyrolyse est contrôlé par de nombreux phénomènes [110,111] :

- la vitesse de volatilisation des fractions organiques (hétéroatomes, carbone désordonné) ;
- la vitesse de dépôt de coke produit par craquage d'hydrocarbures ;
- la vitesse de condensation des espèces condensables ;
- la vitesse de gazéification du carbone par les gaz de pyrolyse.

La quantité de matière volatile éliminée lors de la pyrolyse (en phases liquide et gazeuse) reflète la quantité de pores développés, tandis que la masse molaire des espèces volatiles est corrélée à la dimension de ces pores. Plus la masse molaire moyenne des espèces volatiles est faible, plus le diamètre des pores générés par la diffusion intraparticulaire des volatils sera petit [112]. Les chars produits par pyrolyse rapide (vitesse de chauffe élevée) ont des surfaces spécifiques supérieures aux chars de pyrolyse lente. Cela s'explique par la libération soudaine des volatils du solide qui altère la matrice carbonée et crée de la porosité [79,113].

La température de pyrolyse aussi impacte fortement la porosité du char. Son influence s'exerce en deux parties. D'une part, lorsque la température de pyrolyse s'élève, la surface spécifique, le volume poreux et le nombre de micropores augmentent du fait de l'élimination des matières volatiles. De plus, la structure commence à s'ordonner avec la formation d'empilements aléatoires de feuillets de graphène ondulés. Les interstices présents entre ces feuillets forment de la porosité s'ils ne sont pas colmatés par des matières condensables. D'autre part, lorsque la température augmente encore, le volume poreux et la surface spécifique diminuent sous l'effet conjugué de la hausse de l'ordre de la structure et de l'élargissement des pores ou de leur coalescence avec les pores voisins. Des mécanismes comme la fusion des espèces minérales ou la carbonisation de la matrice carbonée peuvent aussi accentuer la baisse du volume poreux [83,107]. Les températures auxquelles interviennent ces évolutions de porosité dépendent de la nature des entrants (biomasse ou déchet) pyrolysés. Ainsi, chaque matériau carboné dispose de sa propre structure poreuse formée par la volatilisation des hétéroatomes ainsi que par l'évolution et l'organisation des structures carbonées [114].

c) Espèces minérales

Les espèces minérales jouent un rôle catalytique lors des réactions de pyrolyse et de gazéification des chars [99,101]. Les métaux alcalins K et Na sont les plus actifs même si les alcalino-terreux (comme Ca) présentent aussi une activité significative [102]. Au cours du traitement thermique, les espèces les plus volatiles sont éliminées du solide vers la phase gazeuse. Tout d'abord, les espèces minérales monovalentes comme Na, K ou Cl sont volatilisées plus facilement que les autres [115,116]. Le chlore volatilise principalement sous forme de chlorure alcalin à des températures supérieures à 600 °C [117]. D'autres espèces minérales comme Si et P peuvent fondre sous l'effet de la température et annihiler l'effet catalytique des autres espèces minérales [99,101–103]. L'effet inhibiteur de Si s'exprime par la formation de silicates alcalins à partir de 600 °C [118,119], alors que P tend à recouvrir le potassium actif à partir de 800 °C [101]. Enfin, des formes minérales cristallines peuvent être formées au cours du traitement thermique (comme des carbonates) [120]. Les pyrolyses lentes utilisant de faibles vitesses de chauffe permettent de limiter la volatilisation des espèces minérales [121]. L'élimination des espèces minérales étant nettement moins prononcée que la volatilisation des hétéroatomes, la hausse de la température de pyrolyse entraîne une augmentation des teneurs en carbone et en cendres des chars.

1.1.4 Modification des chars

Les matériaux carbonés sont largement utilisés dans l'industrie comme adsorbants, catalyseurs ou supports de catalyseur. Les avantages de ces matériaux sont multiples. D'abord, étant produits à partir de déchets ou de biomasses, leur coût de production est faible. Ensuite, leurs propriétés physico-chimiques (porosité, espèces minérales, groupes oxygénés) sont intéressantes pour de nombreuses applications. Enfin, ces propriétés peuvent être facilement modifiées en fonction des applications visées. Trois types de modifications sont fréquemment utilisés : l'activation, l'imprégnation et l'oxygénation. Cette section décrit brièvement les objectifs visés par ces trois types de modification.

a) Activation

L'activation vise à développer la surface spécifique et la porosité des matériaux ainsi qu'à modifier la chimie de surface. Deux types d'activation se distinguent : l'activation physique et l'activation chimique.

L'activation chimique consiste à traiter les matériaux avec des agents chimiques liquides (ZnCl_2 , H_3PO_4 , NaOH , KOH) afin de dégrader et déshydrater la structure carbonée. Les chars sont ensuite chauffés à température modérée (300 – 500 °C). L'efficacité de cette activation dépend de la nature du précurseur et de ses interactions

avec l'agent activant. Les charbons activés chimiquement possèdent généralement une plus grande surface spécifique que les chars activés physiquement et peuvent avoir une microporosité bien contrôlée [121]. En revanche, cette méthode nécessite l'emploi et le recyclage des agents chimiques.

L'activation physique consiste quant à elle à chauffer le matériau à haute température (700 – 1000 °C) en présence d'un oxydant gazeux appelé « agent d'activation ». Généralement, la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone sont utilisés comme agent d'activation. Dans cette étude, l'activation physique à la vapeur d'eau est utilisée.

Au cours de l'activation physique, le carbone désordonné présent dans les interstices entre les feuillets de graphène réagit avec la phase gazeuse produisant du CO et du CO₂. Cette réaction permet de libérer les interstices et de « nettoyer » ainsi la porosité du char. La structure carbonée elle-même réagit ensuite avec l'agent d'activation menant à la formation de nouveaux pores ainsi qu'à l'élargissement des pores existant [109]. Contrairement à l'activation au CO₂ qui augmente la microporosité des matériaux, l'activation à la vapeur d'eau permet de développer l'ensemble des porosités (micro, méso et macroporosité) [121–123]. De plus, la surface spécifique des matériaux activés à la vapeur d'eau est généralement supérieure à celle des chars activés au CO₂ [124].

La température et la durée d'activation physique à la vapeur d'eau jouent un rôle majeur sur les propriétés finales du charbon actif. Des études ont montré que pour des durées d'activation courtes (30 min), la hausse de la température de 750 à 850 °C augmente significativement la surface spécifique, tandis que pour des durées d'activation plus longues (90 min), l'augmentation de la température a un effet négatif sur la surface spécifique [25,125]. L'activation permet également la chimisorption d'hétéroatomes (O et H) sur la structure carbonée des chars sous la forme de groupes fonctionnels. L'activation à la vapeur d'eau entraîne généralement une hausse du pH de surface du charbon actif ainsi qu'une augmentation de la quantité de groupes oxygénés basiques [126]. Une méthode uniquement dédiée à l'insertion de groupes oxygénés à la surface des chars est appelée l'oxygénation.

b) Oxygénation

Comme énoncé ci-dessus, l'oxygénation vise à greffer des groupes fonctionnels oxygénés à la surface des chars par chimisorption d'atomes d'oxygène issus d'un agent oxydant. Les méthodes d'oxygénation peuvent être divisées en deux familles : les imprégnations humides et les traitements secs.

En **imprégnation humide**, l'utilisation de puissants oxydants permet d'ajouter de nombreux groupes oxygénés mais diminue la surface spécifique du matériau. Les agents

oxydants les plus utilisés sont des solutions d'acide nitrique (HNO_3), d'acide phosphorique (H_3PO_4) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [127–129].

Les **traitements secs** en phase gazeuse sont connus pour augmenter la surface spécifique des chars tout en permettant une chimisorption d'oxygène comparable à celle obtenue en phase liquide [86,93]. Les oxydants les plus utilisés en phase gazeuse sont l'oxygène (O_2), l'ozone (O_3) et le protoxyde d'azote (N_2O). Le développement de la porosité au cours de l'étape d'oxygénation reste faible par rapport à l'étape d'activation. Les conditions opératoires telles que la température et la durée influent significativement sur l'efficacité et la sélectivité de l'oxygénation [86,130]. En effet, lorsque la température d'oxygénation augmente, le risque de voir des atomes d'oxygène réagir avec la matrice carbonée (réaction de combustion) au lieu de se chimisorber augmente. Un compromis doit être trouvé entre ces deux phénomènes en compétition. Généralement, les traitements secs en phase gazeuse s'effectuent à une température comprise entre 200 et 500 °C pour une durée variant de quelques minutes à quelques heures. Ces différentes méthodes permettent donc d'ajouter, à la surface des chars, les groupes oxygénés présentés dans le paragraphe 1.1.2.b).

c) Imprégnation

L'imprégnation est une méthode permettant de modifier la chimie du char en ajoutant des éléments actifs à sa surface. Ces espèces actives sont sélectionnées en fonction de l'application visée. Généralement, les espèces imprégnées pour le craquage des hydrocarbures sont des espèces métalliques (Ni, Fe, Co). Pour améliorer la capacité d'épuration d' H_2S , les chars sont imprégnés de solutions caustiques [131].

Il existe différentes méthodes d'imprégnation. L'imprégnation est dite « à sec » lorsque le volume de la solution d'imprégnant est égale au volume poreux du solide (ou support). Ainsi, toutes les espèces en solution pénètrent par capillarité dans le réseau poreux du support. Lorsque le volume d'imprégnant est supérieur au volume poreux du support, l'imprégnation est dite « humide » ou « en excès de solvant ». L'imprégnant est ensuite évaporé par séchage. Les solides peuvent aussi être imprégnés par la méthode de « dépôt précipitation » par laquelle la solution d'imprégnant est mise en contact avec le char et précipitée par ajout d'une base.

1.1.5 Valorisation des chars

A ce jour, les chars de pyrolyse peuvent être valorisés dans quatre types d'applications : remblais [132], amendement des sols, adsorption, catalyse et support de catalyseurs.

L'utilisation des chars en amendement des sols agricoles présente quelques avantages (dont l'amélioration des propriétés physiques et biologiques du sol) mais n'est

possible que si leur teneur en métaux lourds respecte les normes environnementales en vigueur [133–136]. De par leur surface spécifique importante, les chars activés sont utilisés depuis des millénaires comme adsorbants en phase liquide et gazeuse [71]. Les charbons actifs sont largement utilisés dans les industries cosmétiques et agroalimentaires pour des applications de décoloration [137]. Ils sont également mis en œuvre dans le traitement de l'eau pour l'adsorption de chlore ou de métaux lourds. L'adsorption de COV gazeux (benzène, toluène) ou de dioxine dans les gaz d'incinération sont quelques exemples des utilisations des charbons actifs en phase gazeuse. Enfin, les chars peuvent être utilisés comme catalyseurs ou support de catalyseurs grâce à leur surface spécifique importante ainsi qu'à leur teneur en espèces minérales. Ainsi, les chars de biomasses apparaissent comme des catalyseurs bon marché et efficaces pour de multiples applications : craquage des hydrocarbures [22,95,138], réduction des NO_x [139] ou l'estérification et la transestérification des graisses [140,141].

Jusqu'à présent, des charbons actifs aux propriétés contrôlées pour ces applications précises étaient produits. L'objectif de notre étude vise à utiliser un résidu de pyrolyse n'étant pas produit spécifiquement pour en faire un charbon actif, et le valoriser par différentes modifications telles que l'activation et l'oxygénation.

1.1.6 Conclusion partielle

Cette partie a mis en lumière la complexité de la structure physique et de la composition chimique des chars de pyrolyse. *A priori* considérés comme des matériaux carbonés désordonnés, les chars consistent en un complexe mélange de structures carbonées plus ou moins ordonnées contenant une grande variété d'espèces minérales et de groupes oxygénés. Ces propriétés varient significativement en fonction des conditions de pyrolyse et des entrants initiaux (biomasses ou déchets). De manière générale, plus la température augmente, plus le char devient riche en carbone ordonné et en espèces minérales. Leur faible coût de production et la possibilité de modifier leurs propriétés physico-chimiques par différents procédés font des chars de pyrolyse des matériaux intéressants pour la purification du syngas.

1.2 Syngas

La pyrogazéification consiste en une dégradation thermochimique de la biomasse par oxydation partielle à haute température (550-1600 °C) en un vecteur énergétique gazeux appelé syngas. Les trois fractions produites lors de la pyrolyse (gaz, huile et char) réagissent au contact d'un agent oxydant conduisant à la production du syngas. Ce gaz est principalement composé d'hydrogène (H₂) et de monoxyde de carbone (CO).

D'autres gaz sont présents dans le syngas comme le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et des hydrocarbures légers. Ce vecteur énergétique gazeux peut être valorisé dans de nombreuses applications en fonction de sa composition et de sa pureté.

1.2.1 Composition du syngas

Une étude bibliographique approfondie a permis de déterminer la composition d'un syngas modèle produit par gazéification de différentes biomasses à la vapeur d'eau [33,142–152]. Le Tableau 1.5 présente l'évolution de cette composition en fonction de la température. Avec la hausse de la température de gazéification, les concentrations en hydrogène et dioxyde de carbone augmentent alors que les concentrations en monoxyde de carbone, en méthane et en hydrocarbures légers diminuent. Pour la suite de l'étude, la composition du syngas modèle sera basée sur cette étude bibliographique.

Tableau 1.5 : Composition modèle du syngas produit par gazéification à la vapeur (d'après [33,142–152]).

T de gazéification (°C)	H_2 (%mol)	CO (%mol)	CO_2 (%mol)	CH_4 (%mol)	C_nH_m (%mol)
700	28 ± 5	39 ± 5	14 ± 5	12 ± 3	$3,5 \pm 2$
800	42 ± 5	30 ± 5	16 ± 8	$8,5 \pm 2$	$2,5 \pm 2$
900	$45,5 \pm 5$	$24,5 \pm 5$	$19,5 \pm 5$	$5,5 \pm 3$	$1,5 \pm 2$

Le syngas contient des produits gazeux partiellement oxydés ayant un fort pouvoir calorifique. Ce gaz peut être valorisé dans de nombreuses applications à rendement énergétique élevé, ce qui rend le procédé de pyrogazéification attractif par rapport à la combustion. Un autre atout réside dans la possibilité d'utiliser ce gaz longtemps après sa formation et dans des équipements éloignés du gazéifieur [19]. En effet, le syngas peut être brûlé dans des chaudières traditionnelles ou dans des procédés de conversion énergétique plus efficaces, comme les moteurs et les turbines à gaz. Le syngas peut également servir de combustible réducteur pour la production d'électricité par des piles à combustible. Enfin, les principales espèces du syngas (H_2 et CO) peuvent servir de précurseurs chimiques pour la synthèse de produits chimiques (méthanol, éthanol) et de biocarburants liquides *via* le procédé Fischer-Tropsch. Cependant, de nombreuses impuretés initialement contenues dans la biomasse et des polluants générés par une gazéification incomplète sont présents dans le syngas et compromettent sa valorisation.

1.2.2 Les polluants du syngas

Comme indiqué ci-dessus, le syngas est pollué par de nombreux contaminants. Les principaux sont : les goudrons, le sulfure d'hydrogène (H_2S), le chlorure d'hydrogène

(HCl), l'ammoniac (NH₃), les particules, les composés alcalins et les métaux lourds. Les concentrations de ces polluants dans le syngas varient en fonction des biomasses et des déchets entrants, des conditions opératoires mais également des technologies de gazéificateurs utilisées. Les gammes de concentrations en polluants dans le syngas sont présentées dans le Tableau 1.6.

Tableau 1.6 : Principaux polluants du syngas et leur gamme de concentration.

Polluants	Concentration	Réf
Goudrons	5 – 200 g/Nm ³	[153]
H₂S	100 – 30000 ppm	[154]
HCl	1 – 500 ppm	[155]
NH₃	500 – 14000 ppm	[156,157]
Particules	100 - 8000 mg/Nm ³	[158]

La présence d'HCl résulte du chlore contenu dans les déchets (PVC, solvants chlorés...) ou des sels inorganiques, comme NaCl, contenus dans le bois, le papier ou les cartons. Le NH₃ provient essentiellement de l'azote contenu dans les biomasses et déchets. La présence de particules solides non combustibles (espèces minérales ou métaux lourds volatilisés), et de suies génèrent une quantité significative de particules dans le syngas. Le soufre contenu dans les entrants est réduit en H₂S durant la gazéification. Un autre composé soufré est également présent dans le syngas, mais en plus faible quantité : l'oxysulfure de carbone (COS). Enfin, les goudrons sont formés à partir de la dégradation de la matière organique au cours de la pyrolyse.

Tableau 1.7 : Normes de pureté du syngas pour les différentes applications [153,159].

Polluants	Moteurs thermiques	Turbine à Gaz	Synthèse de méthanol	Fischer Tropsch
Goudrons	< 100 mg/Nm ³	< 5 mg/Nm ³	0,01 à 1 mg/Nm ³	0,1 mg/Nm ³
H₂S	< 70 ppm	< 0,7 ppm	< 0,1 ppm	< 0,01 ppm
HCl	< 6 ppm	< 0,6 ppm	< 0,06 ppm	< 0,01 ppm
NH₃	< 70 ppm	< 1,5 ppm	< 0,1 ppm	0,02 ppm
Particules	< 50 mg/Nm ³	< 30 mg/Nm ³	< 0,02 mg/Nm ³	0
Alcalins	< 1 mg/Nm ³	0,24 mg/Nm ³	0	≈ 0

Chacune de ces impuretés compromet l'utilisation du syngas dans les applications en aval. En effet, le gaz doit répondre à certaines normes de pureté pour être valorisé. Le Tableau 1.7 présente les exigences de pureté des différents procédés de valorisation du syngas.

Pour atteindre ces niveaux de pureté, un ou plusieurs procédés d'épuration doivent être mis en œuvre en sortie du gazéifieur. Les procédés de traitement du syngas peuvent être divisés en deux approches : le nettoyage des gaz en aval du gazéifieur (**méthodes secondaires**) et le traitement au sein même du gazéifieur (**méthodes primaires** ou *in-situ*). De nombreuses technologies ont été développées pour répondre à cette problématique. Le Tableau 1.8 liste les technologies d'élimination des polluants du syngas ainsi que les risques associés à leur présence.

Tableau 1.8 : Technologies de traitement du syngas et risques associés à chaque polluant [159–161].

Polluants	Procédés d'élimination	Risques
Goudrons	Craquage catalytique	Condensation à haute température ($T < 400\text{ °C}$)
	Craquage thermique	
	Séparation physique (séparateur de particules, précipitation électrostatique)	Encrassement / Colmatage
	Plasma non thermique	Désactivation des catalyseurs
	Absorption par lavage à l'eau / à l'huile	Corrosion
H₂S	Absorption (physique ou chimique)	Cancérigène
	Oxydation haute température	Corrosion
	Absorption dans un solvant (solutions amines)	Empoisonnement des catalyseurs
	Procédé Claus (production de S élémentaire)	Pollution (rejets de SO ₂ après combustion)
	Procédé redox en phase liquide	
	Biofiltration	
HCl	Adsorption	Encrassement / Colmatage
	Lavage humide	Corrosion
	Lavage semi-sec (atomisation de lait de chaux)	Pollution
NH₃	Oxydation catalytique	
	Décomposition thermique	
	Absorption dans l'eau	
	Procédés biologiques	
Particules	Séparation inertielle (cyclone, impacteurs, agglomérateurs)	Encrassement / Colmatage
	Barrières de filtration (rigides, en tissus, à lits granulaires fixes ou mobiles)	Désactivation des catalyseurs
	Séparation électrostatique	
	Lavage humide	
	Filtres catalytiques	
Alcalins	Lavage humide	Encrassement
	Adsorption	Corrosion

Le frein technologique majeur à la commercialisation à grande échelle du procédé de pyrogazéification réside précisément dans le développement d'un procédé d'épuration du syngas peu onéreux, fiable, et suffisamment efficace pour répondre aux spécifications et aux normes de qualité exigées par les procédés de valorisation du syngas [19]. Dans ce cadre, cette thèse s'intéresse à l'élimination de deux polluants majeurs du syngas : l' H_2S et les goudrons. Les deux parties suivantes présentent plus en détails l'état de l'art concernant l'élimination de ces deux polluants.

1.3 Elimination d' H_2S

1.3.1 H_2S : sources et problématiques

La présence de gaz soufrés dans le syngas résulte de la teneur initiale en soufre dans les entrants (biomasses et déchets). Le soufre est principalement présent sous forme de sulfure d'hydrogène (H_2S) et d'oxysulfure de carbone (COS), et non de dioxyde de soufre (SO_2) du fait du caractère réducteur du syngas (présence d'hydrogène). De faibles quantités de sulfure de carbone (CS_2) et de composés organiques soufrés peuvent être présentes dans le syngas en fonction des conditions de gazéification. La quantité de gaz soufrés présents dans le syngas varie généralement entre 100 et 200 ppm selon la nature des entrants, les conditions opératoires et la technologie du gazéifieur. Cette concentration peut atteindre 30000 ppm dans certains cas [154]. Les polluants soufrés causent des problèmes de corrosion des surfaces métalliques et peuvent empoisonner les catalyseurs utilisés pour purifier le syngas. Si le syngas est utilisé en combustion (moteur, turbine), la présence de composés soufrés va générer le rejet de dioxyde de soufre (SO_2) principalement responsable de pluies acides. C'est pourquoi, les composés soufrés doivent être éliminés du syngas afin de répondre aux normes de pureté exigées par les différentes applications (Tableau 1.7). Pour cela, divers procédés d'élimination de l' H_2S ont été développés (Tableau 1.8).

1.3.2 Les procédés d'élimination de l' H_2S

Plusieurs procédés sont utilisés dans l'industrie pour la désulfuration des gaz. Parmi eux, certains visent à produire du soufre élémentaire alors que d'autres n'ont pour objectif que la séparation de l' H_2S du reste de l'effluent gazeux.

a) Production de soufre élémentaire

▪ Procédé Claus

Le procédé Claus est très largement utilisé dans la désulfuration des gaz acides générés par l'activité pétrochimique. Ce procédé vise à transformer l' H_2S en soufre élémentaire par le biais de deux étapes. La première consiste en une oxydation à haute

température (850 °C) de l'H₂S en SO₂, et la deuxième consiste en une réaction catalytique réalisée entre 250 et 300 °C entre l'H₂S et le SO₂ pour former du soufre élémentaire et de l'eau. Pour que cette réaction soit complète, il faut que le ratio H₂S/SO₂ en entrée de l'étape catalytique soit exactement de 2. Pour cette raison, ce procédé n'est pas adapté à l'épuration du syngas car le ratio H₂S/SO₂ n'est pas contrôlé et présente généralement une valeur supérieure à 2.

▪ Oxydation sélective

Cette méthode vise à oxyder l'H₂S en soufre élémentaire en une seule étape décrite par l'Eq.(1.3). Cette réaction se déroule généralement entre 200 et 350 °C et présente l'avantage de ne pas avoir de limitation liée à l'équilibre chimique, contrairement à la deuxième étape du procédé Claus [162].



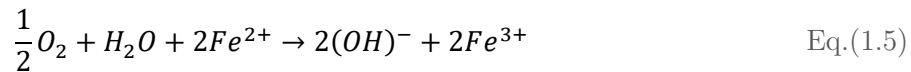
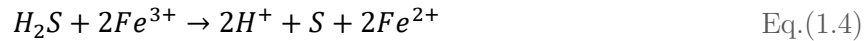
Afin d'accélérer cette réaction, différents catalyseurs ont été testés. *Yasyerli et al.* ont étudié l'efficacité de catalyseurs Cu-V et Cu-V-Mo pour la désulfuration des gaz à 300 °C [162]. Lorsque le catalyseur est sous forme réduite ou partiellement réduite, l'H₂S est oxydé en soufre élémentaire. En revanche, dès que le catalyseur se trouve sous forme oxydée, l'H₂S s'oxyde en SO₂ ce qui ne présente plus aucun intérêt.

De nombreuses études se sont intéressées à la mise en œuvre de chars et charbons actifs pour cette application. Pour *Klein et Henning*, l'efficacité de l'oxydation dépend principalement du ratio H₂S/O₂. Cependant, une imprégnation des charbons actifs avec du fer ou de l'iode permet d'augmenter significativement l'activité du catalyseur pour une température comprise entre 40 et 150 °C [163]. *Bashkova et al.* ont testé cinq charbons actifs commerciaux pour la désulfuration de gaz à 150 °C [164]. Les résultats indiquent que l'efficacité des matériaux augmente lorsque les chars contiennent des composés aromatiques azotés, un grand volume microporeux et des groupes oxygénés basiques.

Cependant, les procédés d'oxydation catalytique présentent des problèmes de sélectivité. Des coproduits soufrés indésirables tels que du dioxyde de soufre, des sulfures, du thiosulfate ou des sulfates peuvent être générés [165,166].

▪ Réduction en lavage humide

Cette méthode vise à oxyder l'H₂S en une seule étape lors du lavage humide du gaz par des solutions métalliques. Le vanadium est le catalyseur le plus utilisé pour cette application. La régénération s'effectue par un traitement à l'acide. Récemment, des catalyseurs à base de fer ont été utilisés dans ce procédé [159]. L'élimination de l'H₂S et la régénération de la solution de fer sont régis par les Eq.(1.4) et Eq.(1.5) :



b) Elimination d'H₂S

▪ **Absorption**

Les solvants chimiques sont largement utilisés dans l'industrie pour absorber l'H₂S (solutions d'amines principalement). Cette méthode consiste à créer de faibles liaisons chimiques entre l'H₂S (gaz acide) et une solution basique (amines). Après cette étape d'absorption, une étape de stripping sépare l'H₂S du solvant, permettant ainsi sa régénération. En revanche, le COS également présent dans le syngas n'est pas efficacement éliminé par absorption aux amines. Celui-ci doit donc être hydrogéné en H₂S avant élimination [159]. Un autre inconvénient de cette méthode réside en l'absorption parallèle d'autres gaz acides présents dans le syngas, principalement le CO₂ [167].

Des procédés d'absorption utilisant des solvants physiques ont été développés. Contrairement aux solvants chimiques, ces procédés présentent une grande sélectivité et absorbent également le COS. Les solvants les plus utilisés sont le polyéthylène glycol, le diméthyléther et le méthanol. A cause de l'absorption d'hydrocarbures dans les solvants physiques, ces procédés ne sont pas utilisés dans l'industrie pétrochimique. Les deux procédés principaux basés sur cette séparation sont les procédés Selexol et Rectisol.

▪ **Biofiltration**

La biofiltration est un procédé qui utilise des microorganismes présents sous forme de biofilm à la surface d'un substrat poreux [168]. L'H₂S passant à travers ce lit filtrant est transféré de la phase gazeuse au biofilm, puis métabolisé par les microorganismes. De nombreux paramètres influent sur l'efficacité épuratoire de ce système : l'apport en air et en eau des microorganismes, la concentration en H₂S dans la phase gazeuse, le pH du lit ou encore la nature du substrat. Opérant dans des conditions optimales, cette méthode permet d'atteindre des taux d'abattement d'H₂S intéressants [169]. Cependant, les procédés basés sur des organismes vivants présentent l'inconvénient d'être plus sensibles aux variations des conditions opératoires, ont des cinétiques de réaction lentes et nécessitent la présence d'oxygène. Pour ces raisons, ce traitement n'est pas adapté à l'épuration du syngas.

▪ **Adsorption**

Les procédés d'adsorption reposent soit sur la physisorption, soit sur la chimisorption. La physisorption (ou adsorption physique) implique de faibles interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant tandis que la chimisorption (ou adsorption

chimique) immobilise le polluant à la surface de l'adsorbant en créant des liaisons covalentes. Les adsorbants sont jugés sur leur capacité d'épuration, leur sélectivité, mais aussi sur la facilité de leur régénération. Cette étape s'effectue généralement par traitement thermique ou lavage en solution. Classiquement, les adsorbants fixant les polluants par physisorption sont facilement régénérables tandis que les polluants liés par chimisorption au solide sont difficilement éliminés. C'est pourquoi, la physisorption est dite « réversible » alors que la chimisorption est dite « irréversible ». L'élimination de l'H₂S par adsorption en phase gazeuse peut avoir lieu à haute et à basse température.

Adsorption à haute température

Ce procédé a été étudié pour l'élimination de l'H₂S contenu dans le syngas. Se déroulant généralement entre 500 et 900 °C, les adsorbants peuvent être introduits directement dans les gazéificateurs ou se trouver dans un réacteur en aval.

Parmi les matériaux utilisés dans le gazéifieur, les dolomites (CaMg(CO₃)₂), le calcaire (CaCO₃) et l'acétate de calcium (C₄H₆CaO₄) ont montré de bonnes performances pour ces applications [170,171]. L'étape de calcination de ces roches joue un rôle prépondérant sur leur efficacité épuratoire [172] car elle entraîne une hausse du ratio Mg/Ca, pour les dolomites, ainsi que le développement de la porosité [173]. Cependant, l'efficacité épuratoire des matériaux dépend fortement de la température et de la teneur en vapeur d'eau dans le syngas. Ces matériaux présentent l'inconvénient majeur de ne pas être régénérables. Ils doivent donc être oxydés avant enfouissement.

Les adsorbants à base d'oxydes métalliques sont, quant à eux, utilisés dans des réacteurs en aval du gazéifieur. Ces matériaux présentent l'avantage d'être régénérables. Les oxydes métalliques sont d'abord convertis en sulfures sous l'effet du gaz réducteur, puis peuvent être régénérés par l'utilisation d'oxydant (vapeur d'eau, oxygène). Le mécanisme se résume donc en une sulfuration des espèces métalliques jusqu'à saturation du matériau, puis une oxydation des phases actives pour la régénération. Les oxydes métalliques les plus performants sont les oxydes de fer et de manganèse, suivis du cuivre et du molybdène [174]. *García et al.* ont étudié l'efficacité de différents chars de gazéification pour la désulfuration de gaz à une température comprise entre 700 et 900 °C [175]. De par leur forte teneur en espèces minérales, les chars de boues de stations d'épuration présentaient des capacités d'adsorption supérieures aux chars de lignite et aux chars de charbon (12 gs/100 g_{matériau} [grammes de soufre pour 100 g de matériau], contre 0 et 5 gs/100 g_{matériau}, respectivement).

Adsorption à basse température

L'adsorption d'H₂S à basse température est un procédé très utilisé pour la désulfuration de l'air ambiant. De nombreux matériaux ont montré une bonne efficacité

de traitement pour l'adsorption de l' H_2S à température ambiante. Les zéolithes ont une efficacité épuratoire intéressante pour l'adsorption d' H_2S voire la co-adsorption H_2S/CO_2 [176]. Le mécanisme d'adsorption dépend fortement du ratio Si/Al des zéolithes. Plus ce ratio augmente, plus le mécanisme se déplace de la chimisorption à la physisorption. De nombreux oxydes métalliques ont également démontré leur efficacité pour l'adsorption d' H_2S . Parmi eux, on retrouve principalement les oxydes de zinc, de cobalt et de fer [177–181]. Bien qu'efficaces, ces matériaux présentent des coûts de fabrication relativement élevés et ne sont pas régénérables. C'est pourquoi, le développement d'adsorbants peu onéreux est une thématique importante.

Dans cette optique, des hydroxyapatites pouvant être formées à partir de coquilles d'œufs ou d'os d'animaux ont été dopées par imprégnation de différents métaux (fer, plomb et zinc) [182]. L'étude a montré que le fer est le métal le plus actif et que l'imprégnation humide permet une meilleure dispersion des phases actives que l'imprégnation par échange cationique. Des charbons actifs produits à partir de nombreux déchets et biomasses ont également été testés comme adsorbants d' H_2S : coques de noix de coco [183], boues de stations d'épuration [76,77,184], tourbe [185], charbon [185], noyaux d'olive [187], coke [188], viande et os [189], carbonates de calcium [190] etc. Le Tableau 1.9 liste les capacités d'adsorption de quelques chars activés non imprégnés.

Tableau 1.9 : Capacités d'adsorption de quelques chars activés non imprégnés.

Charbons actifs	Capacité d'épuration (mg_{H_2S}/g)	Réf
Tourbe	9 – 26	[185]
Charbon	22	[185]
Boues de STEP	19	[184]
	23 – 62	[76]
	9 – 78	[77]
Viandes et os	14 – 20	[189]

Un comparatif des différentes techniques d'élimination de l' H_2S est présenté dans le Tableau 1.10.

Dans cette thèse, l'élimination d' H_2S à température ambiante par adsorption/réaction est étudiée. C'est pourquoi, la prochaine section présente les bases théoriques du phénomène d'adsorption avant de proposer un état de l'art relatif à l'utilisation de matériaux carbonés pour cette application.

Tableau 1.10 : Avantages et inconvénients des principales méthodes de désulfuration des gaz.

Techniques d'épuration	Avantages	Inconvénients
Procédé Claus	<ol style="list-style-type: none"> 1. Grande efficacité 2. Conversion totale en soufre élémentaire 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Nécessite de hautes températures 2. Utilisation de catalyseurs métalliques onéreux 3. Exige un ratio H₂S/SO₂ constant et égal à 2
Oxydation sélective	<ol style="list-style-type: none"> 1. Températures modérées (50-350 °C) 2. Production de soufre élémentaire 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Utilisation de catalyseurs métalliques onéreux 2. L'oxydation des catalyseurs annule leur sélectivité 3. Produits de nombreuses espèces soufrées
Réduction en lavage humide	<ol style="list-style-type: none"> 1. Production de soufre élémentaire 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Utilisation de catalyseurs métalliques onéreux 2. Régénération par l'emploi de solutions acides 3. Génération d'eau polluée
Absorption	<ol style="list-style-type: none"> 1. Grande efficacité 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Utilisation de solvants chimiques 2. Stripping nécessaire à la régénération des solvants 3. Sélectivité (absorption parallèle d'autres gaz acides)
Biofiltration	<ol style="list-style-type: none"> 1. Bonne efficacité 2. N'utilise pas d'agents chimiques 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sensible aux variations de conditions opératoires 2. Cinétiques de réactions lentes 3. Exige un apport régulier et précis d'oxygène et d'eau
Adsorption	<ol style="list-style-type: none"> 1. Efficacité élevée 2. Utilisation de matériaux peu onéreux 3. Faibles coûts d'investissement et d'opération (épuration à température ambiante) 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sélectivité peu connue en présence d'autres gaz acides 2. L'utilisation d'agents chimiques favorise la capacité épuratoire des charbons actifs 3. Régénération nécessaire des adsorbants saturés

1.3.3 Adsorption d'H₂S sur des matériaux carbonés

a) Adsorption : définitions et principes théoriques

Le terme d'adsorption désigne le phénomène de fixation de molécules issues d'une phase fluide liquide ou gazeuse (adsorbat) sur la surface d'un solide (adsorbant). Les molécules d'adsorbat fixées sur la surface du solide forment la phase adsorbée. Le phénomène d'adsorption est un processus exothermique. Deux types d'adsorption sont à distinguer car ils mettent en jeu des liaisons de nature différente :

- **La chimisorption** (ou adsorption chimique), est un phénomène lent durant lequel des liaisons chimiques relativement fortes sont créées entre l'adsorbat et l'adsorbant (> 40 kJ/mol) : liaisons covalentes, complexation.
- **La physisorption** (ou adsorption physique) met en jeu des forces d'interactions dipolaires entre les molécules d'adsorbat et le solide, formées à partir des polarisations des molécules (interactions de Van der Waals). Ces interactions sont plus faibles que dans le cas de la chimisorption (< 40 kJ/mol). Ce phénomène rapide et réversible permet la récupération des espèces adsorbées grâce à une étape de désorption réalisée par hausse de la température, baisse de la pression ou lavage.

Les principales caractéristiques qui différencient ces deux modes d'adsorption sont listées dans le Tableau 1.11 [75]. Conceptuellement utile, cette distinction entre les deux modes d'adsorption n'est que rarement aussi marquée. De nombreux cas intermédiaires impliquant à la fois l'adsorption physique et chimique existent.

Tableau 1.11 : Propriétés différenciant les deux modes d'adsorption [75].

Physisorption	Chimisorption
Faible chaleur d'adsorption (< 2 ou 3 fois la chaleur latente d'évaporation)	Forte chaleur d'adsorption (> 2 ou 3 fois la chaleur latente d'évaporation)
Phénomène non spécifique	Phénomène grandement spécifique
Monocouche ou multicouche	Monocouche uniquement
Pas de dissociation de l'adsorbat	Peu impliquer dans la dissociation
Significative uniquement à relativement faibles températures	Possible sur une large gamme de température
Rapide, non activée, réversible	Activée, peut être lente et irréversible
Pas de transfert d'électrons bien que la polarisation de l'adsorbat puisse avoir lieu	Transfert d'électrons menant à la formation de liaison entre l'adsorbat et la surface

Moins consommateur d'énergie que les procédés de distillation et d'absorption, l'adsorption représente l'une des principales techniques de séparation et de purification

de gaz et de liquides. L'adsorption se déroule généralement dans un milieu solide de grand volume poreux contenant des pores de petites tailles. Les molécules d'adsorbat se déplacent au sein du volume poreux par diffusion. L'étude de cette problématique est exprimée par la résistance diffusionnelle. Les phénomènes de transfert de matière dans les milieux poreux sont détaillés en Annexe 1.1.

La séparation par adsorption peut se réaliser à partir de trois mécanismes différents : stérique, cinétique et équilibre thermodynamique [191]. La **séparation stérique** est basée sur le fait qu'un adsorbant possède des pores de dimensions telles qu'ils permettent aux petites molécules de diffuser à l'intérieur tandis que les plus grosses molécules sont exclues. La séparation par **équilibre thermodynamique** se base sur les différences d'affinités que développe l'adsorbant avec les espèces en présence. Les espèces préférentiellement adsorbées sont fixées par le solide alors que les autres demeurent en phase fluide. La **sélectivité cinétique** est conduite par les écarts de vitesses de diffusion des espèces de la phase fluide dans le réseau poreux de l'adsorbant. Ainsi, en contrôlant le temps de passage, les espèces diffusant le plus rapidement dans l'adsorbant sont éliminées du fluide. Selon le type de séparation mis en jeu, l'influence des équilibres thermodynamiques sur le processus d'adsorption est plus ou moins grande.

Les principes majeurs de l'adsorption étant expliqués, le paragraphe suivant présente un état de l'art relatif à l'adsorption d'H₂S à faible température par des matériaux essentiellement carbonés.

b) Adsorption de l'H₂S à basse température sur des matériaux carbonés

L'élimination d'H₂S par adsorption-réaction sur des charbons actifs à température ambiante est une solution très intéressante, de par le faible coût d'investissement et de fonctionnement du procédé. Par abus de langage, le terme « adsorption » est utilisé dans la littérature pour englober l'ensemble des phénomènes menant à la fixation de l'H₂S. L'efficacité d'épuration et les mécanismes mis en jeu dépendent à la fois des conditions opératoires et des propriétés physico-chimiques des chars. Ces deux aspects sont discutés dans ce paragraphe.

▪ **Rôle de l'eau**

Bien que récemment, des travaux de recherche aient été menés sur l'utilisation de charbons actifs pour la désulfuration du biogaz et biométhane [192–194], la majorité des travaux traitant de l'adsorption d'H₂S sur des charbons actifs vise à désulfurer l'air ambiant. C'est pourquoi, l'eau et l'oxygène sont présents dans les matrices gazeuses employées au cours de ces études. La présence d'eau ou d'humidité dans le système d'adsorption d'H₂S influence fortement les mécanismes mis en jeu. Dans les travaux de

recherche réalisés sur ce sujet, l'eau provient soit de l'humidité de l'air alimentant le réacteur, soit d'une étape de pré-humidification des matériaux.

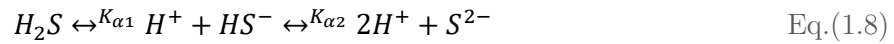
En présence d'humidité, l'eau adsorbée forme un film liquide à la surface des micro- et méso-pores des charbons actifs, favorisant l'oxydation de l'H₂S en soufre élémentaire et en acide sulfurique [Eq.(1.6) et Eq.(1.7)]. L'H₂S diffuse dans les pores et se dissout dans le film d'eau avant d'être dissocié en ions HS⁻ [Eq.(1.8)]. Dans le même temps, les molécules d'oxygène provenant de l'eau ou de l'air diffusent dans les pores et s'adsorbent dissociativement à la surface du charbon actif [Eq.(1.9)]. L'adsorption dissociative désigne le phénomène d'adsorption qui s'accompagne d'une dissociation en au moins deux fragments de l'adsorbat, tous étant liés à la surface de l'adsorbant. La réaction entre les ions HS⁻ et l'oxygène dissociativement adsorbé O* mène à la formation de soufre élémentaire au sein du film liquide [Eq.(1.10)]. Des réactions parallèles peuvent former d'autres produits soufrés oxydés, comme le dioxyde de soufre SO₂ [Eq.(1.11)] et l'acide sulfurique H₂SO₄ [Eq.(1.14)] [195].

Les réactions de base peuvent être décrites par :



Ces équations générales comportent les réactions suivantes :

Dissociation de l'H₂S dans le film d'eau :



Avec K_{α1}=10⁻⁷ et K_{α2}=10⁻¹³ : les constantes d'acidité de l'H₂S pour la 1^{ère} et la 2^{ème} étape de dissociation.

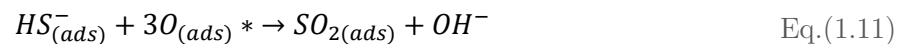
Adsorption dissociative de l'oxygène :



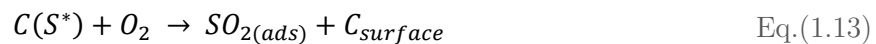
Réaction entre les ions HS⁻ et l'oxygène adsorbé dissociativement :



Formation de dioxyde de soufre :

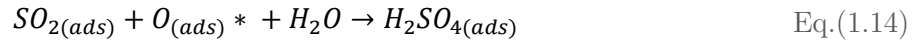


et/ou



$C_{surface}$ étant un site actif libre de la surface carbonée et $C(O)$ un groupe oxygéné.

Formation d'acide sulfurique :



Formation d'eau :



En promouvant ainsi l'oxydation de l'H₂S, la présence d'eau favorise significativement les capacités d'adsorption des charbons actifs. Quelques exemples en attestant sont rapportés ci-dessous.

Ros et al. ont étudié l'efficacité épuratoire vis-à-vis de l'H₂S de chars produits par gazéification de différentes boues d'épuration (10 °C/min, 700 °C, 30 min) [76]. L'adsorption a été réalisée avec et sans pré-humidification des chars (balayage 12 h par de l'air humide, HR = 100 %). Pour chaque essai, l'H₂S à 1 %vol est mélangé dans de l'air à 40 % d'humidité relative (HR). Les résultats présentés dans le Tableau 1.12 soulignent l'effet bénéfique de l'humidité pour la capacité d'épuration de ces chars à forte teneur minérale. Toutefois, le char le plus efficace dans cette étude est celui ayant le pH de surface le plus élevé (12,1 contre 8,1 et 7,3). Le pH de surface est susceptible d'alcaliniser le film d'eau ce qui favoriserait également l'absorption d'H₂S dans ce film. La hausse de la capacité d'épuration des chars en présence d'humidité pourrait donc s'expliquer par l'effet combiné de l'adsorption d'H₂S et de son absorption dans le film d'eau. La solubilité de l'H₂S dans l'eau à 20 °C n'étant que de 3980 mg/L [196], la contribution de l'absorption ne deviendrait significative que pour des taux d'humidité très élevés.

Tableau 1.12 : Influence de l'humidité sur la capacité d'épuration d'H₂S de chars de boues de station d'épuration [76].

Entrants	Capacité d'épuration d'H ₂ S (mg _{H₂S} /g)	
	Chars secs	Chars préhumidifiés
Boues 1	23	39
Boues 2	30	40
Boues 3	62	131

Selon le diagramme de prédominance des espèces soufrées en phase aqueuse à 25 °C (Figure 1.8), les espèces prédominantes sont l'H₂S pour des pH inférieurs à 7, le HS⁻ pour des pH compris entre 7 et 13, et le S²⁻ pour des pH supérieurs à 13.

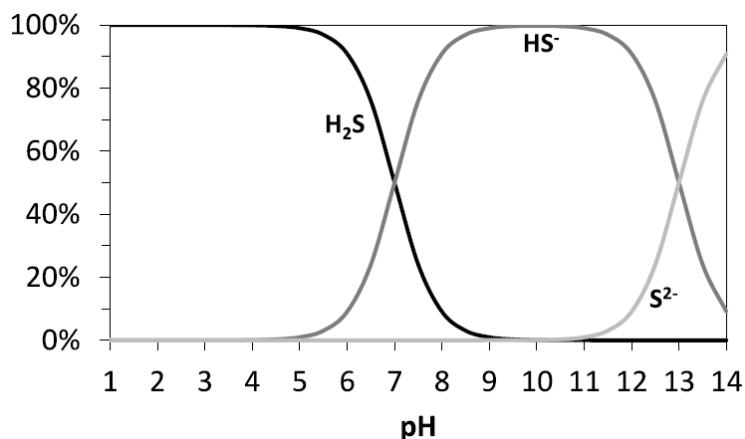


Figure 1.8 : Diagramme de prédominance des espèces H₂S, HS⁻ et S²⁻ en fonction du pH du milieu aqueux à 25 °C [197].

L'influence de la présence d'eau sur la capacité d'épuration d'H₂S a également été démontrée pour des charbons actifs moins riches en minéraux. Un charbon actif commercial issu de charbon a été utilisé brut et imprégné d'une solution de Na₂CO₃ à 6 % par *Xiao et al.* [195]. La concentration initiale en H₂S dans l'air était de 200 ou 600 ppm. La capacité d'épuration des matériaux a été mesurée pour différentes humidités relatives (HR) et à une température de 30 °C. Les capacités d'adsorption d'H₂S obtenues sont listées dans le Tableau 1.13. Ces travaux ont montré que plus l'humidité relative de l'air est importante, plus la capacité d'épuration des matériaux est élevée.

Tableau 1.13 : Capacité d'épuration d'H₂S de charbon actif à base de charbon, brut et imprégné, en fonction de l'humidité relative de l'azote entrant (mg_{H₂S}/g) [195].

Matériaux	Capacités d'adsorption d'H ₂ S (mg _{H₂S} /g)			
	HR = 0 %	HR = 20 %	HR = 50 %	HR = 80 %
Charbon actif brut	9	29	68	109
Charbon actif imprégné (Na ₂ CO ₃)	48	250	350	420

Une autre étude s'est intéressée à l'influence de l'humidité sur l'adsorption d'H₂S [198]. Trois chars activés et non imprégnés issus de noix de coco ont été utilisés. Ces derniers présentaient un pH de surface basique et des propriétés structurales différentes. Les tests se sont déroulés dans trois conditions distinctes :

- (A) pré-humidification du char préalablement aux tests d'adsorption (2 h, air à 70 % d'HR) puis tests d'adsorption avec un gaz humide (HR = 50 %) ;
- (B) chars activés non humidifiés puis test d'adsorption en gaz sec ;
- (C) pré-séchage des chars activés (120 °C, 18 h) puis test d'adsorption en gaz sec.

Les résultats obtenus dans chacune des conditions opératoires susnommés sont présentés dans le Tableau 1.14.

Tableau 1.14 : Capacité d'épuration d'H₂S de charbon actif à base de noix de coco en fonction des conditions opératoires (mg_{H₂S}/g) [198].

Matériaux	pH	Capacités d'adsorption d'H ₂ S (mg _{H₂S} /g)		
		(A)	(B)	(C)
Charbon actif 1	9,78	65,9	15,5	14,6
Charbon actif 2	7,14	5,7	4,9	4,2
Charbon actif 3	9,95	42,9	30,9	33,4

Ces résultats confirment l'importance de la présence d'eau dans le phénomène d'adsorption-réaction de l'H₂S. Ils montrent également qu'en l'absence d'humidité dans l'air, l'H₂S est tout de même fixé par les charbons actifs. Les phénomènes invoqués pour expliquer cette élimination en conditions sèches sont :

- l'adsorption physique ;
- l'adsorption chimique sur des sites carbonés [Eq.(1.16) et Eq.(1.17)] :

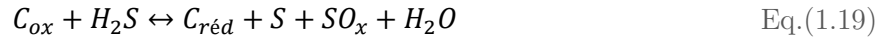


- l'adsorption par réaction de substitution sur des groupes oxygénés de surface



- l'oxydation de l'H₂S en présence de groupes oxygénés basiques à la surface de l'adsorbant.

Ce dernier peut se produire même en l'absence d'oxygène dans la matrice gazeuse [183,199–201] :



Dans ce mécanisme réactionnel, $C_{surface}$ est un site actif libre de la surface carbonée, C_{ox} est un groupe oxygéné de surface et $C_{réd}$ est le produit de la réaction de réduction de ce groupe oxygéné. Des interactions plus faibles peuvent également intervenir dans le mécanisme, comme la dissociation de l'H₂S produisant des radicaux libres de type $HS \cdot$ [202]. Le mécanisme proposé ci-dessus mène à la formation d'un film d'eau sur la surface de l'adsorbant [Eq.(1.19)], ayant pour effet de dissocier l'H₂S en ions HS^- [Eq.(1.8)]. La réaction de ces ions avec les fonctions oxygénées de surface sont alors favorisées, permettant la fixation du soufre sur la surface de l'adsorbant [195].

En présence d'humidité dans l'air, la chimisorption/oxydation est largement prédominante. La surface des charbons actifs étant très souvent hydrophobe, la fine couche d'eau initiant le mécanisme d'oxydation de l'H₂S ne peut se former qu'à fortes pressions relatives en eau. L'imprégnation (par exemple au Na₂CO₃) forme un film de solution basique à la surface du charbon actif, qui favorise la dissociation de l'H₂S [195].

L'absorption d'H₂S dans le film d'eau formé à la surface des micropores par condensation capillaire peut également contribuer à l'augmentation de la quantité d'H₂S piégée.

Cependant, la présence d'eau peut aussi avoir un effet préjudiciable pour l'adsorption d'H₂S. Une étude réalisée sur des charbons actifs imprégnés de cuivre a montré que la capacité d'épuration des matériaux diminue avec la hausse de l'humidité de l'air [203]. Ce phénomène peut s'expliquer par une adsorption compétitive entre l'H₂S et l'eau ainsi que par la réduction des espèces métalliques imprégnées.

▪ Rôle de l'oxygène

La présence d'oxygène au sein de la matrice gazeuse est un paramètre influant pour les réactions d'oxydation de l'H₂S. Plus la quantité d'oxygène en phase gazeuse est importante, plus ce dernier sera adsorbé dissociativement. Comme démontré par les Eq.(1.10), Eq.(1.11) et Eq.(1.14), les molécules d'oxygène dissociées réagissent avec l'H₂S dissous pour former du soufre élémentaire, de l'acide sulfurique et du dioxyde de soufre.

Pour évaluer l'influence de l'oxygène, *Xiao et al.* ont mesuré la capacité d'épuration d'un charbon actif à base de charbon (brut et imprégné de Na₂CO₃) en l'absence d'oxygène (N₂/H₂S) et en présence d'oxygène (O₂/H₂S = 2/1 en volume) à une température de 30 °C. Pour tous ces essais, l'humidité relative du gaz est ajustée à 80 %. La teneur en H₂S était fixée à 200 ppm [195] et la température était de 30 °C. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.15.

Tableau 1.15 : Capacité d'épuration d'H₂S de charbon actif à base de charbon, brut et imprégné, en présence et en absence d'oxygène (mg_{H2S}/g) [195].

Matériaux	Capacités d'adsorption d'H ₂ S (mg _{H2S} /g)	
	Conditions anoxiques	Conditions aérobies
Charbon actif brut	7	140
Charbon actif imprégné (Na ₂ CO ₃)	11	407

Ces résultats permettent d'illustrer l'impact spectaculaire de la présence d'oxygène dans la matrice gazeuse sur les capacités d'adsorption des charbons actifs. Comme démontré plus haut, l'oxygène favorise les réactions d'oxydation de l'H₂S en soufre élémentaire, dioxyde de soufre ou acide sulfurique, ce qui améliore la capacité d'épuration des matériaux.

▪ Rôle de CO, CO₂ et H₂

Peu d'informations sont disponibles sur l'impact de ces gaz sur les capacités d'adsorption d'H₂S des charbons actifs à température ambiante. Des données existent cependant pour la désulfuration des gaz chauds. L'hydrogène et le monoxyde de carbone tendent à diminuer les réactions de sulfurations des sites métalliques en

favorisant leur réduction [204]. L'effet du CO₂ est plus nuancé : pour certains auteurs, le CO₂ améliore la sulfuration des espèces métalliques [204], tandis que pour d'autres, une désactivation des sites oxygénés basiques attribuée au CO₂ réduit la sulfuration des espèces métalliques et donc l'élimination de l'H₂S [205].

La présence de CO₂ peut réduire l'adsorption d'H₂S. En effet, le CO₂ a un rôle compétitif dans le processus d'adsorption d'H₂S. Cela s'explique par le fait que ces deux molécules sont de tailles proches et possèdent un caractère acide [206]. Elles sont donc susceptibles d'être adsorbées sur les mêmes sites d'adsorption.

Comme démontré dans les sections 1.1.2 et 1.1.4, les propriétés physico-chimiques des chars et des charbons actifs sont complexes mais adaptées à des applications d'adsorption. De nombreuses études se sont intéressées à l'influence de ces propriétés physico-chimiques sur les mécanismes d'adsorption d'H₂S et l'efficacité épuratoire des matériaux. Ces relations sont résumées dans les paragraphes suivants.

▪ Rôle du pH du matériau

Les mécanismes mis en jeu au cours de l'élimination d'H₂S ainsi que la capacité d'épuration des chars sont fortement influencés par le pH du matériau.

Lorsque le pH des chars est supérieur à la première constante de dissociation de l'H₂S ($pK_{a1} = 7,2$), la réaction de dissociation de l'H₂S dans le film d'eau à la surface des chars est favorisée [Eq.(1.8)] [207,208]. Comme expliqué précédemment, cette dissociation de l'H₂S augmente la concentration en ions HS⁻ qui sont facilement oxydés en polysulfures par l'oxygène adsorbé dissociativement [Eq.(1.10)]. Ces polysulfures sont ensuite polymérisés en cycles stables ou en chaînes moléculaires comme S₈ (soufre natif). Cette hausse de la concentration en ions HS⁻ augmente significativement la capacité d'épuration des charbons actifs. Dans des environnements basiques, la dissociation de l'H₂S peut même avoir lieu en l'absence d'humidité.

Lorsque le pH de surface des matériaux est acide (inférieur au pK_{a1}), la dissociation de l'H₂S diminue et donc la concentration en ions HS⁻ à la surface du char est faible. Lorsque ces ions sont présents en faible concentration dans les pores, ils sont convertis en soufre oxydé (SO₂, SO₃) à partir desquels, après une étape d'oxydation, l'acide sulfurique peut être formé [209]. Une valeur seuil de pH a été proposée dans quelques études [199,210]. En deçà d'un pH de 4,5, la dissociation de l'H₂S est si faible que la concentration en ions HS⁻ est négligeable. Dans ces conditions, seule la physisorption peut avoir lieu [210,211]. Un char ayant un pH acide mène à la physisorption de l'H₂S (si le pH est inférieur à 4,5) ou à son oxydation en dioxyde de soufre ou acide sulfurique. Dans ce dernier cas, à mesure que l'acide sulfurique est produit, le pH diminue ce qui réduit encore la faculté du matériau à oxyder l'H₂S.

Comme présenté dans la section 1.1.2, les chars peuvent contenir des quantités importantes d'hétéroatomes O et H ainsi que des espèces minérales. Ces deux propriétés chimiques sont importantes pour l'adsorption de molécules acides, basiques ou polaires car ils influencent, entre autre, le pH du matériau [212].

Pour résumer, un char au pH de surface acide présentera une faible capacité d'épuration. Les produits d'adsorption-réaction seront dans ce cas des composés soufrés oxydés comme SO_2 , SO_3 et H_2SO_4 . Au contraire, un char ayant un pH basique présente une grande capacité d'épuration et le produit d'oxydation principal est le soufre élémentaire dans la forme de cycle (S_8) ou de polymères linéaires.

▪ Rôle de la porosité

Le processus d'adsorption étant conduit par des phénomènes de transfert de matière entre le polluant en phase gazeuse et le solide poreux, la structure physique du matériau est une propriété déterminante pour sa capacité d'épuration. La porosité est également impliquée dans le pH local du milieu poreux.

Selon *Adib et al.*, les micropores permettent la formation d'un film d'eau à des pressions partielles assez basses [207]. Les micropores présents dans les adsorbants sont généralement décrits comme des sites d'adsorption très énergétiques qui favorisent l'adsorption et l'oxydation d' H_2S [199]. Des études ont montré que les micropores dont la taille est comprise entre 0,5 et 1 nm sont le siège principal de la chimisorption de l' H_2S [209,210]. Dans le cas où l'adsorption physique est prédominante, les pores de petites tailles sont susceptibles d'exercer une forte interaction entre la molécule d' H_2S et le carbone, ce qui corrobore la théorie de remplissage des micropores [213].

Dans les matériaux à base de boues de STEP, certaines études ont montré que les ions HS^- sont oxydés en soufre élémentaire et principalement stockés au sein des micropores [77,184]. Cependant, dans une étude dédiée à l'efficacité épuratoire de chars issus de gazéification de différentes boues d'épuration, *Ros et al.* se sont penchés sur l'influence des propriétés physico-chimiques des chars sur leur efficacité épuratoire. Les résultats ont montré que le char issu de la boue d'épuration la plus minérale est celui présentant la plus faible surface spécifique, le volume mésoporeux le plus important et la capacité d'épuration en H_2S la plus grande [76]. Ainsi, même si des études ont montré que les mésopores ne sont pas les sites d'adsorption privilégiés de l' H_2S , ceux-ci n'ont pas d'effet préjudiciable pour l'efficacité épuratoire des matériaux.

La modification de la texture du charbon actif au cours du traitement est utilisée pour analyser les mécanismes mis en jeu durant le processus de traitement. Par exemple, *Xiao et al.* ont étudié un charbon actif à base de charbon brut et imprégné de Na_2CO_3 , dont les propriétés physiques sont présentées dans le Tableau 1.16.

Tableau 1.16 : Propriétés physiques de char activé de charbon brut et imprégné de Na₂CO₃.
Analyses avant et après adsorption d'H₂S [195].

Propriétés	Capacités d'adsorption d'H ₂ S (mg _{H₂S} /g)			
	CA	CA-I	CA_H2S	CA-I_H2S
Surface spécifique BET (m ² /g)	732	715	426	3
Volume poreux (cm ³ /g)	0,42	0,41	0,25	0,035
Volume microporeux (cm ³ /g)	0,23	0,22	0,15	0,0016

Après utilisation de ces matériaux en traitement d'H₂S, la diminution de la surface spécifique est nettement plus prononcée pour le charbon actif imprégné (CA-I) que pour le charbon actif brut (CA). La surface spécifique de CA-I_H₂S est quasi-nulle (3 m²/g), ce qui indique que le remplissage de l'ensemble des pores est responsable de la saturation du matériau (accumulation des produits soufrés dans les pores). En revanche, la saturation de CA ne peut s'expliquer par le remplissage des pores car la surface spécifique de ce matériau après traitement d'H₂S est toujours assez élevée (426 m²/g). La saturation de CA est probablement due à la formation d'acide sulfurique par oxydation de l'H₂S, qui empêche ensuite la dissociation de l'H₂S dans la structure poreuse. Cette formation d'acide sulfurique est évitée dans le cas du charbon actif imprégné car l'imprégnant permet de former une solution basique dans les pores de l'adsorbant [195].

▪ Rôle des groupes oxygénés de surface

La concentration en H₂S est connue pour influencer le mécanisme de traitement si celui-ci implique les propriétés de surface [213–215]. Lorsque la concentration en polluant augmente, le mécanisme de réaction peut changer selon la disponibilité des centres d'adsorption et l'énergie des interactions polluant-adsorbant [198]. C'est pourquoi, les études réalisées à fortes concentrations en H₂S afin de réduire le temps d'expérimentation ne sont pas toujours adaptées pour choisir le matériau le plus efficace pour l'élimination d'H₂S à faibles concentrations. Les limitations cinétiques dans les tests accélérés peuvent mener à une mauvaise compréhension de la réelle performance des matériaux.

Bien qu'encore peu connu, le rôle des groupes oxygénés de surface sur la capacité d'épuration des chars a tout de même été démontré. *Mikhalovski et Zaitsev* ont montré que l'adsorption d'H₂S en atmosphère inerte sur des charbons actifs résulte en la formation de complexes oxygénés de surface et de soufre élémentaire, suggérant une réaction entre les groupes oxygénés de surface et l'H₂S dissocié [208]. Lors d'essais d'adsorption à température ambiante sur différents charbons actifs, *Elsayed et al.* ont établi que la capacité d'épuration en H₂S est corrélée à la quantité de sites basiques présents à la surface du matériau [198]. De même, la présence de groupes basiques à la

surface de charbons actifs permet d'améliorer la capacité d'épuration de SO₂ [216,217]. Comme expliqué précédemment, la présence de groupes oxygénés de surface permet également de favoriser les réactions d'oxydation de l'H₂S même en l'absence d'oxydant dans la matrice gazeuse Eq.(1.19).

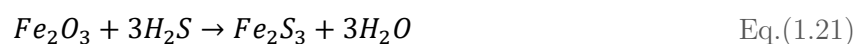
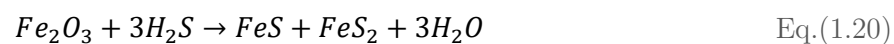
▪ **Rôle de la structure carbonée**

Le rôle de la structure carbonée sur les mécanismes d'adsorption de l'H₂S est assez peu étudié. L'influence de la structure carbonée dépend principalement de la nature des sites basiques. Certaines études considèrent que les surfaces carbonées acquièrent leur basicité durant les traitements thermiques à hautes températures (> 700 °C) par la formation de bases de Lewis (composés chimiques possédant au moins un doublet d'électrons libres, donc donneurs d'électrons) [212]. Ces bases de Lewis sont formées lors de l'élimination des groupes oxygénés qui laissent des atomes de carbone insaturés sur les bords des cristallites. Le caractère basique des charbons actifs n'est donc pas uniquement associé à la présence de groupes oxygénés de surface aux bords des cristallites carbonés, mais aussi à la présence de bases de Lewis [218,219].

Selon *Feng et al.*, les bases de Lewis situées dans les feuillets de graphène des chars sont très actives pour l'adsorption de l'oxygène [218] et contribuent à l'augmentation de l'adsorption d'H₂S par interactions acide-base [213]. Des réactions d'additions impliquant des sites de carbone actif peuvent également adsorber l'H₂S (voir Eq.(1.16) et Eq.(1.17)) [182].

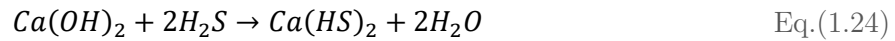
▪ **Rôle des espèces minérales**

En plus d'orienter le pH du char et d'ainsi influencer les performances épuratoires des matériaux, la nature des espèces minérales joue un rôle primordial dans l'adsorption d'H₂S. Dans plusieurs travaux, *Bagreev et al.* ont démontré l'impact bénéfique de petites particules d'oxydes de fer et de calcium bien dispersées dans le volume poreux pour l'adsorption d'H₂S dans l'air humide [220,221]. Celles-ci catalysent les réactions d'oxydation d'H₂S en soufre qui est ensuite stocké dans le volume poreux [184]. Cependant, les mécanismes d'adsorption mis en jeu en présence d'oxydes de fer sont très différents de ceux intervenant en présence d'oxyde de calcium ou de magnésium. Au contact de l'H₂S, les oxydes de fer subissent une sulfuration en FeS, FeS₂ puis Fe₂S₃ s'accompagnant de la production d'eau. Le mécanisme suivant est proposé :



Le sulfure de fer réagit ensuite avec l'oxygène de l'air pour reformer des oxydes de fer et du soufre élémentaire. Les oxydes de calcium et magnésium fournissent des

centres basiques à l'interface avec le carbone. L'oxydation de l'H₂S se déroule donc au contact de ces centres basiques. Les oxydes de calcium et de magnésium jouent donc le rôle de tampon procurant des conditions de pH favorables à l'oxydation de l'H₂S. N'étant pas directement impliqués dans la réaction, l'action de ces oxydes peut s'étendre sur de longues durées. Une étude de *Bagreev et Bandosz* suggère que les petites particules de soufre élémentaire migrent ensuite des sites actifs des oxydes métalliques au sites actifs de carbone au sein des micropores [214].



Pour *Pieplu et al.*, les interactions entre l'H₂S et des cations, comme Na⁺, Al³⁺ et Ti⁴⁺, peuvent être responsables de la dissociation de l'H₂S, favorisant ainsi son oxydation [222]. L'H₂S peut également être éliminé par la formation de sulfures alcalins même à basses températures [198].

▪ Imprégnations

Comme les paragraphes précédents ont pu le démontrer, la chimie de surface des adsorbants est significativement impliquée dans l'efficacité épuratoire des matériaux. Pour améliorer cette chimie de surface, de nombreuses imprégnations ont été étudiées sur des charbons actifs. Les imprégnants utilisés sont généralement des solutions caustiques, telles que l'hydroxyde de potassium (KOH), l'hydroxyde de sodium (NaOH), le carbonate de sodium (Na₂CO₃), le bicarbonate de sodium (NaHCO₃), le bicarbonate de potassium (KHCO₃), le phosphate de potassium (KH₂PO₄) ou d'autres produits chimiques tels que l'oxyde de magnésium (MgO), l'iodure de potassium (KI), et le permanganate de potassium (KMnO₄) [198,223].

Ces imprégnations permettent d'augmenter la basicité de la surface des charbons actifs, ce qui favorise la dissociation de l'H₂S et la capacité d'épuration des matériaux [201,204]. Des études ont mis en évidence que la capacité d'épuration de charbons actifs imprégnés par une solution de NaOH dépend de la quantité de NaOH imprégnée et non de la structure poreuse [224,225].

En dehors des imprégnations, l'activation chimique des charbons actifs à l'aide de ces mêmes solutions caustiques peut également améliorer la chimie de surface du matériau tout en développant sa porosité. *Guo et al.* ont étudié les capacités d'adsorption de charbons actifs issus de coques de palmiers activées soit physiquement (CO₂), soit chimiquement (H₂SO₄ 40 % ou KOH 30 %) [215]. L'H₂S est présent à 2000 ppm dans de l'hélium et les essais se déroulent à 25 °C. Les performances de ces charbons actifs sont comparées à celles d'un charbon actif à base de coques de palmiers

activées physiquement à la vapeur. Le Tableau 1.17 liste les capacités d'adsorption des différents matériaux.

Tableau 1.17 : Comparatif des capacités d'adsorption d'un charbon actif à base de coque de palmiers activé par différentes méthodes [215].

Modes d'activation	Capacité d'épuration (mg _{H₂S} /g)
Activation au CO ₂	46
Activation à la vapeur d'eau	53
Activation au KOH	68
Activation à l'H ₂ SO ₄	76

Ces travaux ont montré que les chars activés physiquement n'interagissaient avec l'H₂S que par physisorption. En revanche, les chars activés chimiquement piégeaient l'H₂S par physisorption et chimisorption. Le pH des matériaux n'est malheureusement pas donné dans cette étude, ce qui limite la discussion de ces résultats. La différence de mécanisme peut expliquer la plus grande capacité d'épuration obtenue avec les chars activés chimiquement.

L'utilisation d'imprégnants caustiques présente certains inconvénients majeurs. Ces imprégnations contribuent à augmenter significativement le coût de production des matériaux et présentent un risque de corrosion pour les installations. De plus, les charbons actifs imprégnés se saturent lorsque les sites alcalins sont consommés et lorsque les pores sont colmatés par le soufre et par les sels de Na ou K (si imprégnation NaOH, KOH). Ces chars imprégnés présentent également de faibles capacités de physisorption, ce qui nécessite un traitement thermique relativement sévère pour régénérer les matériaux. Or, ces traitements thermiques ne peuvent pas toujours être appliqués car les imprégnations caustiques diminuent la température d'inflammation des charbons actifs, et posent parfois des problèmes d'auto-inflammation [131]. L'inflammabilité des chars imprégnés dépend aussi de la propension des matériaux à adsorber l'oxygène [226].

1.3.4 Positionnement de la thèse

Cette partie s'est intéressée à l'élimination d'H₂S et plus spécifiquement à l'adsorption d'H₂S sur des matériaux carbonés. L'H₂S éliminé de la phase gazeuse peut être adsorbé et transformé en différentes espèces soufrées par des réactions d'oxydation. Le procédé dit « d'adsorption » n'étant pas conçu spécifiquement pour l'oxydation catalytique de l'H₂S, ce mécanisme épuratoire complexe d'adsorption-réaction est généralement nommé par le terme général « d'adsorption ». Les données de la littérature concernent principalement la désulfuration de l'air ambiant. Les mécanismes d'élimination en présence d'eau et d'oxygène sont relativement bien connus et

consistent en l'adsorption d'H₂S ainsi qu'en de nombreuses réactions d'oxydation. L'identification des produits soufrés adsorbés reste cependant un verrou majeur de cette thématique.

La thèse propose d'étudier l'efficacité épuratoire, pour l'élimination d'H₂S contenu dans le syngas, de chars issus de pyrolyse de différents déchets et présentant des propriétés physico-chimiques très variées. L'effet de la matrice gazeuse sur les mécanismes réactionnels ainsi que l'influence des propriétés physico-chimiques des chars seront donc étudiés. Un effort particulier sera fourni sur l'identification des produits soufrés adsorbés. Ces derniers sont susceptibles d'améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels conduisant à l'élimination d'H₂S.

La partie suivante s'intéresse à la seconde application visée dans cette thèse : le craquage catalytique des goudrons.

1.4 Elimination des goudrons

1.4.1 Définition et classification

Durant de nombreuses années, aucune définition précise n'était donnée pour décrire les goudrons. Une réunion conjointe du groupe Bioénergie et Gazéification de l'Agence Internationale de l'Energie, la Direction Générale de l'Energie de la Commission Européenne et le Département de l'Energie des Etats-Unis a été organisée à Bruxelles en Mars 1998. A cette occasion, les « goudrons » ont été définis comme étant « tout contaminant organique ayant une masse molaire supérieure à celle du benzène (78 g/mol) » [227]. Principalement constitués de composés aromatiques et d'hydrocarbures polyaromatiques, les goudrons peuvent être divisés en cinq classes présentées dans le Tableau 1.18 [228,229].

Les goudrons issus de conversion thermochimique de la biomasse et des déchets sont principalement composés d'aromatiques de 1 à 6 cycles (jusqu'à C₁₈). Généralement, la concentration des goudrons dans le syngas est comprise entre 0 et 200 g/Nm³ [153]. Les goudrons peuvent représenter plus de 20 % des matières volatiles formées durant la pyrolyse [102].

Tableau 1.18 : Les cinq classes de goudrons [228–232].

Classe	Type	Propriétés	Principaux composés
1	Indétectables en GC	Condensent à faibles concentrations	
2	Hétérocycles	Grande solubilité dans l'eau / Contiennent des hétéroatomes	pyridine, phénol, crésol, quinoléine, benzophénol
3	Aromatiques légers	Aucun problème de condensation ou de solubilité	toluène, éthylbenzène, xylène, styrène
4	Polyaromatiques légers	Composés à 2-3 cycles / Traitement difficile	indène, naphthalène, méthyl-naphthalène, diphényles, phénanthrène, anthracène
5	Polyaromatiques lourds	Condensent à faibles concentrations et températures élevées (375-550 °C) / Composés à plus de 3 cycles	fluoranthène, pyrène, chrysène, pérylène

La Figure 1.9 propose une composition moyenne des goudrons de biomasse [233,234]. Cependant, la concentration et la composition des goudrons du syngas dépendent de la nature des entrants ainsi que des conditions opératoires et de la technologie du gazéifieur [235,236]. Dans cette étude, les molécules choisies pour représenter les goudrons sont l'éthylbenzène et le benzène. Ces deux molécules font

partie de la famille des aromatiques légers, qui représentent la principale famille de goudrons issus de gazéification de biomasse et de déchets [153,234]. De plus, l'éthylbenzène est une molécule dont la formulation chimique est proche du toluène (C_7H_8) qui est un composé fréquemment utilisé comme référence pour le craquage catalytique des goudrons de biomasse [237–241]. Ainsi, les résultats de cette étude pourront être comparés à ceux obtenus avec le toluène dans la littérature. Le benzène est quant à lui sélectionné pour sa grande stabilité thermique.

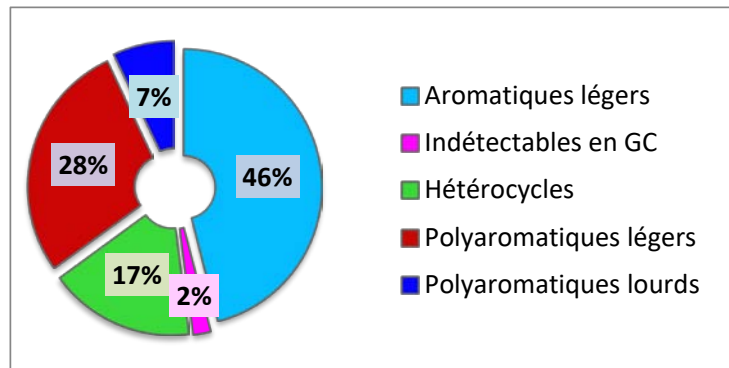


Figure 1.9 : Composition moyenne des goudrons de biomasse [233,234].

En fonction de la température, différents types de goudrons sont présents dans le gaz. *Evans et Milne* ont montré que trois types de goudrons pouvaient être différenciés selon de leurs conditions de production [242]. Durant la montée en température des particules de biomasse ($T \approx 400\text{--}500\text{ °C}$), l'eau est volatilisée puis les composés volatils sont progressivement éliminés. Ces composés volatils forment des gaz permanents (CO_2 , CO , CH_4) mais aussi des espèces condensables. Ces espèces condensables sont appelées **goudrons primaires** et sont constituées de produits de dégradation de la cellulose (levoglucosan, furfural), de l'hémicellulose, de la lignine (méthoxyphénol) et des matières extractibles. Les **goudrons secondaires** et **tertiaires** sont formés à plus hautes températures par des réactions entre les goudrons primaires et le char ou les gaz permanents. Ces réactions peuvent consister en du craquage, du reformage, de la déshydratation, de la condensation, de la polymérisation ou de l'oxydation [31,243,244]. Les goudrons secondaires sont constitués d'espèces comme le phénol, le crésol, le benzène ou le toluène. Les goudrons tertiaires sont quant à eux des composés polyaromatiques comme le naphthalène ou le phénanthrène [245]. La température de pyrogazéification influe non seulement sur la composition des goudrons mais aussi sur leur quantité. Plus la température de pyrogazéification augmente, plus la quantité de goudrons dans le syngas diminue. Cette évolution est représentée par la Figure 1.10 et s'explique par le fait que le craquage thermique des goudrons s'intensifie avec la température.

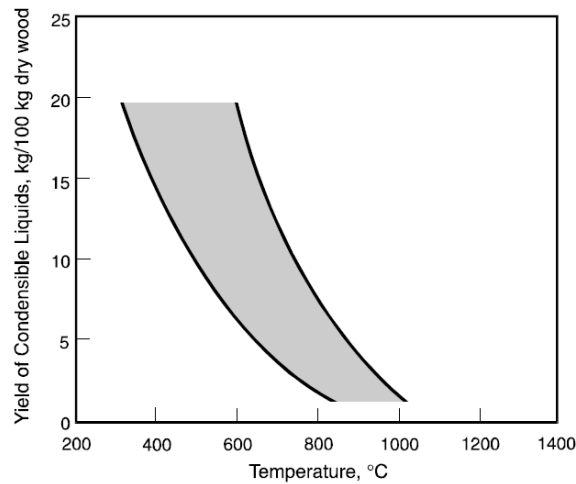


Figure 1.10 : Production de goudron en fonction de la température de traitement [153].

La technologie du gazéifieur influe fortement sur la teneur en goudrons dans le syngas (Figure 1.11). Dans les gazéifieurs à **contre-courant**, l'agent gazéifiant rentre par le bas du réacteur et passe à travers un lit de char chauffé élevant la température du gaz à 1000 - 1400 °C. Ce gaz chaud ascendant rencontre ensuite les charges descendantes qui sont alors pyrolysées. Le gaz produit est évacué par le haut du réacteur. Le contact entre les entrants et le gaz étant bref, les goudrons produits n'ont pas le temps d'être craqués par l'agent gazéifiant. Dans un gazéifieur **co-courant**, l'agent gazéifiant est introduit au-dessus de la zone de réaction et brûle la plupart des goudrons produits. Dans un gazéifieur à lit fluidisé, l'agent gazéifiant est en contact quasi-permanent avec les particules solides. La majorité des goudrons formés sont brûlés à mesure qu'ils sont produits. En conséquence, la teneur en goudrons moyenne est de 50 g/Nm³ pour les gazéifieurs contre-courant, 10 g/Nm³ pour les gazéifieurs à lit fluidisé et 1 g/Nm³ pour les gazéifieurs co-courant [153].

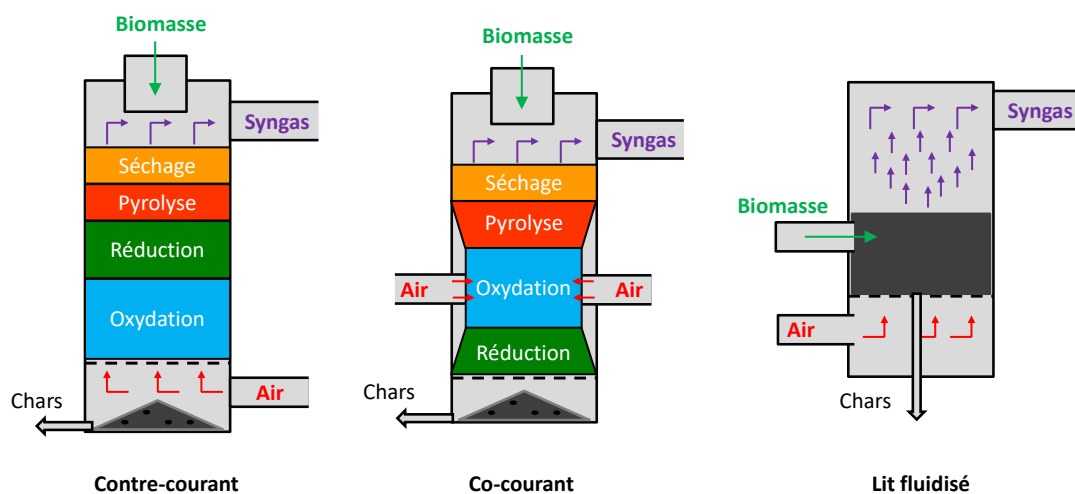


Figure 1.11 : Schémas simplifiés des technologies de gazéifieurs (ici, l'air est utilisé comme agent gazéifiant).

Comme indiqué dans le Tableau 1.18, les goudrons présentent un risque de condensation à haute température ($T < 400$ °C). Ainsi, les goudrons peuvent facilement se condenser et colmater les équipements situés en aval du gazéifieur (conduites, filtres, échangeurs de chaleur...). Ce colmatage peut entraîner une casse mécanique de l'ensemble du procédé. La désactivation des catalyseurs est aussi un risque causé par la présence de goudrons dans le syngas [246]. L'élimination des goudrons est donc un enjeu primordial pour la commercialisation du procédé de pyrogazéification.

1.4.2 Les procédés d'élimination des goudrons

Deux grands types des stratégies épuratoires empruntées par les procédés d'élimination peuvent se distinguer. La première vise à séparer physiquement le syngas des goudrons qu'il contient, tandis que la seconde consiste à transformer les goudrons en gaz légers afin d'accroître la quantité de syngas produit. Les goudrons renferment une partie de l'énergie initiale contenue dans la charge. La transformation des goudrons en gaz légers est intéressante en cela qu'elle permet de transférer au syngas l'énergie contenue dans les goudrons. L'efficacité globale du procédé peut ainsi être améliorée de 10 % [20]. Les différentes technologies développées pour éliminer les goudrons du syngas sont succinctement présentées dans ce paragraphe.

a) Séparation physique

De nombreuses méthodes permettent de séparer physiquement et à hautes températures les goudrons des molécules gazeuses du syngas. Parmi elles, on trouve les filtres électrostatiques, les installations de séparation inertielle ou les séparateurs de particules rotatifs. Ces techniques utilisent les propriétés de condensation des goudrons à haute température ($T < 400$ °C). En condensant, les goudrons forment des aérosols qui peuvent être facilement séparés des molécules de gaz.

b) Lavage par absorption

Cette famille de procédés permet également de séparer les goudrons du syngas. La température de ces procédés peut varier entre -80 et 450 °C pour l'absorption de goudrons dans de l'huile (procédé OLGA) [159] et le piégeage des gaz acides dans le méthanol [247], respectivement. La technologie la plus courante est le lavage à l'eau.

En sortie du gazéifieur, le syngas circule à travers un solvant liquide (généralement de l'eau). Bien que de nombreux goudrons soient insolubles dans l'eau, le lavage permet d'abaisser leur température en-deçà de leur point de rosée formant ainsi des aérosols facilement absorbés. En sortie du procédé, l'eau repose dans un bassin de décantation visant à séparer les goudrons non solubles de l'eau. Cette eau peut ensuite être réutilisée dans le procédé d'absorption. En revanche, l'accumulation des composés

solubles dans l'eau dégrade sa qualité de solvant réduisant ainsi l'efficacité d'élimination des goudrons. L'inconvénient majeur de cette technologie réside dans le coût du traitement des eaux usées chargées en goudrons. D'autres procédés utilisent des huiles comme solvant pour l'absorption des goudrons [248–250] avec une efficacité supérieure à 99 % pour l'absorption des composés aromatiques lourds et légers pour le procédé OLGA [249]. Dans ces procédés, le solvant chargé en goudrons est régénéré dans une colonne en parallèle par injection d'air ou d'oxygène.

c) Plasma non thermique

Contrairement aux deux méthodes précédentes, les suivantes visent à reformer les goudrons en gaz légers afin d'accroître le potentiel énergétique du syngas.

Les plasmas sont des atmosphères réactives contenant des radicaux libres, des ions et d'autres molécules excitées. Ils peuvent être obtenus par chauffage de gaz à des températures extrêmes (plasma thermique) ou par bombardement de gaz par des électrons de haute énergie (plasma non thermique) [251,252]. Ces espèces réactives peuvent initier les réactions de décomposition des goudrons [253]. Les plasmas non thermiques peuvent être obtenus par décharge couronne, couronne pulsée, décharge à barrière diélectrique et plasma à microonde. Bien qu'efficaces, ces technologies ne sont que peu utilisées à cause des coûts relativement élevés d'investissement et de fonctionnement ainsi que de la durée de vie limitée des matériaux [160].

d) Craquage thermique

Le craquage thermique emploie de hautes températures (1100 – 1300 °C) pour décomposer les composés organiques à longues chaînes en petites molécules de gaz permanent [254]. Comme démontré par la Figure 1.10, l'efficacité du craquage thermique des goudrons augmente avec la température de traitement. Ainsi, les gazéificateurs fonctionnant à basses températures produisent une grande quantité de goudrons. Ceux-ci peuvent être éliminés par une augmentation de la température du syngas en aval du gazéificateur par admission d'air ou d'oxygène [255], ou par l'utilisation d'échangeurs thermiques [144]. Cette méthode permet d'obtenir un syngas relativement pauvre en goudrons ($> 15 \text{ mg/m}^3$), bien que les niveaux de pureté atteints ne permettent pas de valoriser le syngas dans les applications les plus exigeantes. Le craquage thermique présente plusieurs inconvénients. La mise en œuvre de hautes températures de gazéification nécessite un réacteur constitué de matériaux résistants et onéreux. Le coût d'investissement d'une telle configuration est supérieur à celui d'un gazéificateur basses températures couplé à un réacteur de craquage des goudrons [256]. Le craquage des goudrons produit des gaz légers mais aussi des particules de carbone appelées « suies » ou « coke ». Ces particules vont accroître la quantité de particules à éliminer avant utilisation du syngas et diminuer la teneur énergétique du syngas [255].

Des forts ratios H_2/CH_4 dans le syngas permettent de diminuer la production de coke et de favoriser les réactions de craquage. Le craquage thermique en aval du gazéifieur entraîne la polymérisation des goudrons en composés polyaromatiques lourds et en coke, ce qui diminue le pouvoir calorifique du syngas et augmente le risque de condensation [257].

e) Craquage catalytique

Le craquage catalytique consiste à convertir les molécules de goudrons en gaz à forte valeur ajoutée à des températures inférieures à celles du craquage thermique. L'utilisation de plus faibles températures est rendue possible par la mise en œuvre de catalyseurs qui réduisent l'énergie d'activation des réactions de craquage par interactions électroniques entre polluants et catalyseur.

Le craquage catalytique apparaît comme une des solutions les plus intéressantes pour l'élimination des goudrons du syngas. Par rapport au craquage thermique, cette méthode permet de réduire le coût d'investissement des installations et l'énergie nécessaire à la conversion des goudrons. En revanche, le coût des catalyseurs est un inconvénient majeur de ce procédé. C'est pourquoi, le développement de catalyseurs peu onéreux, efficaces et résistants à la désactivation est un défi majeur pour la diffusion à grande échelle de cette technologie. Les catalyseurs sont exposés à de nombreux phénomènes de désactivation, comme le frittage, l'encrassement et l'empoisonnement.

Le **frittage** est un mécanisme majeur de la désactivation des catalyseurs hétérogènes [258]. La force conductrice de ce phénomène est la minimisation de l'énergie de surface. Cette énergie de surface étant plus faible pour les grandes particules que pour les petites, les petites particules actives sont thermodynamiquement instables et tendent à se réorganiser pour former de plus grosses particules. Ce phénomène, appelé frittage, résulte en une diminution de l'énergie de surface, une perte de la porosité et une densification du catalyseur [259]. L'**encrassement** est un autre phénomène important pour la désactivation des catalyseurs dans les applications de gazéification et de craquage des goudrons [260]. Le craquage des goudrons génère la formation de suies (ou coke) qui se déposent à la surface du catalyseur, bloquant ainsi l'accès aux sites actifs. On parle de désactivation par encrassement [255,261]. Par ailleurs, certaines impuretés du gaz peuvent être fortement chimisorbées sur les sites actifs du catalyseur et induire une modification de la structure électronique ou géométrique de la surface du matériau [258]. Ce phénomène, appelé **empoisonnement**, engendre également une désactivation du catalyseur. Les composés soufrés sont connus pour empoisonner les catalyseurs métalliques [144].

De nombreux catalyseurs ont été testés pour le craquage des goudrons. Ceux-ci ont été divisés en deux classes par *Abu el Rub et al.* [233] : les catalyseurs minéraux et

les catalyseurs synthétiques. Différents catalyseurs minéraux ont été testés, comme les roches calcinées (dolomite $\text{MgCO}_3\text{CaCO}_3$ [262,263], magnésite MgCO_3 ou calcite CaCO_3 [159,264,265]), l'olivine $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$ [263,266], les minéraux argileux [233] ou les minéraux riches en fer [267,268]. Parmi les catalyseurs synthétiques, on retrouve les zéolithes [269], les catalyseurs à base de métaux de transition (Rh, Pd, Pt, Fe, Ni, Co, Cu) [254], d'alumine activée [233] et de métaux alcalins et alcalino-terreux (K, Na, Ni, Ca, P, Si) [22,255,270]. Un autre catalyseur synthétique est de plus en plus étudié pour le craquage de goudrons : le char [245,271]. Les avantages et inconvénients des principaux catalyseurs sont résumés dans le Tableau 1.19. La thèse s'intéressant à l'élimination des goudrons à partir de char, la section suivante propose un état de l'art sur cette thématique.

Tableau 1.19 : Avantages et inconvénients des principaux catalyseurs de craquage des goudrons (adapté de [245]).

Catalyseur	Avantages	Inconvénients
Roches calcinées	<ol style="list-style-type: none"> 1. Peu coûteux et abondants 2. Forte conversion (>95% avec les dolomites) 3. Souvent utilisées en garde de lit en amont de catalyseurs 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Matériaux fragiles et facilement érodés 2. Nécessitent de fortes concentrations en CO₂ pour conserver leur forme calcinée
Olivine	<ol style="list-style-type: none"> 1. Peu coûteux 2. Grande résistance à l'attrition 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Activité catalytique inférieure à celle des dolomites
Minéraux argileux	<ol style="list-style-type: none"> 1. Peu coûteux et abondants 2. Elimination aisée après désactivation 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Activité catalytique inférieure à celle des dolomites 2. Ne supportent pas les hautes températures (800 – 850 °C)
Minéraux ferreux	<ol style="list-style-type: none"> 1. Peu coûteux et abondants 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Rapidement désactivés en l'absence d'hydrogène 2. Activité catalytique inférieure à celle des dolomites
Alumine activée	<ol style="list-style-type: none"> 1. Taux de conversion égal à celui des dolomites 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Désactivation rapide par dépôt de coke
Catalyseurs à base de métaux de transition	<ol style="list-style-type: none"> 1. Peuvent atteindre une conversion totale à T ≈ 900 °C 2. Augmentent le rendement en CO₂ et H₂ 3. Catalyseurs Nickel ont une activité catalytique 8 à 10 fois supérieure à celle des dolomites 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Désactivation rapide par empoisonnement au soufre 2. Matériaux onéreux
Catalyseurs à base de Métaux alcalins et alcalino-terreux	<ol style="list-style-type: none"> 1. Production dans le gazéifieur (chars ou cendres) 2. Peu coûteux 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Agglomération des particules à hautes températures (fusion, frittage) 2. Risque de volatilisation et de pollution du syngas
Chars	<ol style="list-style-type: none"> 1. Peu coûteux et abondants 2. Renouvelables (production <i>in-situ</i> en pyrogazéification) 3. Taux de conversion élevé par rapport aux dolomites 4. Propriétés facilement modifiables 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Consommés par les réactions de gazéification 2. Leurs propriétés dépendent du type de biomasse et de déchets ainsi que des conditions opératoires du procédé

1.4.3 Mise en œuvre des chars pour l'élimination des goudrons

a) Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène consiste en une réaction chimique se produisant entre un catalyseur (généralement solide) et un fluide (liquide ou gaz). La réaction catalytique ayant lieu à la surface du solide, les phénomènes de transport de matière ont une importance considérable. Sept étapes sont nécessaires pour décrire le transfert du polluant en phase fluide vers les sites actifs localisés à la surface des pores puis la désorption des produits de réaction (Figure 1.12) :

1. Diffusion du polluant A à travers le film gazeux entourant une particule de catalyseur (diffusion externe).
2. Diffusion du polluant A dans le réseau poreux du catalyseur (diffusion interne).
3. Le polluant A est chimisorbé sur les sites actifs.
4. Transformation du polluant A chimisorbé en produit gazeux B (réaction superficielle).
5. Le produit B est désorbé des sites actifs.
6. Diffusion de B au sein du réseau poreux du catalyseur (diffusion interne).
7. Diffusion externe de B à travers le film gazeux entourant la particule de catalyseur.

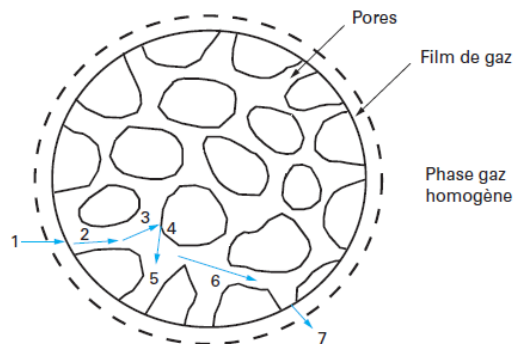


Figure 1.12 : Etapes de transport et de réaction de la catalyse hétérogène [261].

La résistance externe au transfert de matière est généralement négligeable tandis que l'étape d'adsorption est quasi instantanée. Le transfert de matière interne (ou intraparticulaire) est l'étape qui conduit les cinétiques d'adsorption. Le phénomène de diffusion dans les milieux poreux est décrit plus précisément en Annexe 1.1.

b) Craquage catalytique des goudrons

Les principales réactions catalytiques mettant en jeu les goudrons C_nH_m et les réactions d'équilibre ayant lieu dans le syngas sont listées dans le Tableau 1.20.

Tableau 1.20 : Réactions de décomposition et d'équilibre pour l'élimination des goudrons.

Réactions	Equation	
Réactions potentielles de décomposition des goudrons :		
Reformage à la vapeur 1	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n + 0,5m)H_2$	Eq.(1.26)
Reformage à la vapeur 2	$C_nH_m + 2nH_2O \rightarrow nCO_2 + (2n + 0,5m)H_2$	Eq.(1.27)
Désalkylation à la vapeur	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow C_xH_y + qCO + pH_2$	Eq.(1.28)
Craquage thermique	$C_nH_m + C^* \rightarrow C_xH_y + gaz$	Eq.(1.29)
Hydrocraquage	$C_nH_m + \left(2n - \left[\frac{m}{2}\right]\right)H_2 \rightarrow nCH_4$	Eq.(1.30)
Reformage à sec	$C_nH_m + nCO_2 \rightarrow 2nCO + 0,5mH_2$	Eq.(1.31)
Craquage	$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_{n-1}H_{2(n-1)} + CH_4$	Eq.(1.32)
Formation de coke	$C_nH_{2n+2} \rightarrow nC + (n + 1)H_2$	Eq.(1.33)
Craquage sur des oxydes métalliques	$C_nH_m + (n - n_1)Me_xO_y \rightarrow (n - n_1)CO + (0,5m)H_2 + (n - n_1)Me_xO_{y-1} + n_1C$	Eq.(1.34)
Craquage sur des oxydes métalliques avec des oxydants	$C_nH_m + Me_xO_{y-1} + H_2O^* + CO_2^* \rightarrow C_iH_j + H_2 + CO$	Eq.(1.35)
Réactions d'équilibre :		
Water-Gas Shift	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	Eq.(1.36)
Méthanation 1	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	Eq.(1.37)
Méthanation 2	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	Eq.(1.38)
Méthanation 3	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	Eq.(1.39)
Réaction de Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	Eq.(1.40)
Oxydation 1	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 3H_2$	Eq.(1.41)
Oxydation 2	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Eq.(1.42)
Réaction char-vapeur 1	$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$	Eq.(1.43)
Réaction char-vapeur 2	$CO_2 + 2H_2 \rightarrow C + 2H_2O$	Eq.(1.44)

Les réactions de décomposition des goudrons sont limitées cinétiquement. L'utilisation de catalyseurs permet d'augmenter la vitesse de ces réactions. Le craquage catalytique des goudrons dépend donc d'un ensemble complexe de réactions de décomposition et d'équilibre. Les métaux de type VIII sont connus pour catalyser les réactions de reformage à la vapeur [Eq.(1.26)] et de reformage à sec [Eq.(1.31)] [272]. Le fer est également identifié comme un catalyseur performant pour la réaction *Water-Gas-Shift* [273]. A des températures inférieures à 650 °C, des réactions de formation de carbone sont thermodynamiquement favorisées : Eq.(1.40), Eq.(1.43) et Eq.(1.44).

Le craquage des goudrons génère la formation de petites particules carbonées appelées « suies » ou « coke ». Le coke peut être formé par poly-alkylation ou condensation des composés aromatiques [274]. Le coke se dépose à la surface du

catalyseur, colmatant les pores et bloquant l'accès aux sites actifs. Ce dépôt de coke est la principale cause de désactivation des catalyseurs de craquage des goudrons [142]. Cependant, la présence de groupes oxygénés (surtout quinone) et de carbone désordonné peut donner un effet catalytique aux particules de coke [275–277]

c) Utilisation des chars

Les chars peuvent être utilisés comme catalyseurs pour le craquage des goudrons dans des réacteurs primaires (ou *in-situ*) ou dans des réacteurs secondaires (en aval du gazéifieur). Les méthodes primaires permettent d'atteindre des teneurs en goudrons inférieures à 50 mg/Nm³ [278]. Cette qualité de syngas est suffisante pour des applications telles que la combustion directe. Avec les méthodes de traitement secondaires (en aval du gazéifieur), le craquage catalytique des goudrons est beaucoup plus efficace ce qui permet d'obtenir un syngas suffisamment pur pour être utilisé dans des applications plus exigeantes, comme les piles à combustibles.

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques adaptées et facilement modifiables, les chars démontrent des capacités intéressantes en tant que catalyseurs ou supports catalytiques. Les chars de pyrolyse peuvent servir de supports catalytiques peu onéreux et performants en termes de résistance au frittage et de distribution des phases actives [279]. Les points suivants traitent de l'influence des propriétés physico-chimiques des chars sur leur efficacité épuratoire, puis de l'effet de la composition du gaz sur les réactions de craquage des goudrons.

d) Relations entre les propriétés physico-chimiques et l'efficacité épuratoire

▪ Rôle de la structure carbonée

L'effet catalytique de la matrice carbonée pour les réactions de craquage des goudrons a été démontré. En effet, les petits cycles aromatiques présents dans la structure carbonée et les défauts dans les feuillets de type graphène favorisent la réactivité du char [280,281].

Les interactions entre la structure carbonée et les espèces minérales accroissent l'activité catalytique des matériaux. *Klinghoffer et al.* ont comparé les activités catalytiques pour le craquage du méthane d'un char brut, du char lavé à l'acide et des cendres de ce char. L'activité catalytique du char brut était significativement supérieure à celle du char lavé à l'acide, mettant ainsi en lumière le rôle catalytique des espèces minérales. Les performances des cendres seules étant nettement inférieures à celles du char brut, des interactions entre les espèces minérales et la matrice carbonée améliorent l'activité catalytique du char. Cela peut s'expliquer par la formation des sites actifs organométalliques [237]. Selon *Min et al.*, bien que le mécanisme responsable de l'activité catalytique du carbone ne soit pas clairement défini, la migration des radicaux

(produits par dissociation de la vapeur d'eau) entre les sites actifs du char et les particules métalliques semble être un phénomène important dans les interactions char-catalyseur [280].

La structure carbonée joue un rôle déterminant lors de l'utilisation du char comme support de catalyseur. *Shen et al.* ont étudié l'efficacité épuratoire d'un catalyseur bimétallique fer/nickel supporté sur char brut et char calciné [95]. Les meilleurs résultats obtenus avec le char brut s'expliquent par le fait que la calcination transforme le support du catalyseur de C-SiO₂ (avec du carbone poreux) en SiO₂. Le carbone poreux augmente la surface spécifique du support ce qui favorise les interactions goudrons-catalyseurs. D'autres études ont montré que le char sert de réducteur intermédiaire pour réduire les catalyseurs à l'état métallique (ions métalliques ou autres formes réduites), contribuant ainsi à l'amélioration du craquage des goudrons [31,95,246,280]. *Zhang et al.* ont comparé l'activité catalytique pour le craquage des goudrons d'un catalyseur fer supporté sur un char de charbon et sur un char de biomasse (bois). Le char de biomasse était plus performant comme support de catalyseur que le char de charbon, car sa structure carbonée plus désordonnée lui procure davantage de sites actifs disponibles pour le craquage des goudrons grâce à une meilleure dispersion des phases métalliques [282]. De plus, l'activité du catalyseur s'est trouvée corrélée à la présence de carbone amorphe dans la matrice du char qui joue un rôle catalytique pour le craquage des goudrons. Dans une étude dédiée au craquage du méthane sur des chars de gazéification de bois bruts et fonctionnalisés, *Ducouso* a identifié les structures de type graphène contenant des imperfections dans le plan comme une propriété importante pour l'activité catalytique des chars [24].

▪ Rôle des espèces minérales

Quelques espèces minérales souvent présentes dans la composition des chars sont connues pour leur activité catalytique significative pour le craquage des goudrons [283]. Parmi elles, on trouve principalement le potassium, le phosphore, le calcium et le fer ainsi que le cuivre et le zinc. Ces espèces minérales catalysent également les réactions de gazéification [68,99,284]. Ainsi, les chars riches en espèces minérales présentent une activité catalytique importante pour les réactions de conversion des goudrons [229] ainsi qu'une bonne résistance à la désactivation par dépôt de coke. En effet, le coke peut être consommé par les réactions de gazéification qui sont catalysées par les espèces minérales. Ces réactions sont possibles au sein du syngas du fait de la présence de CO₂ et/ou de vapeur d'eau. Bien que la réactivité du carbone du coke soit inférieure à celle du carbone du char [285], la présence d'espèces minérales augmente significativement sa vitesse de gazéification [286,287].

Cependant, la présence d'espèces minérales entraîne aussi quelques inconvénients. Tout d'abord, ces espèces peuvent catalyser la consommation du char par gazéification [95,241]. Du fait de leur faible température de fusion, certaines espèces minérales peuvent également désactiver le catalyseur par frittage ou inhiber l'effet catalytique des espèces actives. En effet, la présence de silicium dans les chars peut mener à la formation de silicates alcalins à partir de 600 °C ce qui inhibe l'effet catalytique des espèces minérales [99,102,118,119]. Le phosphore quant à lui tend à fondre et à encapsuler le potassium durant les traitements thermiques à une température de 800 °C, inhibant de fait l'activité catalytique du potassium [101].

En dehors de la nature et de la quantité d'espèces minérales présentes dans le char, la taille des particules et leur distribution à la surface du solide sont deux propriétés déterminantes pour leur activité catalytique [104,288]. Des particules bien dispersées sur la surface du char fournissent de nombreux sites actifs pour les réactions de craquage, limitent le risque de frittage et préservent la structure poreuse du solide en évitant le colmatage des pores par la présence de grosses particules minérales [289].

▪ Rôle des propriétés texturales

La structure physique des chars est généralement désordonnée. Cette caractéristique permet une bonne dispersion des phases actives lorsque le char est utilisé comme support catalytique [279]. La taille et le type de pores développés par le char sont des paramètres importants pour son activité catalytique [290].

Des études ont montré que les propriétés d'adsorption des chars dépendent directement de la présence de macropores, puisqu'ils donnent accès aux méso- et micropores dans lesquels se déroulent l'adsorption des goudrons et leur reformage [112,241]. Cette analyse est soutenue par *Fukuyama et al.* qui ont mis en œuvre des chars de charbon brut et activés à la vapeur d'eau pour le craquage d'hydrocarbures lourds [291]. Selon eux, les macro- et méso-porosités des chars améliorent la dispersion des espèces métalliques catalytiques et facilitent la diffusion interne des goudrons dans le réseau poreux du char. La présence de mésoporosité apparaît également comme un paramètre déterminant pour atteindre de fortes conversions et limiter la désactivation par dépôt de coke [292–294]. En revanche, *Nestler et al.* ont trouvé que l'activité catalytique de chars activés de bois était proportionnelle à la quantité de micropores ayant un diamètre inférieur à 0,7 nm [295].

Wang et al. ont étudié les performances de chars de charbon bruts et activés à la vapeur d'eau [235]. L'activité catalytique du char activé était supérieure à celle du char brut, malgré une teneur en métaux alcalins et alcalino-terreux deux fois inférieure. Cette plus grande activité du char activé provient de sa surface spécifique plus élevée (423 contre 9 m²/g) qui disperse de nombreux sites actifs à la surface du char. De plus,

l'activation à la vapeur ajoute des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène à la surface du char qui sont susceptibles d'augmenter l'activité catalytique du matériau [296].

▪ Rôle des groupes oxygénés

Le rôle exact des groupes oxygénés sur les réactions de craquage des goudrons n'est pas encore clairement établi. Cependant, de nombreuses études s'accordent pour affirmer que les groupes oxygénés présents à la surface des chars jouent un rôle important dans les réactions de craquage des goudrons [297]. Certains groupes oxygénés (OH, C-O et C=O) peuvent interagir avec les goudrons par des liaisons hydrogène [245]. Les groupes hydroxyles sont d'importants donneurs d'électrons qui peuvent interagir avec les cycles aromatiques, ces derniers devenant des systèmes riches en électrons π . Ainsi, les cycles aromatiques peuvent s'adsorber sur les chars et former un système multicouches *via* les interactions d'empilement des liaisons $\pi-\pi^*$ [298]. Plus l'adsorption des goudrons à la surface des chars est grande, plus les réactions de craquage sont favorisées [299].

Pour certains auteurs, les groupes oxygénés forment des centres acides qui peuvent combiner avec les cycles polyaromatiques possédant un système électronique chargé d'électrons π . Cette interaction peut abaisser l'énergie d'activation des réactions de craquage de ces cycles polyaromatiques [235,297]. En revanche, d'autres auteurs considèrent que les catalyseurs supportés sur char sont plus performants que les catalyseurs acides (type zéolithes) car leur surface basique augmente leur résistance à la désactivation par dépôt de coke [300]. Par ailleurs, la présence de groupes carbonyles et quinone permet d'améliorer la performance des chars pour les réactions de déshydrogénation de l'éthylbenzène [276,277,301].

▪ Rôle des catalyseurs

De nombreux catalyseurs supportés sur char ont été étudiés, les deux principaux étant les catalyseurs nickel et fer. Le paragraphe s'intéresse à la comparaison de ces deux catalyseurs.

Selon *Min et al.*, les catalyseurs nickel/char-activé présentent une activité catalytique supérieure à celle des catalyseurs fer/char-activé pour le reformage des goudrons à faibles températures. Cependant, ces activités deviennent comparables pour des températures supérieures à 800 °C [302]. *Shen et al.* expliquent que l'activité catalytique supérieure du nickel pour le reformage des goudrons provient de la forte capacité de la surface métallique du nickel à activer les liaisons C-C et C-H dans les molécules d'hydrocarbures [95].

Les catalyseurs fer présentent également une activité catalytique importante pour le craquage des goudrons [303]. Ils sont moins sujets au dépôt de coke, moins onéreux et plus abondants que les catalyseurs nickel [238,302,304,305]. Le fer favorise le reformage des systèmes aromatiques les plus grands [282]. *Liu et al.* ont montré que parmi les additifs Fe, Mg, Mn et Ce, le fer est l'élément le plus efficace pour le craquage des goudrons [306]. Selon *Zhang et al.*, les espèces dispersées dans le char et qui contiennent du fer accélèrent la dissociation de la vapeur d'eau pour former ainsi des radicaux réactifs. Les radicaux peuvent attaquer les goudrons ce qui peut les polymériser/condenser partiellement en coke et/ou former des gaz légers à la surface du char [280]. Pour *Yu et al.*, le fer du catalyseur n'est pas seulement dispersé à sa surface, mais s'associe à des groupes fonctionnels (-COOH, -OH) jouant également le rôle de catalyseur [289].

Les catalyseurs ne sont pas forcément composés d'une seule espèce métallique. Il existe des catalyseurs dits « bimétalliques » sur lesquels deux métaux différents sont présents. Des études ont montré que, sur un même support Al_2O_3 , les catalyseurs bimétalliques, tels que les alliages Ni-Co et Fe-Co, sont plus efficaces que les catalyseurs mono-métalliques Fe et Co pour le craquage des goudrons [239,307]. Similairement, l'ajout d'oxyde de cuivre à des catalyseurs Fe-Al favorise la réduction du fer et donc l'activité catalytique des catalyseurs [308]. Plusieurs équipes ont mis en avant le rôle co-catalytique du fer dans le catalyseur bimétallique fer/nickel [95,309]. Celui-ci ayant plus d'affinité avec l'oxygène que ne peut en avoir le nickel, l'ajout de fer aux catalyseurs nickel augmente la couverture d'atomes d'oxygène à la surface du catalyseur, favorisant ainsi les réactions de reformage des goudrons.

e) Influence de la composition du syngas sur le craquage des goudrons

Comme présenté dans la partie 1.2, le syngas est majoritairement composé de CO , H_2 , CO_2 et CH_4 . La vapeur d'eau se retrouve également dans le syngas lorsqu'elle est utilisée comme agent gazéifiant. Ce paragraphe explique le rôle joué par chaque composé du syngas dans les réactions de craquage des goudrons.

▪ Rôle de l'eau (H_2O)

L'eau intervient dans différents mécanismes de gazéification de la biomasse et des déchets, et de reformage des goudrons. L'eau peut réagir avec le monoxyde de carbone pour former du dioxyde de carbone et de l'hydrogène, *via* la réaction *Water-Gas-Shift* [Eq.(1.36)]. L'eau intervient également dans les réactions de reformage à la vapeur des goudrons [Eq.(1.26) et Eq.(1.27)] et permet de former du CO et du CO_2 .

Ces réactions étant fortement endothermiques, elles ne deviennent significatives qu'à hautes températures. Cette forte endothermicité s'explique par la faible réactivité de la vapeur et par la grande stabilité des systèmes aromatiques à basses températures.

La température à laquelle ces réactions deviennent significatives n'est pas clairement définie et varie selon les auteurs entre 700 et 900 °C [53,229,235,241,280]. La dissociation de la vapeur d'eau à la surface des catalyseurs favorise ces réactions de reformage à la vapeur des goudrons. *Fuentes-Cano et al.* ont mis en lumière le rôle bénéfique de la vapeur d'eau pour lutter contre la désactivation des chars [241]. Cette étude a montré qu'à une température et une teneur en vapeur d'eau suffisamment élevées (950 °C et 15 %vol d'humidité relative), l'activité catalytique initiale du char peut être maintenue durant le craquage des goudrons sans désactivation par dépôt de coke. Dans ces conditions, le coke produit est gazéifié par la vapeur d'eau. Cependant, ces conditions opératoires entraînent aussi la gazéification du char. Pour des températures moins élevées, la vapeur d'eau peut activer physiquement les chars en développant leur porosité. La présence de vapeur d'eau peut aussi contribuer à l'oxydation des sites métalliques des catalyseurs.

- **Rôle du dioxyde de carbone (CO₂)**

Le dioxyde de carbone joue deux rôles importants dans les processus de gazéification et de craquage des goudrons. D'abord, le CO₂ réagit avec le carbone du char (ou du coke) pour former du monoxyde de carbone par la réaction de Boudouard [Eq.(1.40)]. Pour des températures suffisamment élevée (> 800 °C), cette réaction peut gazéifier le coke produit par les réactions de craquage des goudrons et ainsi réduire la désactivation du catalyseur. Le CO₂ intervient également dans le reformage à sec des goudrons [Eq.(1.33)]. A l'instar de la vapeur d'eau, le CO₂ peut oxyder les sites métalliques actifs et activer le char en développant sa porosité.

- **Rôle de l'hydrogène (H₂)**

L'hydrogène peut réagir avec le char dans la réaction de méthanation en produisant du méthane Eq.(1.39). L'hydrogène contribue au ralentissement de la gazéification catalytique des matériaux carbonés du fait de sa chimisorption dissociative sur les sites de carbone libres, menant à la formation de carbone chargé en hydrogène C-H [310]. Par ailleurs, de par son caractère réducteur, la présence d'H₂ peut réduire les sites métalliques des catalyseurs, favorisant ainsi leur activité.

- **Rôle du monoxyde de carbone (CO)**

La présence de monoxyde de carbone contribue au ralentissement de la réaction de gazéification du carbone en réagissant avec la vapeur d'eau dans la réaction *Water-Gas-Shift* pour former de l'hydrogène et du dioxyde de carbone [Eq.(1.36)].

1.4.4 Elimination de l'éthylbenzène

Dans cette étude, l'éthylbenzène (EB) a été sélectionné comme molécule modèle représentative des goudrons pour plusieurs raisons. D'abord, l'EB fait partie de la famille des composés aromatiques légers qui représentent entre 40 et 50 % des goudrons issus de la biomasse [153,234]. De plus, l'éthylbenzène est une molécule dont la formulation chimique est proche du toluène (C_7H_8) qui est un composé fréquemment utilisé comme référence pour le craquage catalytique des goudrons [237–241]. Ainsi, les résultats de cette étude pourront être comparés à ceux obtenus avec le toluène dans la littérature.

La concentration en éthylbenzène est fixée à 40 g/m^3 pour tous les essais. Comme démontré dans le paragraphe 1.2.2, cette valeur est représentative de la teneur en goudrons dans le syngas. De plus, elle correspond à la concentration de vapeur saturante de l'éthylbenzène à pression atmosphérique et à $15 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui évite le risque de condensation sur une zone froide de l'installation. Cette section vise à résumer les principales voies de décomposition de l'éthylbenzène.

a) Craquage thermique de l'éthylbenzène

Après plusieurs études aux conclusions contradictoires [311–315], Chen et Froment ont proposé en 1991 un mécanisme réactionnel complexe permettant de décrire précisément les réactions de craquage thermique de l'éthylbenzène [316]. La composition des produits de craquage obtenus à une température comprise entre 620 et $790 \text{ }^\circ\text{C}$ avec un ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{EB} = 1$ est présentée sur la Figure 1.13. Quelques caractéristiques des principaux produits de craquage sont listées dans le Tableau 1.21.

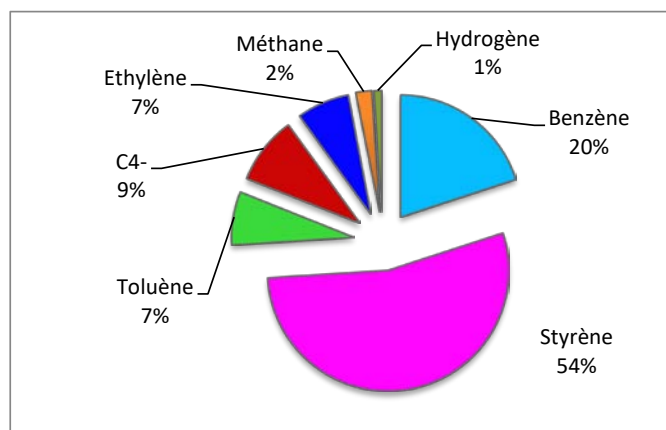
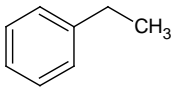
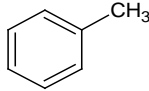

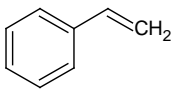


Figure 1.13 : Composition des produits de reformage à la vapeur de l'EB entre 620 et $790 \text{ }^\circ\text{C}$ [316].

Le mécanisme réactionnel comporte 42 réactions. Parmi elles on retrouve des réactions d'amorçage, d'abstraction d'hydrogène, d'addition, de décomposition radicalaire et de terminaison.

Tableau 1.21 : Caractéristiques de l'éthylbenzène et des principaux produits de craquage.

Nom	Formule chimique	Structure	Masse molaire (g/mol)
Ethylbenzène	$C_6H_5CH_2CH_3$		106,16
Toluène	$C_6H_5CH_3$		92,14
Benzène	C_6H_6		78,11
Styrène	$C_6H_5CH=CH_2$		104,15

b) Hydrogénation de l'éthylbenzène

Les réactions d'hydrogénation consistent en l'addition d'une molécule d'hydrogène à un autre composé. Elles sont principalement utilisées dans le but de réduire ou de saturer les composés organiques. Après avoir étudié l'hydrogénation de différents hydrocarbures, il apparaît que la désactivation du catalyseur est beaucoup plus rapide lors de l'hydrogénation de l'éthylbenzène par rapport à l'hydrogénation d'autres hydrocarbures (toluène et xylènes) [317]. Cette désactivation est attribuée au dépôt de coke. Les principaux produits de réaction sont l'éthylcyclohexane, l'éthylcyclohexène, le toluène et les alkylbenzène C₃-C₄.

c) Déshydrogénation oxydative (ODH) de l'éthylbenzène

La déshydrogénation oxydative (ODH) de l'éthylbenzène en styrène est un processus étudié depuis les années 1970 du fait du grand enjeu industriel qu'elle recouvre. La production de styrène repose principalement sur la déshydrogénation de l'éthylbenzène à hautes températures ($540 < T < 650$ °C). Le toluène, le benzène, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone font partie des coproduits de réaction. Des catalyseurs acides (alumine, zéolithe, phosphates) ont montré de bonnes performances et présentent la particularité de produire du coke qui forme une couche recouvrant la surface [275,318]. La présence de vapeur d'eau permet d'augmenter la conversion d'éthylbenzène et la sélectivité en styrène [319]. Des charbons actifs ont également été testés dans cette application et démontrent une activité catalytique comparable à celle des catalyseurs acides [301].

d) Hydrogénolyse de l'éthylbenzène

Les réactions d'hydrogénolyse de l'éthylbenzène ont été étudiées principalement dans les années 80, de manière à répondre au besoin de production de benzène par

désalkylation d'aromatiques alkyles formés en grandes quantités par le reformage catalytique de pétrole.

Les différents travaux ont montré que le mécanisme réactionnel comporte trois étapes : (1) déméthylation de l'EB en toluène, (2) déméthylation du toluène en benzène, et (3) rupture du noyau aromatique du benzène formant du méthane [320]. Ces réactions ont été étudiées entre 280 et 400 °C avec un catalyseur à base de nickel. Le toluène est toujours le produit majoritaire mais la sélectivité en toluène décroît quand la température augmente au profit du benzène.

1.4.5 Positionnement de la thèse

Cette partie, principalement dédiée au craquage des goudrons, a montré la complexité des phénomènes mis en jeu. Le rôle des propriétés physico-chimiques des chars est encore incomplètement expliqué et l'influence de la composition du gaz demeure expérimentalement inexplorée. De plus, les études concernant l'utilisation de chars ou de charbons actifs comme catalyseurs pour le craquage de l'éthylbenzène et du benzène sont peu nombreuses.

Ces travaux de recherche visent à répondre à ce manque de données en explorant l'efficacité épuratoire de chars issus de pyrolyse de différents déchets pour le craquage du benzène et de l'éthylbenzène contenus dans le syngas. Le rôle des propriétés physico-chimiques des chars dans les mécanismes réactionnels sera étudié à partir des résultats de craquage des goudrons ainsi que de l'évolution des propriétés du char au cours du traitement.

1.5 Stratégie épuratoire et objectifs de l'étude

Actuellement, les chars sont des résidus solides considérés comme des déchets et mis en décharge. Les catalyseurs métalliques (Fe, Ni) utilisés pour l'épuration du syngas sont quant à eux onéreux. La stratégie épuratoire envisagée dans cette étude (Figure 1.14) consiste à valoriser les chars de pyrolyse en les utilisant pour l'épuration du syngas comme substituts ou compléments des catalyseurs métalliques. Une méthode de traitement dite « secondaire » (en aval du gazéifieur) et bi-étagée est sélectionnée [321]. La stratégie envisagée consiste dans un premier temps à éliminer les particules en suspension grâce à un cyclone, un filtre ou un précipitateur électrostatique (cette étape ne fait pas l'objet de cette étude) [251]. Le syngas débarrassé de ces particules est ensuite envoyé dans un réacteur de craquage des goudrons opérant à une température comprise entre 650 et 950 °C. La chaleur nécessaire au processus de craquage est uniquement apportée par le syngas chaud sortant du cyclone. Les goudrons sont convertis en gaz permanents au cours du procédé de craquage. Ainsi, l'énergie

initialement contenue dans les goudrons est récupérée et la quantité de syngas valorisable augmente. Un échangeur de chaleur permet de récupérer l'énergie thermique du syngas en sortie de craquage en le refroidissant de 650-500 °C à température ambiante. L'énergie récupérée peut être utilisée pour la préchauffe des entrants du procédé de gazéification (entrants et gaz) ou pour la régénération des adsorbants. Ces adsorbants sont utilisés pour l'adsorption d'H₂S à température ambiante. Un syngas purifié et valorisable est récupéré en sortie de la filière de traitement des gaz.

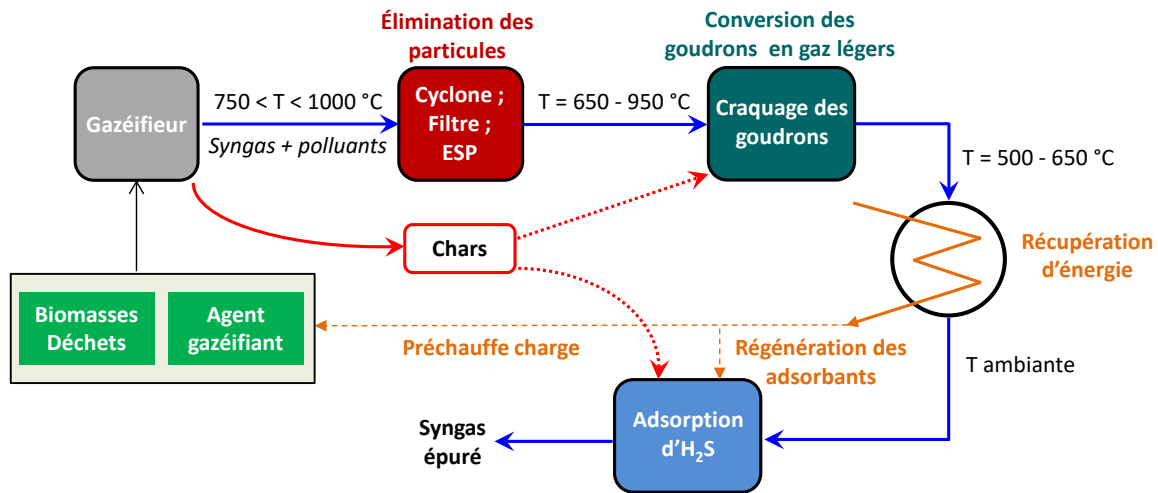


Figure 1.14 : Schéma de la stratégie épuratoire du syngas envisagée dans cette étude.

Bien que nécessitant l'investissement de trois réacteurs d'épuration, cette configuration permet une meilleure maîtrise des conditions opératoires de chaque étage, ce qui assure une efficacité optimale et une meilleure compréhension des processus mis en œuvre à chaque étape. Cette stratégie offre également une plus grande flexibilité pour la réalisation des opérations de maintenance à condition que chaque étage d'épuration soit composé d'au moins deux compartiments indépendants.

Les chars sont utilisés à la fois comme catalyseurs pour le craquage des goudrons (représentés par l'éthylbenzène et le benzène) et comme adsorbants d'H₂S. En plus d'étudier la possibilité de mettre en œuvre des chars issus de déchets dans le procédé d'épuration du syngas, cette thèse souhaite identifier les relations existant entre les propriétés physico-chimiques des matériaux et leur efficacité épuratoire. Une caractérisation multi-échelle est alors nécessaire pour décrire précisément les caractéristiques physico-chimiques des chars. Dans cette étude, le terme multi-échelle désigne les différents niveaux auxquels les caractérisations ont été réalisées : échelle globale et échelle locale (millimétrique, micrométrique et nanométrique).

1.6 Conclusion et résumé des objectifs de la thèse

Ce chapitre bibliographique avait pour objectif de décrire les propriétés des chars de pyrolyse et d'expliquer leur potentiel pour l'élimination de l' H_2S et des goudrons contenus dans le syngas. Leurs propriétés physico-chimiques, les méthodes de production et de modification ainsi que les différentes voies de valorisation des chars ont été exposées, avec une attention particulière portée sur leur mise en œuvre dans les procédés d'épuration du syngas.

Les chars sont les résidus solides du procédé de pyrogazéification. Ce procédé vise à convertir des biomasses et des déchets en un vecteur énergétique gazeux : le syngas. Ce syngas peut être utilisé dans de nombreuses applications (moteurs et turbines à gaz, pile à combustible, synthèse de carburants liquides ou de produits chimiques) en fonction de son niveau de pureté. Or, de nombreux polluants (goudrons, H_2S , chlorés, azotés, particules) contaminent le syngas et doivent être éliminés avant toute valorisation.

Les chars sont des matériaux carbonés à la structure complexe. Cette matrice carbonée est constituée de structures ordonnées à courte distance réticulées à différentes formes de carbone désordonné (amorphe et chaînes aliphatiques). Ces différentes structures sont reliées entre elles par des liaisons éther et oléfiniques. Des hétéroatomes (H et principalement O) sont insérés au sein de la matrice carbonée et forment des groupes fonctionnels dont les propriétés dépendent des liaisons formées avec la structure carbonée. Les nombreuses espèces minérales présentes initialement dans les déchets ou les biomasses entrantes se retrouvent dans la composition des chars. Les métaux alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Ca, Mg) ainsi que les métaux de transition (Fe, Ni, Cu, Zn...) sont les principaux représentants de ces espèces minérales. Les propriétés texturales des chars (surface spécifique, distribution de la taille des pores) dépendent fortement de la charge initiale et des conditions de pyrolyse. Jusqu'à maintenant, les chars étaient considérés comme des déchets dont le traitement et la mise en décharge engendraient des coûts supplémentaires. Des études récentes se sont intéressées à leur valorisation dans des applications tirant profit de leurs propriétés physico-chimiques. Trois options principales sont étudiées dans la littérature : utilisation comme fertilisants, adsorbants ou catalyseurs.

La voie la plus intéressante pour la valorisation des chars consiste à les mettre en œuvre directement dans le procédé de pyrogazéification pour remplacer les catalyseurs et adsorbants onéreux utilisés pour l'épuration du syngas. Pour optimiser l'efficacité épuratoire des chars, les relations existant entre leurs propriétés physico-chimiques, leur structure et leur capacité épuratoire doivent être identifiées et comprises.

Les résultats obtenus dans la littérature lors de l'utilisation des chars comme catalyseurs pour le craquage des goudrons du syngas sont prometteurs. Les nombreuses espèces minérales et les structures carbonées désordonnées jouent un rôle catalytique important alors que la structure physique détermine la vitesse de désactivation et la distribution des phases actives. La combinaison de toutes ces propriétés est responsable de l'activité catalytique des chars [322]. En revanche, les impacts des groupes oxygénés et des interactions entre les espèces minérales et la structure carbonée ne sont pas clairement identifiés. Le manque d'études relatives à l'utilisation des chars et charbons actifs pour le craquage de composés aromatiques légers (famille principale des goudrons) autres que le toluène ne permet pas de conclure quant à l'efficacité de ces matériaux pour le craquage des goudrons.

Les chars possèdent également des propriétés intéressantes pour une utilisation en adsorption d' H_2S . La structure carbonée légèrement basique, les groupes oxygénés basiques ainsi que la présence d'espèces minérales pouvant former des sulfures alcalins constituent des caractéristiques favorables à l'élimination de l' H_2S . Le rôle des propriétés texturales étant bien identifié, des procédés d'activation permettent d'adapter cette caractéristique pour optimiser l'efficacité des chars. En revanche, l'effet combiné de toutes ces propriétés n'est pas encore compris et l'influence de la composition du syngas sur les mécanismes réactionnels n'a été que très peu étudié. Des études complémentaires sont donc nécessaires pour améliorer la compréhension du comportement épuratoire de ces matériaux prometteurs.

Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes

Sommaire

Introduction	78
2.1 Production et modification des chars	78
2.1.1 Biomasses entrantes	78
2.1.2 Pyrolyse.....	79
2.1.3 Activation physique à la vapeur d'eau.....	81
2.1.4 Oxygénation des chars.....	82
2.1.5 Conclusion sur l'élaboration des matériaux	83
2.2 Pilotes d'épuration du syngas	84
2.2.1 Pilote d'élimination d'H ₂ S	84
2.2.2 Pilotes de craquage des goudrons	89
2.3 Caractérisation des chars	97
2.3.1 Analyse élémentaire et analyse immédiate.....	98
2.3.2 Espèces minérales	98
2.3.3 Groupes Oxygénés	100
2.3.4 Structure carbonée	101
2.3.5 Propriétés texturales.....	107
2.3.6 Autres analyses.....	110
Conclusion	112

Introduction

L'étude bibliographique a montré la complexité de la structure physique et de la composition chimique des chars issus de la pyrolyse de biomasse et de déchets. Chacune de leurs caractéristiques physico-chimiques est susceptible d'intervenir dans le comportement épuratoire des chars, qu'ils soient utilisés comme adsorbants ou comme catalyseurs. Afin d'approfondir la compréhension des phénomènes mis en jeu lors du traitement du syngas, une caractérisation multi-échelle de ces matériaux a été réalisée.

Ce chapitre est constitué de trois parties. La première est dédiée à la description des procédés utilisés pour la production et la modification des chars. La seconde partie décrit les pilotes expérimentaux conçus pour étudier l'efficacité épuratoire des chars pour l'adsorption d' H_2S et le craquage catalytique des goudrons. Enfin, la troisième partie présente les différentes techniques analytiques mises en œuvre pour caractériser les propriétés physico-chimiques des matériaux.

2.1 Production et modification des chars

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

2.1.1 Biomasses entrantes

Les matériaux utilisés dans cette étude sont des déchets générés à bord de navire de croisière (Figure 2.1) : du Bois de Palettes Usagées (**BPU**), des Déchets Alimentaires (**DA**) et des Boues de coagulation-Floculation (**BF**) issus du traitement des eaux résiduaires. L'utilisation de ce flux de déchets spécifique revêt plusieurs intérêts. D'abord, ces déchets constituent des gisements importants. La production annuelle de ces déchets en France représentait en 2013 : 7,1 Mt de déchets alimentaires, 9 Mt de boues urbaines et 6,9 Mt de déchets verts [323]. Pour notre étude, ces matériaux présentent l'avantage d'avoir des compositions chimiques très différentes permettant d'étudier l'influence de cette caractéristique sur l'efficacité épuratoire des matériaux.



Figure 2.1 : Photographies des biomasses entrantes.

Le Bois de Palettes Usagées (BPU) est issu d'essences de résineux (famille des gymnospermes) utilisées dans la production de palettes pour le transport de nourriture. En fin de vie, le BPU est récupéré puis broyé en particules d'un diamètre moyen de 3 cm. Les Déchets Alimentaires (DA) sont composés d'un mélange de déchets d'origine végétale et animale. Ils sont récupérés dans les cuisines du navire par un système de collecte sous vide. Les Boues de coagulation-Floculation (BF) sont produites par le procédé d'épuration des eaux usées du navire utilisant un flocculant et un coagulant de la marque Scanship (SE 196 FW et SE 100 C). Les déchets alimentaires (DA) et les boues de coagulation-floculation (BF) sont partiellement déshydratés à l'aide de presses à vis jusqu'à un taux d'humidité de 80 % puis séchés dans un sécheur vapeur (Scanship) jusqu'à un taux d'humidité de 25-30 %. Avant la pyrolyse, ces déchets sont stockés dans des sacs fermés disposés sous abri.

2.1.2 Pyrolyse

La production des chars a été réalisée par pyrolyse à l'échelle semi-industrielle au laboratoire GEPEA de Mines Nantes au cours d'un projet antérieur à la thèse (acronyme : I-WEST). Les chars ont été produits dans un réacteur à vis semi-continu horizontal (Figure 2.2) pour différentes combinaisons de biomasses entrantes et sous différentes conditions de température, à 400 °C et 700 °C.

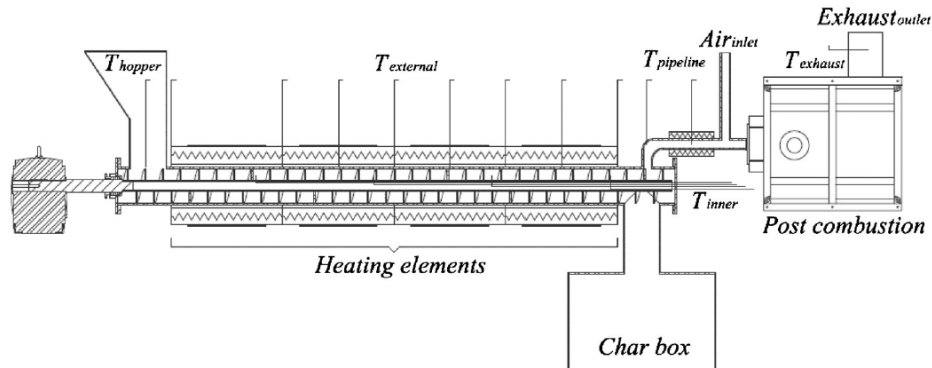


Figure 2.2 : Schéma du réacteur à vis semi-continu utilisé pour les pyrolyses.

Le réacteur en acier inoxydable présente un diamètre interne de 16,7 cm et une longueur de 2 m. L'alimentation du réacteur en entrants est assurée par une trémie verticale. Quatre résistances électriques assurent une puissance de chauffe de 20 kW. La température est mesurée à l'aide de huit thermocouples disposés le long du réacteur pour suivre le profil de température sur la surface externe. Quatre thermocouples sont immergés de deux centimètres dans la matière afin de connaître le profil de température interne [28]. Pour des raisons de sécurité, l'huile et les gaz émanant de la pyrolyse sont brûlés dans une chaudière de post-combustion en sortie du pyrolyseur. Dans cette configuration, le bilan de matière complet ne peut pas être réalisé. Les chars produits

sont quant à eux stockés dans une caisse hermétique. Le rendement en char est calculé selon l'Eq.(2.1) :

$$\eta_{char} = \frac{m_{(char)sec}}{m_{(déchets)sec}} * 100 \quad \text{Eq.(2.1)}$$

Les quatre chars utilisés dans cette étude ont été produits par une pyrolyse lente (faible vitesse de chauffe) afin de maximiser le rendement de leur production tout en réduisant la volatilisaton des espèces minérales. Trois chars ont été obtenus dans des conditions similaires : une pyrolyse à 700 °C pendant 30 min avec une vitesse de chauffe de 22 °C/min. Le premier de ces chars a été produit à partir de bois de palettes usagées, le second à partir d'un mélange équimassique de BF et de DA, et le dernier à partir d'un mélange de 50 %m de BPU, 25 %m de BF et 25 %m de DA. Ils sont nommés respectivement c.BPU, c.BF/DA et c.BPU/BF/DA. Le mélange des biomasses a été réalisé manuellement au laboratoire avant le chargement dans la trémie d'alimentation. Lors du projet I-WEST, ces mélanges avaient été effectués dans le but de produire des chars affichant des teneurs variées en minéraux. Le char nommé c.BPU400 a été produit à partir de BPU pyrolysé à 400 °C durant 30 min avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Le bois de palettes usagées (BPU) a été pyrolysé à 400 et 700 °C afin d'étudier l'influence de la température sur la composition chimique des chars sortants. Le Tableau 2.1 récapitule les différents chars produits, en précisant les conditions opératoires.

Tableau 2.1 : Récapitulatif des pyrolyses réalisées.

Chars	Composition (%m)	Vitesse de chauffe	Température de pyrolyse	Débit de biomasse
c.BPU400	100% BPU	10 °C/min	400 °C	8,9 kg/h
c.BPU	100% BPU	22 °C/min	700 °C	8,9 kg/h
c.BF/DA	50% BF ; 50% DA	22 °C/min	700 °C	8,9 kg/h
c.BPU/BF/DA	50% BPU, 25% BF ; 25% DA	22 °C/min	700 °C	9,1 kg/h

Les chars ont ensuite été tamisés et seule la fraction granulométrique comprise entre 0,5 et 1,6 mm sera utilisée dans la suite de cette étude pour les tests d'épuration du syngas. Cette taille de particule a été sélectionnée à partir des dimensions des pilotes d'épuration du syngas, dans le but d'éviter le phénomène d'effet de bord. Cette fraction granulométrique (0,5-1,6 mm) représente 31 %m de la masse totale de c.BPU400 produite, 29 %m de c.BPU, 18 %m de c.BF/DA et 22 %m de c.BPU/BF/DA. L'étape de tamisage a donc permis d'isoler la fraction granulométrique d'intérêt, mais aussi d'homogénéiser les échantillons.

Les particules de dimensions supérieures à 1,6 mm ont été utilisées pour l'activation à la vapeur d'eau afin de préserver la fraction inférieure (0,5-1,6 mm) pour les tests d'épuration du syngas. Cette fraction représente respectivement 54,2 % et

69,5 % de la masse totale de c.BPU et c.BF/DA produits par pyrolyse. Une première série de caractérisations a démontré que la composition chimique des chars est identique quelle que soit la fraction granulométrique analysée. Ainsi, l'effet de l'activation sur la composition chimique des chars peut être observé en comparant les caractéristiques physico-chimiques des chars activés à celles des chars de pyrolyse.

2.1.3 Activation physique à la vapeur d'eau

L'activation physique à la vapeur d'eau a été mise en œuvre sur les deux chars dont les compositions chimiques sont les plus éloignées : c.BPU et c.BF/DA. Contrairement à l'activation au CO_2 qui favorise la croissance de la microporosité des matériaux, l'activation physique à la vapeur d'eau permet de développer l'ensemble des porosités (micro, méso et macroporosité) [121–123]. Ce deuxième mode d'activation a été préféré à l'activation chimique afin d'utiliser un procédé durable et de s'affranchir de la gestion des produits chimiques utilisés en activation chimique.

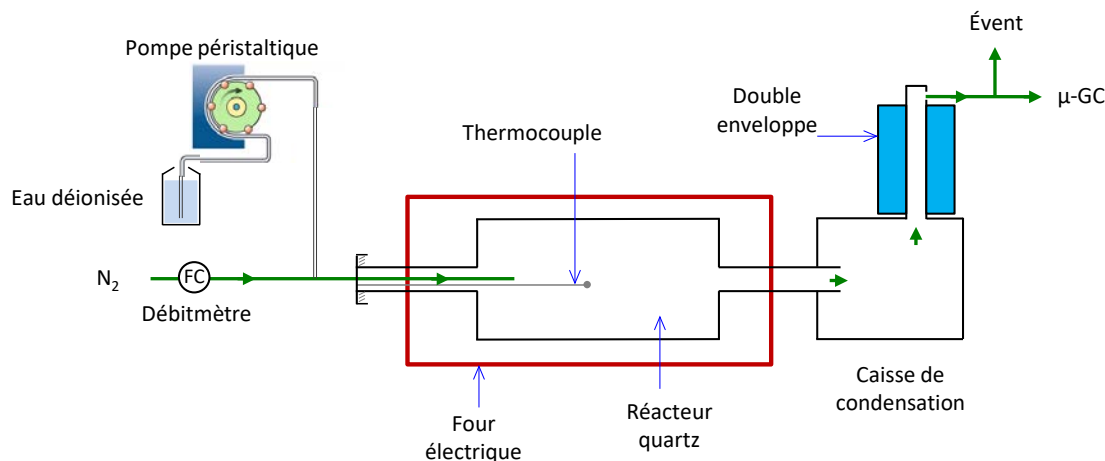


Figure 2.3 : Schéma de l'installation d'activation.

Cette activation est réalisée en mode batch sur des fractions de 100 g de char au sein d'un réacteur semi-rotatif en quartz d'un volume de quatre litres et chauffé par un four électrique (Carbolite HTR 11/150). Le système est purgé par un balayage à l'azote (0,5 L/min) jusqu'à ce que la concentration en oxygène en sortie du réacteur soit inférieure à 5 %vol. Puis, les chars sont chauffés à 850 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min en maintenant le balayage à l'azote. Dès lors que la température d'activation est atteinte, de la vapeur d'eau est introduite au niveau du flux d'azote à l'aide d'une pompe péristaltique, à une concentration de 15 %vol (Figure 2.3). Ces conditions d'activation sont maintenues pendant 80 minutes avant refroidissement sous un flux d'azote pur. La température mesurée à l'aide d'un thermocouple au cœur du réacteur est inférieure de 7 °C à celle indiquée par le four. Afin de compenser ce différentiel thermique, la consigne de température du four a été ajustée à 857 °C. En vue de favoriser l'homogénéité de l'activation et un meilleur échange gaz-solide, le four est

agité par une succession de demi-rotations. Le programme de température employé a été mis au point lors d'études précédentes réalisées au laboratoire GEPEA [100,324,325].

Trois lots d'activation sont réalisés pour chaque char (c.BPU et c.BF/DA). Les gaz produits durant l'activation sont analysés en ligne par micro-chromatographie en phase gazeuse (μ -GC, Agilent Technologies 3000 A). Les condensables sont piégés en amont de la μ -GC dans une caisse de condensation surmontée d'un conduit refroidi par une double enveloppe remplie de glace. Les chars activés produits à partir de c.BPU et c.BF/DA sont nommés respectivement ac.BPU et ac.BF/DA. Ils sont récupérés en fin d'essai dans le réacteur. Avant leur caractérisation et leur utilisation dans les procédés d'épuration du syngas, la granulométrie de ces chars activés est ramenée dans la même gamme que celle des chars de pyrolyse (0,5 – 1,6 mm) par broyage manuel. Tous les produits d'activation étant récupérés, des bilans de matière peuvent alors être réalisés.

Le bilan de matière est calculé à partir des quantités de matière entrantes (E) et sortante (S) :

$$\eta_{bilan} = \frac{E - S}{E} * 100 \quad \text{Eq.(2.2)}$$

$$E = m_{(char)sec} + m_{(vapeur\ d'eau)} \quad \text{Eq.(2.3)}$$

$$\text{Avec : } m_{(char)sec} = \{m_{(char)humide} \cdot [100 - w]\}$$

$$S = m_{(char\ act)sec} + m_{(gaz\ produits)} + m_{(condensat)} \quad \text{Eq.(2.4)}$$

Avec w la teneur en humidité du char initial en % massique. La masse de gaz produit $m_{(gaz\ produits)}$ est calculée à partir des analyses μ -GC. Pour cela, l'azote est utilisé comme gaz de référence et permet de calculer la production des gaz selon l'Eq.(2.5) :

$$m_{(gaz)i} = \rho_i \cdot \left(\frac{x_i \cdot Q_{vN_2}}{x_{N_2}} \right) * \Delta t \quad \text{Eq.(2.5)}$$

Avec ρ_i la masse volumique du gaz i , x_i et x_{N_2} les concentrations volumiques de i et d'azote, $Q_{vN_2} = 0,5$ L/min = constant, et Δt la durée entre deux analyses μ -GC (en minute).

Les rendements en chars activés sont calculés à partir de l'Eq.(2.6) :

$$\eta_{char\ act} = \frac{m_{(char\ act)sec}}{m_{(char)sec}} * 100 \quad \text{Eq.(2.6)}$$

2.1.4 Oxygénation des chars

Un traitement à l'oxygène gazeux est appliqué afin d'augmenter la quantité de fonctions oxygénées présentes à la surface des chars. Les trois chars pyrolysés à 700 °C ont été oxygénés. L'oxygénation se déroule dans une colonne verticale en quartz

(diamètre interne : 2,4 cm, hauteur : 83 cm) placée dans un four électrique (Heraeus D-6450). Un fritté en quartz positionné au milieu de la colonne sert de support au lit de char (Figure 2.4). Les conditions opératoires ont été fixées sur la base d'études antérieures menées au Centre RAPSODEE [86] et de tests préliminaires effectués durant la thèse. Le gaz utilisé est un mélange d'azote à 92 %vol et d'oxygène à 8 %vol. Le débit de gaz est réglé à 2,0 L/min par un débitmètre massique. La hauteur du lit de chars introduite lors de ces essais est de 15 cm. Après le chargement de la colonne, les chars sont chauffés jusqu'à la température d'oxygénation (280 °C) avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min sous un balayage à l'azote de 2,0 L/min. Dès lors que la température d'oxygénation est atteinte, le balayage à l'azote est maintenu durant 15 minutes pour que le lit de char soit chauffé de manière homogène. Puis, un mélange N₂/O₂ est introduit dans le réacteur marquant ainsi le début de l'oxygénation.

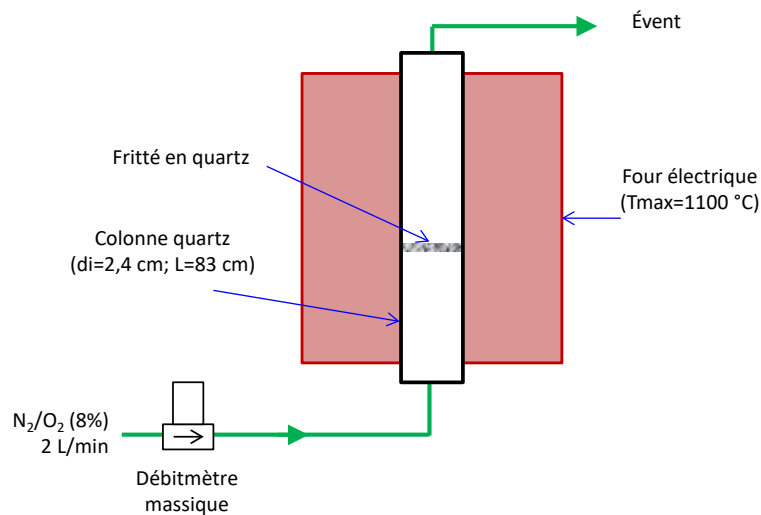


Figure 2.4 : Schéma de l'installation utilisée pour l'oxygénation des chars de pyrolyse.

Des essais préliminaires ont permis de déterminer la durée et la gamme de température sur lesquelles l'oxygénation peut se dérouler sans que le phénomène de combustion prédomine. Trois chars de pyrolyse ont alors été oxygénés à une température de 280 °C durant : 2 heures pour le c.BF/DA, et 4 heures pour le c.BPU et le c.BPU/BF/DA. Les chars obtenus sont nommés respectivement ox.c.BF/DA, ox.c.BPU et ox.c.BPU/BF/DA. Les rendements en chars oxygénés sont calculés à partir de l'Eq.(2.7) :

$$\eta_{char\ ox} = \frac{m_{(char\ ox)_{sec}}}{m_{(char)_{sec}}} * 100 \quad \text{Eq.(2.7)}$$

2.1.5 Conclusion sur l'élaboration des matériaux

Quatre chars de pyrolyse ont été produits à partir de déchets générés à bord de navires de croisière. Des mélanges de déchets ont été pyrolysés afin d'obtenir des chars de compositions chimiques très différentes. Les deux chars les plus éloignés en termes de

composition chimique ont été activés à la vapeur d'eau afin de développer leur porosité. Une étape d'oxygénation visant à ajouter des groupes fonctionnels à la surface de ces matériaux a été réalisée sur les trois chars de pyrolyse produits à 700 °C. L'étude dispose ainsi de 9 chars dont les caractéristiques physico-chimiques variées devront être identifiées à différentes échelles d'observation. Le Tableau 2.2 résume le nom et la nature des différents matériaux.

Tableau 2.2 : Résumé des matériaux utilisés dans le cadre de cette étude.

Matériaux	Description
BPU	Bois de Palettes Usagées
BF	Boues de coagulation-Floculation
DA	Déchets Alimentaires
c.BPU400	Chars de pyrolyse de BPU à 400 °C
c.BPU	Chars de pyrolyse de BPU à 700 °C
c.BF/DA	Chars de pyrolyse d'un mélange 50% BF ; 50% DA
c.BPU/BF/DA	Chars de pyrolyse d'un mélange 50% BPU ; 25% BF ; 25% DA
ox.c.BPU	Chars c.BPU oxygénés à 280 °C durant 4h
ox.c.BF/DA	Chars c.BF/DA oxygénés à 280 °C durant 2h
ox.c.BPU/BF/DA	Chars c.BPU/BF/DA oxygénés à 280 °C durant 4h
ac.BPU	Chars c.BPU activés à la vapeur d'eau à 850 °C durant 80 min
ac.BF/DA	Chars c.BF/DA activés à la vapeur d'eau à 850 °C durant 80 min

La partie suivante présente les pilotes d'épuration du syngas utilisés dans le cadre de cette étude pour étudier l'efficacité épuratoire des chars vis-à-vis des polluants identifiés (H₂S et goudrons).

2.2 Pilotes d'épuration du syngas

Trois pilotes d'épuration du syngas ont été conçus, dimensionnés et utilisés au cours de cette thèse : un pilote d'adsorption d'H₂S et deux pilotes dédiés au craquage des goudrons. Les dispositifs expérimentaux mis en place ainsi que les protocoles opératoires suivis sont décrits dans cette partie.

2.2.1 Pilote d'élimination d'H₂S

Cette section décrit les équipements et les calculs utilisés pour l'étude de l'élimination d'H₂S. Rappelons que le mécanisme **d'adsorption-réaction** mis en œuvre dans l'élimination de l'H₂S de la phase gazeuse est nommé dans la littérature par le terme général « **d'adsorption** ».

a) Dispositif expérimental

Les essais d'adsorption d'H₂S ont été réalisés à température ambiante (dans la gamme 21-23 °C) dans une salle climatisée. L'H₂S est mélangé à trois matrices gazeuses

sèches de compositions différentes (azote, air et syngas modèle) afin d'étudier l'interaction entre la matrice gazeuse, les polluants et l'efficacité des chars. La concentration en H_2S a été fixée à 200 ppmv sur la base de l'étude bibliographique présentée dans le Chapitre 1. Cette même étude a permis de déterminer la composition volumique suivante du syngas modèle : 30 % d' H_2 , 40 % de CO , 15 % de CH_4 et 15 % de CO_2 .

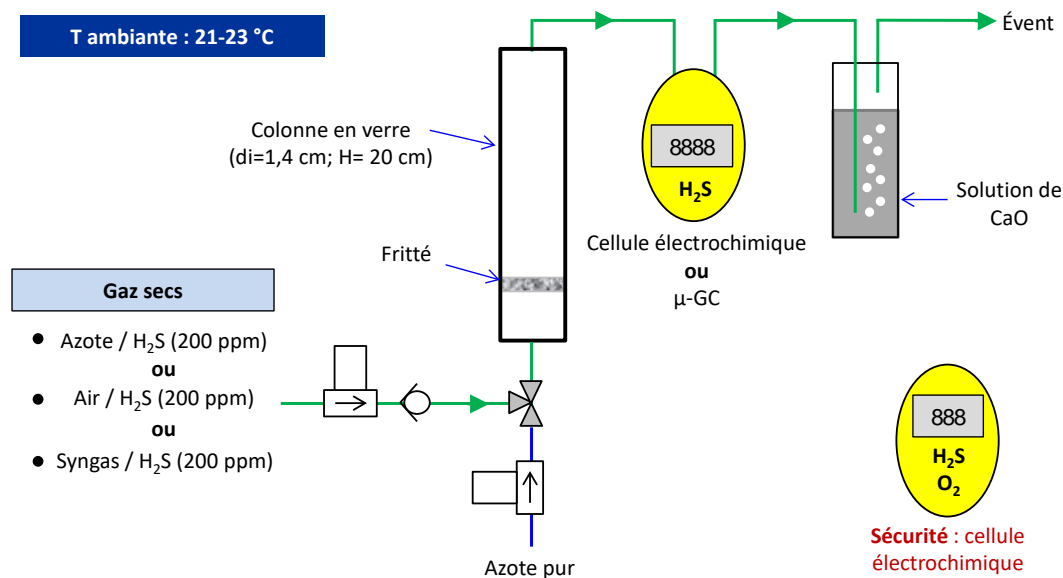


Figure 2.5 : Schéma du pilote utilisé pour les tests d'élimination d' H_2S .

Le débit de gaz est contrôlé par un régulateur de débit massique. Le gaz entre par le bas d'une colonne en verre dont les dimensions ont été choisies pour limiter la quantité de chars mise en jeu tout en évitant les effets de bords (diamètre interne : 1,4 cm, hauteur : 22 cm, diamètre des particules de chars : 0,5 – 1,6 mm). Un fritté est placé en pied de colonne pour assurer une bonne distribution du gaz, éviter les chemins préférentiels et supporter le lit d'adsorption (Figure 2.5). Le gaz ascendant est épuré en traversant le lit fixe de char. Une cellule électrochimique (GasAlert Quattro, BW Technologies) et une chromatographie en phase gazeuse ($\mu\text{-GC}$, My-GC SRA Instruments) permettent de suivre la composition du gaz en sortie de colonne. L'effluent gazeux barbote ensuite dans une solution de CaO pour éliminer l' H_2S restant avant le rejet à l'évent. Par mesure de sécurité, une cellule électrochimique est placée à proximité du pilote pour détecter toute fuite d' H_2S .

Le dimensionnement du pilote est basé sur la valeur du temps de passage du gaz dans le lit d'épuration. Pour la majorité des essais réalisés, ce temps de passage en colonne vide est fixé à 1,2 s et correspond à ceux mis en œuvre dans les adsorbants industriels (de 0,1 à 5 s) [326]. En conséquence, la vitesse du gaz dans la colonne est de 1,95 cm/s. Cette valeur est inférieure aux vitesses de gaz rencontrées dans les procédés industriels d'adsorption (plus généralement de 14 à 17 cm/s) [326]. Tous les essais ont

été effectués avec une hauteur de lit de char de 2,35 cm (soit un ratio H_{lit}/d_i de 1,68, d_i étant le diamètre interne de la colonne). Ce ratio H_{lit}/d_i est identique à celui utilisé pour les essais de craquage des goudrons à 650, 850 et 950 °C. L'utilisation de cette colonne de petite dimension permet d'utiliser de faibles quantités de chars au cours des essais. Pour des contraintes de ressources, ces tests n'ont pas pu être réalisés dans une colonne de dimensions supérieures. La hauteur de lit est donc fixée de manière à obtenir un temps de passage proche de ceux rencontrés dans les applications industrielles. Les résultats présentés ne correspondent donc pas aux capacités épuratoires maximales des chars. Pour cela, une étude sur l'optimisation du temps de passage du gaz au sein de la colonne devrait être réalisée.

Cependant, certains essais ont permis d'étudier l'influence du temps de passage sur la capacité d'épuration des chars. Pour cela, la hauteur du lit d'adsorption n'est pas modifiée alors qu'un débit volumique supérieur Q_v est utilisé [Eq.(2.8)]. Cela permet de diminuer le temps de passage comme indiqué par l'Eq.(2.9) :

$$Q_v = u_0 \cdot s = u_0 \cdot \left(\frac{\pi \cdot d_i^2}{4} \right) \quad \text{Eq.(2.8)}$$

Le temps de passage τ (en s) du gaz en colonne vide est donné par l'Eq.(2.9) :

$$\tau = \frac{V_{lit}}{Q_v \cdot 10^{-3}} = \frac{\left(\frac{\pi \cdot d_i^2}{4} \right) \cdot H_{lit}}{Q_v \cdot 10^{-3}} \quad \text{Eq.(2.9)}$$

Avec :

- Q_v : débit de gaz [L/min] ;
- u_0 : vitesse ascendante du gaz [m/s] ;
- s : section de la colonne [m²] ;
- d_i : diamètre interne de la colonne [m] ;
- τ : temps de passage du gaz en colonne vide [s] ;
- H_{lit} : hauteur du lit [m].

Les conditions opératoires utilisées pour les essais d'adsorption diffèrent quelque peu selon les objectifs visés par les différents tests. Les paramètres qui ont été variés sont : le débit volumique et donc le temps de passage, la composition de la matrice gazeuse, les prétraitements appliqués aux chars et la concentration de percée retenue pour le calcul des capacités d'adsorption. Ces conditions sont listées dans le Tableau 2.3.

Pour des contraintes de temps et de ressources matérielles, des débits élevés ont été utilisés pour étudier l'efficacité des régénérations ainsi que l'influence de l'humidité. Pour les mêmes raisons, les capacités d'adsorption des chars ont été déterminées pour une concentration de percée de 100 ppm lors des tests de l'influence de l'humidité. Cela

signifie que la quantité totale d'H₂S adsorbée a été calculée au moment où la concentration d'H₂S en sortie a atteint 100 ppm. Pour les autres essais, la concentration de percée correspond à la concentration d'H₂S en entrée, c'est-à-dire 200 ppm. Cependant, le protocole opératoire suivi pour chacun de ces essais est identique.

Tableau 2.3 : Conditions opératoires utilisées lors des différents tests d'adsorption d'H₂S.

Tests	Q _v (L/min)	τ (s)	Composition du gaz	Chars	Prétraitement	C _{percée} (ppm)
Screening	0,18	1,2	N ₂ /H ₂ S	tous	non	200
Influence de la matrice gazeuse	0,18	1,2	N ₂ /H ₂ S Air/H ₂ S Syngas/H ₂ S	ac.BPU et ac.BF/DA	non	200
Tests de régénération	0,72	0,3	N ₂ /H ₂ S	ac.BPU et ac.BF/DA	régénérations	200
Influence du temps de passage	0,18	1,2	N ₂ /H ₂ S	ac.BPU et ac.BF/DA	non	200
	0,72	0,3	N ₂ /H ₂ S	ac.BPU et ac.BF/DA	non	200
	0,14	2,0	N ₂ /H ₂ S	ac.BPU	non	200
	0,29	0,75	N ₂ /H ₂ S	ac.BF/DA	non	200
Influence de l'humidité	0,72	0,3	N ₂ /H ₂ S Air/H ₂ S	ac.BPU et ac.BF/DA	séchage 105°C préhumidification	100

b) Protocole opératoire

▪ Essais blancs

Avant de réaliser les tests d'adsorption, des essais blancs ont été effectués afin de mesurer la réponse du système à l'échelon de concentration en H₂S imposé en début d'expérience. Cet essai blanc se déroule en colonne vide dans des conditions identiques à celles mises en œuvre lors de l'essai d'adsorption. Au temps t_0 , le gaz contenant l'H₂S (air, azote ou syngas) est injecté dans le système. La concentration en H₂S en sortie est mesurée en continu soit par les cellules électrochimiques, soit par μ-GC. Lorsque celle-ci atteint la concentration de percée (100 ou 200 ppmv), l'essai blanc est arrêté (Figure 2.6-A). La réponse du système à l'échelon de concentration (q_{blanc}) est exprimée par l'Eq.(2.10). Deux essais blancs ont été réalisés et la valeur moyenne est nommée $\overline{q_{blanc}}$. Entre chaque essai, le système est purgé par un balayage à l'azote à un débit de 0,5 L/min durant 10 minutes afin d'éliminer l'air du système.

$$q_{blanc} = \sum_{t_0}^{t_f} \left[Q_v \cdot \left(C_0 - \frac{\Delta C_i}{2} \right) \cdot \Delta t \right] \cdot \rho_{H_2S} \quad \text{Eq.(2.10)}$$

Avec :

- Q_v : débit de gaz [L/min]

- C_0 : concentration d'H₂S en entrée [200 ppmv soit 200.10⁻⁶ L/L]
- C_i : concentration d'H₂S en sortie de la colonne [en L/L, soit ppmv.10⁻⁶]
- Δt : durée séparant deux points de mesure C_i [min]
- ρ_{H_2S} : masse volumique de l'H₂S gazeux à 15 °C [1,453 kg/m³] [327]

▪ **Essais d'adsorption**

Le système est d'abord purgé à l'azote (0,5 L/min durant 10 min) puis les chars sont introduits dans la colonne. La hauteur de lit est fixée à 2,35 cm et la masse de char (m_{char}) varie en fonction de la masse volumique des matériaux. Afin de se rapprocher des conditions industrielles, les chars préalablement stockés dans des flacons fermés ne sont pas séchés avant de réaliser les tests d'adsorption. Le système est ensuite purgé à l'azote durant au moins 15 min afin d'éliminer la présence d'air. Le protocole suivi est identique à celui décrit pour l'essai blanc (Figure 2.6-B). A la fin de l'essai, le char est récupéré puis pesé. Les performances épuratoires des chars sont discutées sur la base de leur capacité d'épuration x/M , exprimée en mg d'H₂S adsorbé par gramme de char sec, et calculée une fois la concentration de percée atteinte à l'aide de l'Eq.(2.11) :

$$\frac{x}{M} = \sum_{t_0}^{t_f} \left[Q_v \cdot \left(C_0 - \frac{\Delta C_i}{2} \right) \cdot \Delta t \right] \cdot \frac{\rho_{H_2S}}{m_{char\ sec}} - \overline{q_{blanc}} \quad \text{Eq.(2.11)}$$

Le terme « capacité d'épuration » est utilisé dans la littérature bien que le mécanisme épuratoire comprenne à la fois le phénomène d'adsorption et des réactions d'oxydation. Deux précisions sont à apporter concernant les Eq.(2.10) et Eq.(2.11). Ces équations forment les hypothèses suivantes : (1) le débit de gaz est constant, la baisse du débit liée à l'adsorption d'H₂S est négligée, et (2) l'évolution de la concentration en H₂S en sortie (C_i) est linéaire entre deux points de mesure, ce qui implique d'avoir une fréquence d'échantillonnage adaptée à la cinétique du processus d'adsorption étudié.

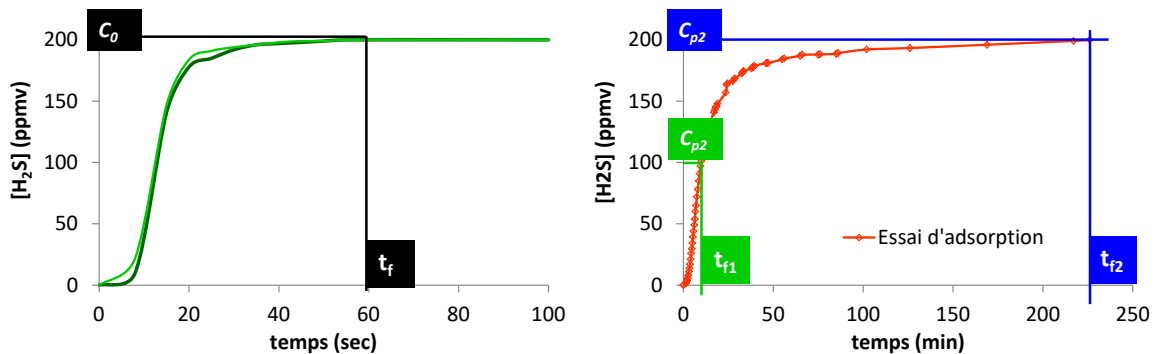


Figure 2.6 : Evolution de la concentration en H₂S durant (A) deux essais blancs et (B) un essai d'adsorption (les concentrations de percée de 100 et 200 ppmv sont représentées).

2.2.2 Pilotes de craquage des goudrons

Cette section présente les deux pilotes expérimentaux développés pour réaliser les tests de craquage des goudrons. A Mines Nantes, le pilote a été utilisé pour l'étude du craquage de l'éthylbenzène alors que le pilote développé à Mines Albi s'est intéressé au craquage du benzène. Dans un premier temps, les dispositifs expérimentaux sont décrits. Ensuite, les conditions opératoires utilisées dans chacun des deux pilotes sont justifiées avant que les objectifs visés par les deux pilotes ne soient exposés.

a) Description des pilotes expérimentaux

Le dimensionnement général des deux pilotes utilisés pour réaliser les tests de craquage des goudrons est semblable. Cependant, les installations mises en place ainsi diffèrent quelque peu dans leur conception.

▪ Pilote développé à Mines Nantes pour le craquage de l'éthylbenzène

Le pilote expérimental développé à Nantes est présenté sur la Figure 2.7.

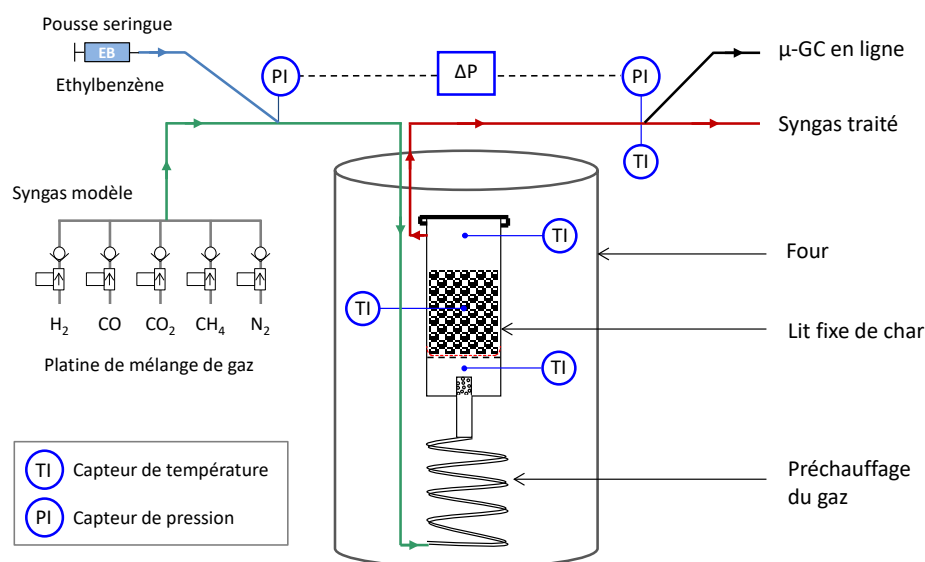


Figure 2.7 : Schéma du pilote développé à Mines Nantes pour les tests de craquage de l'éthylbenzène.

Le craquage est réalisé dans un réacteur cylindrique vertical en acier inoxydable (Figure 2.8-A). Le diamètre interne du réacteur est fixé à 2,4 cm de manière à éviter les effets de bord au sein de la colonne et à pouvoir introduire le réacteur dans le four électrique disponible au laboratoire GEPEA de Mines Nantes (Figure 2.8-B). Le réacteur est fermé au moyen d'un système composé d'un bouchon, d'un écrou et d'un joint (Figure 2.8-C). L'étanchéité est assurée en recouvrant le joint (graphite ou mica) d'une fine couche de graisse (Molykote P37). Trois thermocouples permettent de mesurer la température au cœur du lit ainsi qu'en pied et en tête de réacteur (Figure 2.7). Des capteurs de pression sont placés en amont et en aval du réacteur afin de

calculer les pertes de charge induites par le système et détecter un éventuel encrassement durant les essais. Pour des raisons de sécurité, le pilote est installé dans une pièce ventilée et fermée dédiée à cet effet.

La composition chimique de la matrice gazeuse est contrôlée par une platine de mélange de gaz purs équipée de débitmètres massiques de type Brooks (Figure 2.8-D). Grâce à ce système, plusieurs compositions de gaz ont pu être étudiées. L'éthylbenzène est injecté dans le flux gazeux à une concentration fixe de 40 g/Nm³ au moyen d'une pompe pousse-seringue. Comme démontré dans le paragraphe 1.2.2, cette valeur est représentative de la teneur en goudrons dans le syngas. Ainsi, la composition du gaz en entrée de réacteur est parfaitement maîtrisée. Le gaz est préchauffé dans un serpentin (L : 1,10 m ; di : 4,57 mm) placé dans le four avant d'entrer par le bas du réacteur. Un diffuseur assure une bonne distribution du gaz. Le craquage catalytique se déroule au cours du passage du gaz ascendant à travers le lit de char supporté par deux grilles. Un flux ascendant a été choisi afin d'éviter le tassement du lit catalytique favorisant les chemins préférentiels. L'effluent gazeux est analysé en ligne par μ -GC (R-3000, SRA Instruments). Cet analyseur équipé de quatre colonnes chromatographiques permet de quantifier les gaz permanents ainsi que les goudrons. L'identification des produits de craquage est réalisée à l'aide d'une GC-MS (GC-MS Perkin Elmer Auto System XL). L'identification des produits de craquage permet d'étalonner la μ -GC et de quantifier ces produits.

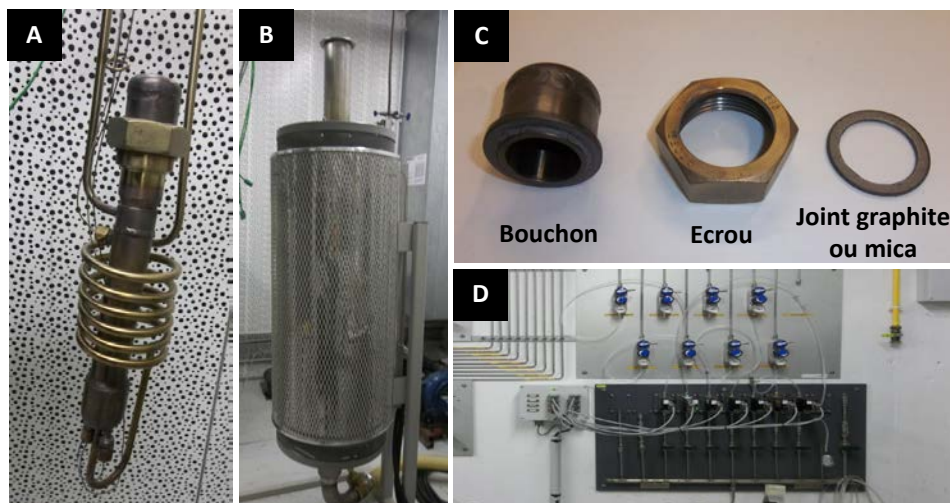


Figure 2.8 : Photographies d'éléments du pilote utilisé pour les tests de craquage de l'éthylbenzène. (A) réacteur, (B) système de fermeture et d'étanchéité, (C) platine de mélange, (D) four électrique.

▪ **Pilote développé à Mines Albi pour le craquage du benzène**

Le pilote développé à Mines Albi repose sur le même principe (Figure 2.9). Le craquage du benzène se déroule au sein d'un réacteur cylindrique vertical en quartz dont le diamètre interne est identique à celui du pilote précédent (d_i : 2,4 cm, L : 89

cm) (Figure 2.9-B). Un fritté en quartz positionné à 39 cm du bas du réacteur sert de support au lit de char. Des pointes de Vigreux sont placées sous le fritté pour favoriser les transferts thermiques convectifs et homogénéiser la température du gaz. Une des différences majeures de ce pilote concerne le système d'étanchéité. Cette dernière est assurée par des raccords en quartz placés en haut et en bas de la colonne et maintenus par des pinces en téflon. Ni joint ni graisse ne sont utilisés.

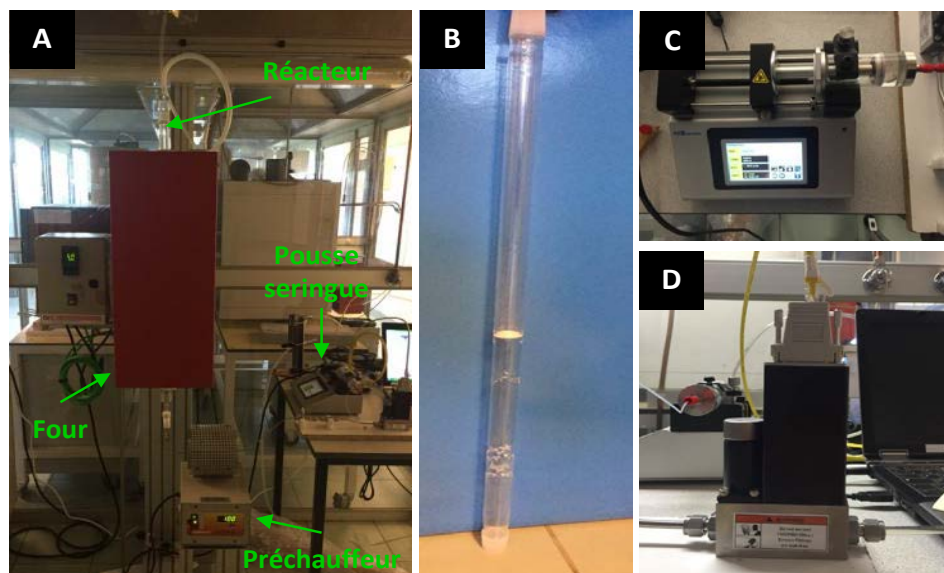


Figure 2.9 : Photographies d'éléments du pilote utilisé pour le craquage du benzène. (A) vue générale, (B) réacteur en quartz, (c) pompe pousse-seringue, (D) débitmètre massique.

La Figure 2.10 présente le schéma global du pilote qui, pour de raisons de sécurité, est placé dans une pièce ventilée et fermée. Dans ce pilote, le benzène est alimenté à l'aide d'une pompe pousse-seringue (Figure 2.9-C) à une concentration constante de 35 g/Nm^3 . Comme démontré dans le paragraphe 1.2.2, cette valeur est représentative de la teneur en goudrons dans le syngas. Une bouteille de syngas modèle, dont la composition chimique a été fixée sur la base des travaux bibliographiques présentés dans le Chapitre 1, est utilisée. Ce syngas est composé de 30 %vol d' H_2 , 40 %vol de CO , 15 %vol de CO_2 , 10 %vol de CH_4 et 5 %vol de N_2 . La composition du gaz n'a pas été modifiée. Le débit est contrôlé par un débitmètre massique Brooks 5850-S (Figure 2.9-D). Avant d'alimenter le bas du réacteur, le gaz parcourt un serpentin de préchauffe placé au centre d'un four électrique (Figure 2.9-A). Comme pour le pilote dédié au craquage de l'éthylbenzène, un flux ascendant a été choisi de manière à éviter le tassement du lit catalytique favorisant les chemins préférentiels. Les effluents gazeux sont envoyés à l'évent ou prélevés dans des poches pour être analysés. Les gaz permanents sont analysés par $\mu\text{-GC}$ (My-GC, SRA Instruments) tandis que les goudrons produits durant le craquage sont identifiés et quantifiés par GC-MS (GCMS-TQ8030, Shimadzu). Une alimentation en azote est utilisée pour purger le système et

maintenir une atmosphère inerte au cours de la montée en température. Pour des raisons sanitaires, le pilote est installé dans une pièce ventilée et fermée.

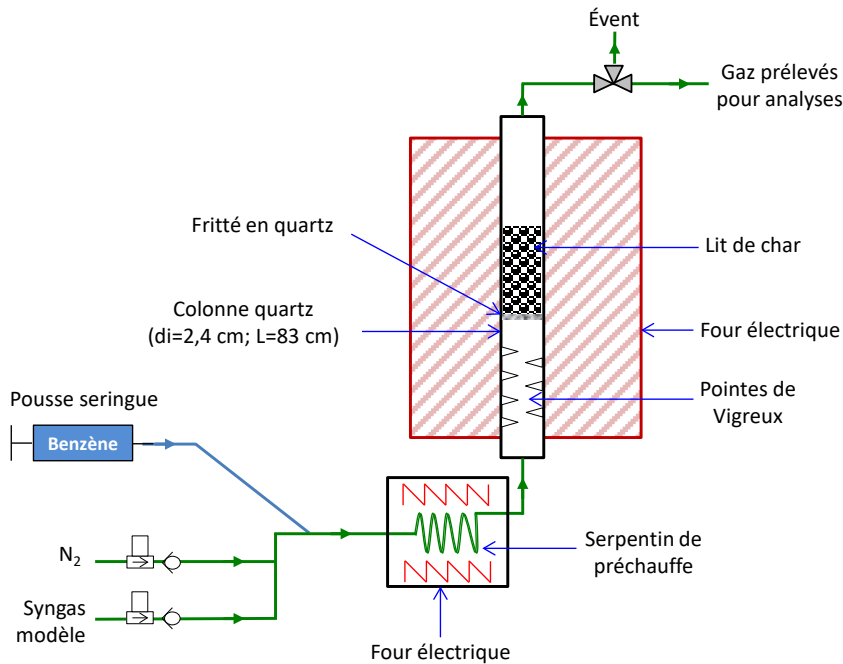


Figure 2.10 : Schéma du pilote développé à Mines Albi pour réaliser les tests de craquage du benzène.

b) Conditions opératoires

Dans chaque essai, les débits sont ajustés afin d'obtenir une vitesse nominale du gaz proche de 0,1 m/s. Cette vitesse est inférieure à celles rencontrées communément dans les procédés de traitement des gaz en lit fixe (de 0,3 à 1 m/s), et vise à limiter les pertes de charge engendrées par la faible porosité du lit de char. Pour obtenir cette vitesse de circulation, le débit de gaz dans les conditions de pressions et de température régnant au sein du réacteur doit être d'environ 2,7 L/min, selon l'Eq.(2.12) :

$$Q_v = u_0 \cdot s = u_0 * \left(\frac{\pi \cdot d_i^2}{4} \right) \quad \text{Eq.(2.12)}$$

Avec :

- Q_v : débit de gaz souhaité dans les conditions de pression et température au sein du réacteur [m³/s]
- u_0 : vitesse nominale du gaz [fixée à 0,1 m/s]
- s : section du réacteur [m²]
- d_i : diamètre interne du réacteur [2,4.10⁻² m]

Les débits de gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques dont les consignes sont données en NL/min. Les débits (en NL/min) correspondant aux 2,7 L/min souhaités dans les conditions de pression et de température du réacteur ont été calculés.

Pour cela, la composition des gaz ainsi que leur dilatation avec la hausse de la température ont été prises en compte.

▪ **Pilote développé à Mines Nantes pour réaliser les essais de craquage de l'éthylbenzène**

Les premiers essais ont été réalisés en colonne vide à différentes températures (dans la gamme 400-750 °C) et avec des matrices gazeuses variées. Les deux objectifs de cette série d'essai étaient d'étudier le craquage thermique de l'éthylbenzène (réactions homogènes) et de déterminer les conditions opératoires optimales pour réaliser les essais de craquage catalytique. Les conditions retenues sont listées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Conditions opératoires retenues pour les essais de craquage de l'éthylbenzène.

T (°C)	Matrice gazeuse (%vol)	Débit de gaz (NL/min)	Concentration en éthylbenzène (g/Nm ³)	Hauteur de lit (cm)	Vitesse du gaz u_0 (cm/s)	Temps de séjour τ (s)
400	H ₂ (30), CO (40), CO ₂ (15), N ₂ (15)	1,26	40	7,0	10,3	0,67
650	N ₂ (60), CO (40)	0,84	40	4,5	9,6	0,47

Les deux températures de réaction sélectionnées sont 400 et 650 °C. Ces températures sont faibles par rapport aux températures généralement utilisées pour le craquage des goudrons (700–1000 °C). L'idée motivant ce choix est de tirer profit de la température du syngas sortant du gazéifieur (700–1000 °C) pour chauffer le réacteur de craquage des goudrons. Dans ces conditions, aucune source de chaleur supplémentaire n'est nécessaire pour maintenir le syngas à température durant les procédés d'épuration.

La température du réacteur impacte le craquage catalytique de l'éthylbenzène, mais aussi les réactions entre l'éthylbenzène et les constituants du syngas. Une matrice gazeuse moins réactive a donc été utilisée pour les essais à 650 °C afin de limiter les réactions de craquage homogène de l'éthylbenzène. Ces conditions ont été sélectionnées à partir de tests de craquage thermique dans différentes conditions de température et de matrice gazeuse (Annexe 5.1). La vitesse nominale du gaz dans le réacteur à 650 °C est légèrement inférieure à celle utilisée à 400 °C. Cette vitesse n'a pas pu être conservée du fait de l'impossibilité d'ajuster le débit plus précisément qu'au centième de NL/min. La hauteur du lit fixe de char est fixée dans le but d'obtenir des temps de passage proche de ceux utilisés dans les réacteurs industriels, ainsi qu'une durée d'expérimentation inférieure à 6 heures. Aucun test d'optimisation de la hauteur de lit n'a été réalisé. Les résultats ne correspondent donc pas à la capacité épuratoire maximale des chars. Pour ces essais, la hauteur de lit de char est de 7,0 cm à 400 °C contre 4,5 cm à 650 °C. Cette réduction de la hauteur de lit a pour objectif de diminuer la durée des essais à

haute température en réduisant le temps de passage τ tout en conservant une vitesse nominale proche de 0,1 m/s.

▪ **Pilote développé à Mines Albi pour réaliser le craquage du benzène**

Les conditions opératoires des tests de craquage catalytique du benzène réalisés à Mines Albi ont été déterminées à partir d'essais préliminaires. Pour déterminer les températures auxquelles l'activité des chars pour le craquage du benzène pouvait être étudiée, le char le plus efficace pour la décomposition de l'éthylbenzène a été utilisé. A une température identique à celle utilisée pour le craquage de l'éthylbenzène (650 °C), le taux de conversion moyen du benzène n'était que de 29 % sur les cinq premières minutes de test, puis devenait nul. Afin d'obtenir des taux de conversion significatifs et de comparer nos résultats à ceux obtenus dans la littérature, des températures plus élevées ont alors été sélectionnées pour le craquage du benzène : 850 et 950 °C. Les conditions opératoires ont été ajustées, mais deux conditions importantes dans les réactions catalytiques ont été conservées par rapport aux tests réalisés à Nantes : (i) la vitesse nominale de gaz u_0 d'environ 0,1 m/s quelle que soit la température de réaction, et (ii) les dimensions du lit de char (hauteur : 4,5 cm, diamètre : 2,4 cm). La composition chimique du syngas modèle pré-mélangé en bouteille a été définie à partir de l'étude bibliographique présentée dans le Chapitre 1. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Conditions opératoires retenues pour les essais de craquage du benzène.

T (°C)	Matrice gazeuse (mol%)	Débit de gaz (NL/min)	Hauteur de lit (cm)	Vitesse du gaz u_0 (cm/s)	Temps de séjour τ (s)
950	H ₂ (30), CO (40), CO ₂	0,69	4,5	10,0	0,47
850	(15), CH ₄ (10), N ₂ (15)	0,64			

Les dispositifs expérimentaux et les conditions opératoires utilisées dans ces deux pilotes sont donc différents. En revanche, le protocole opératoire suivi pour chaque essai est identique. Celui-ci est présenté dans le paragraphe suivant.

c) Protocole opératoire

Tous les chars utilisés dans les tests d'épuration du syngas ont une granulométrie comprise entre 0,5 et 1,6 mm. Les chars sont séchés à l'étuve à 105 °C avant de réaliser les essais pour plusieurs raisons : (a) se rapprocher des conditions réelles d'utilisation, (b) éviter les réactions entre l'eau libérée et les goudrons et (c) réaliser des bilans de matière sur la masse du lit de char. Durant la montée en température, le système est balayé par un flux d'azote. Un test de fuite est réalisé après que la température de réaction ait été atteinte. Une fois le test validé, un flux d'azote balaie à nouveau le système durant 5 à 10 minutes jusqu'à stabilisation de la température. Le pousse-seringue est mis en route et débite dans un récipient en verre jusqu'à l'obtention du

régime permanent. L'essai de craquage débute lorsque le pousse-seringue est relié au pilote et que la matrice gazeuse remplace le flux d'azote. En fin d'essai, le four est arrêté et le système est maintenu en atmosphère inerte à l'aide d'un flux d'azote jusqu'au refroidissement complet du réacteur ($T < 60$ °C).

Dans un premier temps, des essais dits « blancs char » sont réalisés. Ils visent à étudier les possibles réactions entre la matrice gazeuse seule (en l'absence de goudrons) et les chars aux températures de craquage sélectionnées. Des essais « blancs polluant » sont ensuite effectués afin de mesurer la réponse du système seul (sans char) soumis aux conditions d'épuration (matrice gazeuse, température, goudrons). Ces essais permettent d'étudier les réactions de craquage homogène.

Enfin, les essais de craquage catalytique sont effectués. Pour évaluer convenablement l'activité catalytique des chars, l'analyse des performances épuratoires doit intégrer les résultats des essais « blancs polluant » et « blanc char ».

d) Commentaires

En raison de la dégradation du système d'étanchéité du pilote développé à Mines Nantes (Figure 2.8-B), un bilan de matière précis n'a pas pu être réalisé sur les essais de craquage de l'éthylbenzène. En effet, des particules de joint se déposaient au sein du lit catalytique au cours de traitement, empêchant de mesurer précisément l'évolution de la masse du lit au cours du craquage.

Les essais réalisés dans un second temps à Mines Albi avaient pour objectifs d'étudier l'efficacité épuratoire pour l'élimination du benzène des chars identifiés comme les plus performants dans les essais réalisés à Mines Nantes. L'instrumentation du réacteur et le système d'étanchéité ont été simplifiés pour éviter les dépôts de joint et de graisse dans le lit de char lors du démontage du réacteur. Cette configuration a permis de mesurer l'évolution de la masse du lit catalytique au cours du craquage du benzène.

e) Evaluation des données expérimentales

Les résultats de craquage sont évalués à partir de certaines propriétés calculées par traitements mathématiques des données expérimentales.

Au cours du craquage des goudrons, le débit volumique peut varier. En effet, en cas de production significative de coke, le débit volumique peut diminuer tandis que le craquage des goudrons en gaz légers peut entraîner une hausse de ce débit. C'est pourquoi, l'azote présent dans la matrice gazeuse initiale est utilisé comme traceur car ce dernier n'est ni produit, ni consommé au cours des réactions. Le débit volumique total en sortie ($Q_{v_{tot}}^s$) est calculé selon l'Eq.(2.13) :

$$Q_{v_{tot}}^s = \frac{Q_{v_{N_2}}}{C_{N_2}^s} * 100 \quad \text{Eq.(2.13)}$$

Avec :

- $Q_{v_{N_2}}$: débit volumique d'azote, constant au cours de l'essai [L/min] ;
- $C_{N_2}^s$: concentration volumique d'azote en sortie [%vol].

Le nombre de moles de chaque espèce gazeuse i sortant du réacteur n_i^s est alors calculé selon l'Eq.(2.14) :

$$n_i^s = \frac{V_i^s}{V_{mol}} = \left(\frac{C_i^{t1} + C_i^{t2}}{2} \right) * \frac{Q_{v_{tot}}^s * \Delta t}{100 * V_{mol}} \quad \text{Eq.(2.14)}$$

Avec :

- $V_{mol} = 22,414$ L/mol. Volume molaire des gaz parfait.
- C_i^{t1} : concentration volumique du gaz i en sortie du réacteur au temps $t1$ [%vol].
La durée séparant $t1$ et $t2$ est comprise entre 3 et 15 minutes, selon les essais.

La composition des produits de craquage est discutée sur la base des sélectivités molaires $S_{él_i}$ calculées selon l'Eq.(2.15) :

$$S_{él_i} = \frac{n_{prod,i}^s}{\sum n_{prod}^s} * 100 \quad \text{Eq.(2.15)}$$

Avec :

- n_{prod}^s : nombre de moles de produits de craquage formées [mol] ;
- i : produits de craquage (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , C_7H_8 , C_8H_8).

Pour les espèces gazeuses produites par craquage mais déjà présentes dans la matrice gazeuse initiale, $n_{prod,i}^s$ est calculée selon l'Eq.(2.16). En revanche, pour les espèces gazeuses uniquement produites lors du craquage, $n_{prod,i}^s = n_i^s$.

$$n_{prod,i}^s = n_i^s - n_j^e \quad \text{Eq.(2.16)}$$

Avec :

- $n_j^e = Q_{v_{tot}}^e * \frac{C_j^e}{100} * V_m * \Delta t$: nombre de moles de l'espèce i introduites dans le réacteur [mol].

Le taux de conversion moyen X_j du goudron j (éthylbenzène ou benzène) est défini pour un temps donné t_α par l'Eq.(2.17) :

$$X_j = \frac{n_j^e - n_j^s}{n_j^e} * 100 \quad \text{Eq.(2.17)}$$

Avec :

- n_j^e : nombre de moles du goudron j introduites dans le réacteur sur la durée t_α [mol] ;
- n_j^s : nombre de moles du goudron j sorties du réacteur sur la durée t_α [mol].

Le taux de conversion moyen est calculé car il exprime l'efficacité épuratoire des matériaux sur une période donnée. Cette approche est justifiée lorsque deux réacteurs sont utilisés en parallèle, chacun fonctionnant alternativement en craquage des goudrons et en régénération.

2.3 Caractérisation des chars

Comme expliqué dans le Chapitre 1, les chars sont des matériaux complexes dont chacune des propriétés peut être impliquée dans les mécanismes épuratoires d'adsorption et de craquage catalytique. Dans l'optique d'identifier les relations existant entre les éléments de la microstructure des chars et leur efficacité épuratoire, une caractérisation multi-échelle des matériaux a été entreprise. Les techniques utilisées dans cette étude sont listées dans la Figure 2.11 et présentées dans la section suivante.

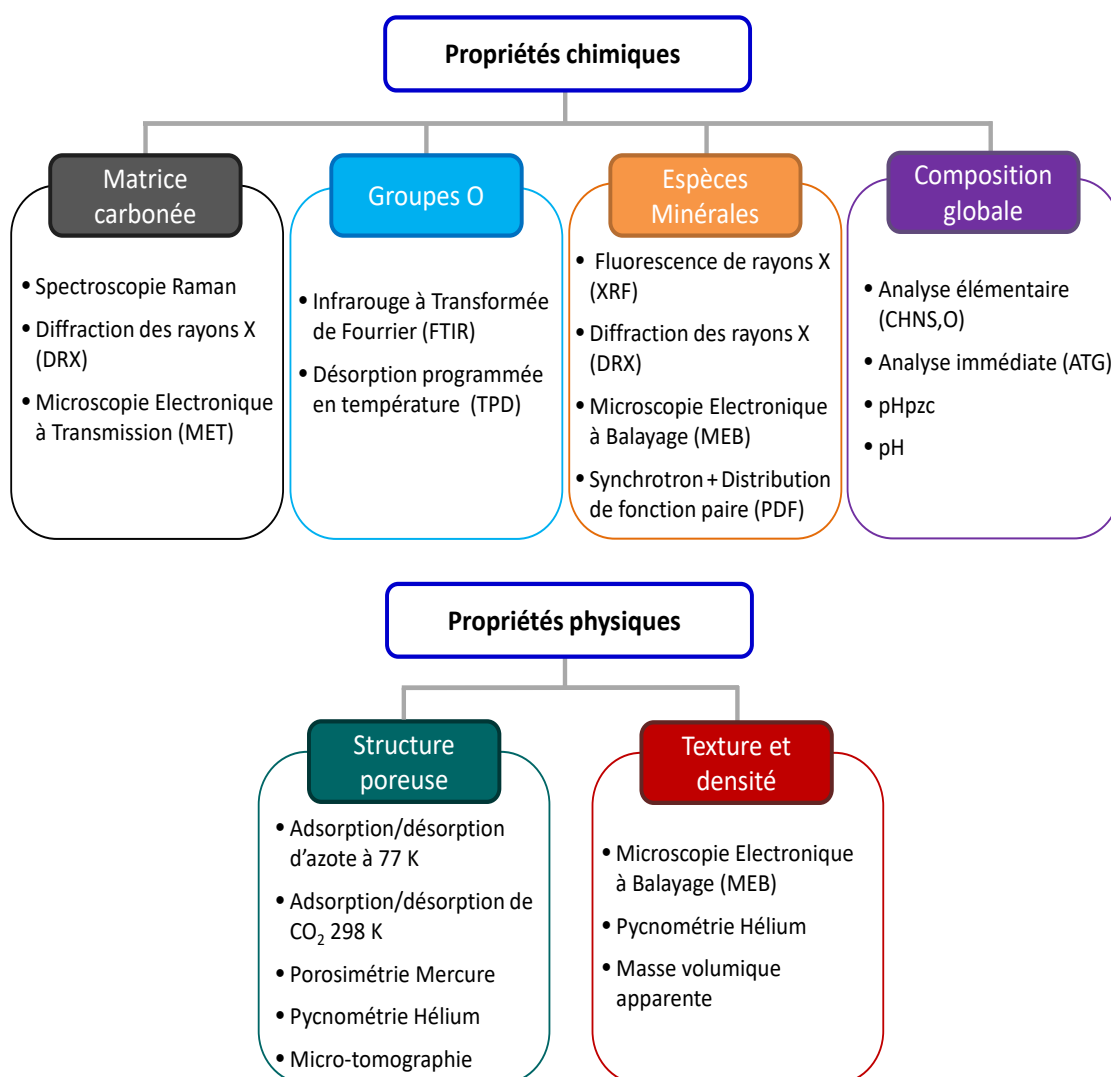


Figure 2.11 : Techniques de caractérisation mises en place dans le cadre de cette étude.

De nombreuses techniques analytiques sont basées sur les interactions rayonnement-matière (Annexe 2.1). Les aspects théoriques des techniques de caractérisation utilisées sont également présentés en Annexe 2.1.

2.3.1 Analyse élémentaire et analyse immédiate

Les analyses élémentaires (CHNS,O) et immédiates (taux d'humidité et taux de cendres) ont été effectuées sur tous les matériaux : biomasse, déchets et chars.

Le taux d'humidité est déterminé en plaçant 60 g de matériau dans une étuve à 105 °C. La masse est relevée quotidiennement jusqu'à stabilisation. La perte de masse correspond à la teneur massique en humidité du matériau.

Le taux de cendres représente la quantité de matière inorganique contenue dans un échantillon. Il correspond au rapport de la masse résiduelle de l'échantillon après combustion sur la masse de matières sèches initiales. Dans cette étude, ≈ 7 g de matériaux secs sont brûlés pendant 15 heures dans un four à moufle (Nabertherm P330) à 550 °C pour les entrants, et 650 °C pour les chars, températures atteintes avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Ces températures sont choisies à partir des normes NF-M03-002.

L'analyseur élémentaire Thermo Finnigan AE1112 Series Flash permet de doser soit l'oxygène seul (O), soit le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre simultanément (CHNS). Une prise d'essai de 0,5 à 1,0 mg est placée dans une nacelle en étain (dosage CHNS) ou en argent (dosage O). Pour le dosage CHNS, une combustion flash des échantillons est réalisée à 920 °C dans de l'oxygène. Cette combustion transforme l'azote, le carbone, l'hydrogène et le soufre de l'échantillon, respectivement en oxydes d'azote, CO₂, H₂O, SO₂ et SO₃. Un tube de cuivre réduit les oxydes d'azote en N₂, et le trioxyde de soufre (VI) SO₃ en SO₂. Le mélange gazeux traverse une colonne chromatographique où les différents constituants (N₂, CO₂, H₂O et SO₂) sont élués successivement et détectés à la sortie par un détecteur à conductivité thermique [328]. A partir d'un étalonnage réalisé avec des substances de référence (BBOT et sulfanilamide), les teneurs en C, H, N et S sont calculées. Pour le dosage de l'oxygène, les échantillons sont pyrolysés à 1000 °C sous hélium. Les différents éléments gazeux sont séparés sur une colonne chromatographique à tamis moléculaire puis analysés par un détecteur à conductivité thermique. A partir des mêmes substances de référence utilisées pour le dosage CHNS, la teneur en oxygène de l'échantillon est déterminée.

2.3.2 Espèces minérales

Une caractérisation fine des espèces minérales est nécessaire pour comprendre leur activité dans le processus d'épuration. L'activité de ces espèces dépend de leur nature

chimique (et spéciation), de leur concentration, de leur distribution à la surface du char et de leurs interactions avec la matrice carbonée et les autres espèces minérales présentes.

a) Spectrométrie de fluorescence des rayons X

Cette technique a été utilisée pour déterminer la nature et la quantité des espèces minérales présentes dans les entrants et les chars à l'échelle globale.

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X à dispersion d'énergie (Shimadzu EDX-800HS) sur les matériaux secs et sur les cendres issues de leur combustion. La composition des cendres est similaire à celle des matériaux bruts, ce qui indique que les espèces minérales volatilisent très peu durant la combustion réalisée pour produire les cendres. En revanche, davantage de composés inorganiques ont pu être détectés dans les cendres du fait de leur plus grande concentration. Dans ce rapport, la composition des cendres est donc présentée avec les espèces minérales sous leur forme d'oxyde.

Les analyses sont réalisées sous vide sur les cendres des différents matériaux. Ces cendres sont obtenues à partir d'au moins 20 g de matériau. Le temps d'acquisition est de 100 secondes et la limite de détection de 0,001 %m. Ainsi, une grande prise d'essai représentative des matériaux a été analysée de manière à prendre en compte l'hétérogénéité des chars et des entrants.

b) Microscopie électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la surface, la microstructure et la texture des matériaux. Couplée à un système de microanalyse par spectroscopie des rayons X à énergie dispersive (EDX), des informations locales sur la composition chimique de la surface peuvent être obtenues. Dans cette thèse, la MEB est utilisée pour l'étude des caractéristiques texturales des matériaux ainsi que pour l'observation de la distribution des espèces minérales à la surface des chars.

Les chars sont caractérisés à l'aide d'un MEB ZISS DSM982 équipé d'une colonne Gemini haute résolution fonctionnant à une tension de 10-15 kV. Avant les observations, les chars sont recouverts d'une couche de 2-3 nm d'Au/Pd pour assurer une bonne conductivité électrique et ainsi permettre aux charges de s'écouler facilement. Les biomasses et déchets initiaux sont quant à eux observés sans prétraitement. La composition chimique locale à l'échelle micrométrique est mesurée par un système de microanalyse par spectroscopie des rayons X à énergie dispersive (EDX) (Noran Voyager IV). Pour chaque char, plusieurs zones choisies arbitrairement sont observées afin d'obtenir une base de données représentative du matériau analysé.

c) Diffraction des rayons X (DRX)

La composition chimique ainsi que la structure cristalline des particules minérales présentes dans les chars ont été étudiées par DRX.

Les analyses par diffraction des rayons X sur poudre (DRX) sont effectuées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Philips Panalytical X'pert Pro MPD équipé d'un détecteur linéaire X'celerator (127 détecteurs). Les rayons X sont produits par une source monochromatique de radiation Cu K α (1.541 Å) à 45 kV et 40 mA. Les diffractogrammes ont été collectés entre $2\theta=9^\circ$ et $2\theta=75^\circ$ avec un pas de $0,033^\circ$ en 2θ et un temps d'intégration d'environ 200 s par pas, soit un temps total d'acquisition de 220 minutes. Un échantillon standard de silice est utilisé pour étalonner le diffractomètre. L'identification des phases cristallines est réalisée avec la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.3.3 Groupes Oxygénés

Les groupes oxygénés présents à la surface des chars ont été étudiés par Désorption Programmée en Température couplée à une analyse de gaz par microchromatographie en phase gazeuse (DPT- μ GC).

Cette technique est utilisée pour caractériser la nature des groupes oxygénés présents à la surface des chars alors que leur quantité est déterminée grâce à l'analyse de gaz par μ -GC. Cette analyse consiste à chauffer en continu un matériau dans une atmosphère inerte et à analyser les oxydes de carbones tels que le CO et le CO₂ libérés au cours de la chauffe. En se basant sur les travaux publiés dans la littérature, la température de désorption du gaz renseigne sur la nature des fonctions oxygénées.

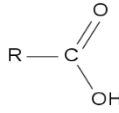
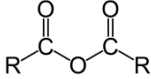
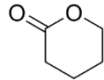
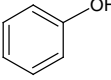
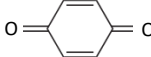
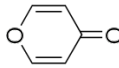
▪ Dispositif expérimental

Environ 150 mg de chars sont chargés dans un creuset en alumine placé dans la cavité d'un analyseur thermogravimétrique (Labsys T6 Evo). L'échantillon est purgé par un balayage à l'azote de 33 mL/min durant 20 minutes, puis la température augmente de 30 à 1100 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min. La production de gaz est suivie par μ -GC (My-GC SRA Instruments).

▪ Déconvolution

Bien que l'attribution des différents pics durant les analyses DPT soit sujet à controverse dans la littérature, des tendances générales ont pu être établies par des études précédentes. Ces assignations sont listées dans le Tableau 2.6. L'analyse des gaz par μ -GC permet donc d'identifier et de quantifier les groupes oxygénés présents à la surface des matériaux.

Tableau 2.6 : Température de désorption des groupes oxygénés et gaz produits (d'après [86]).

Groupes oxygénés	Liaisons chimiques	Températures de désorption (°C)	Gaz produits
Acide carboxylique		390	CO ₂
Anhydride d'acide		450	CO ₂
		590	CO
Peroxyde	R-O-O-R'	530	CO ₂
Lactone		660	CO ₂
		720	CO ₂
Hydroxyle	-OH	620	CO
Phénol		750	CO
Ether	R-O-R'	844	CO
Quinone		880	CO
Pyrones		973	CO

2.3.4 Structure carbonée

Comme expliqué dans le Chapitre 1, la structure carbonée des chars est fortement désordonnée. Ce désordre peut être lié à l'insertion d'hétéroatomes (O, H) dans les cycles carbonés, à des orientations différentes entre les structures graphitiques bien ordonnées, à des cycles aromatiques de différentes tailles ou à la présence de carbone insaturé et de chaînes aliphatiques. Dans cette étude, la structure carbonée des chars a été étudiée à l'aide de trois analyses différentes : la spectroscopie Raman, la Microscopie Electronique à Transmission (MET) et la Diffraction des Rayons X (DRX).

a) Spectroscopie Raman

Les spectres Raman sont enregistrés à température ambiante sous air à l'aide d'un microscope confocal RAMAN – AFM Witec Alpha 300AR équipé d'un détecteur camera CCD (175-4000 cm⁻¹). Les spectres sont acquis avec une lentille 50x (Na) et un

laser d'excitation opérant à une longueur d'onde de 532 nm. Pour chaque char, au moins deux analyses de surface (sur une surface de 25 μm^2) et une analyse jusqu'à 10 μm de profondeur sont réalisées. Tous les spectres collectés sont ensuite post-traités pour obtenir un spectre moyen de la zone analysée. Dans les matériaux hybrides composés de carbone et de minéraux, un post-traitement est appliqué au spectre de manière à discriminer chacune des contributions (carbone ou minérale). Le post-traitement permet d'extraire du spectre moyen tous les spectres distincts qui le composent. Les spectres sont ensuite comparés à ceux de la base de données RRUFF afin d'identifier les espèces minérales [329].

Comme évoqué dans le Chapitre 1, les spectres Raman collectés sur les matériaux carbonés sont composés de dix pics représentant les différentes structures carbonées de la matrice du char. Ces dix pics étant superposés dans la zone 800-2000 cm^{-1} de déplacement Raman, le spectre doit être décomposé en dix pics afin de discriminer l'impact de chaque type de structures carbonées.

▪ Déconvolution

Le spectre Raman du graphite et du graphène est caractérisé par la bande G à 1560 cm^{-1} et la bande 2D à 2710 cm^{-1} . La bande 2D correspond à un second ordre vibrationnel et n'est pas discuté dans cette étude. La présence de structures amorphes dans ces matériaux carbonés conduit à un déplacement et un élargissement de la bande G et l'apparition de la bande D (1350 cm^{-1}) [57]. C'est pourquoi, les spectres Raman des matériaux carbonés sont composés de deux larges bandes situées à 1585 cm^{-1} (bande G) et 1350 cm^{-1} (bande D) entourées de bandes mineures. La coexistence de ces deux pics traduit la complexité de la structure carbonée de ces matériaux. Les structures bien organisées que sont les feuillets de type graphène (bande G) sont mélangées à de nombreuses structures carbonées désordonnées. Ces dernières peuvent inclure des grands et des petits cycles aromatiques (2-8 cycles benzéniques fusionnés), des défauts de structures (énergie de surface sur les bords des plans, orientation des feuillets de type graphène), l'insertion d'hétéroatomes, des franges de type fullerène et des systèmes aliphatiques. La bande D représente ces défauts dans les structures de type graphène [48,51]. Comme introduit dans le Chapitre 1, le spectre Raman peut être divisé en quatre, cinq ou dix bandes représentant chacune le mode de vibration d'une liaison chimique caractéristique d'une structure carbonée. Dans cette étude, les déconvolutions en cinq et dix bandes ont été réalisées. Les informations apportées par ces deux méthodes de post-traitement sont comparables. Le manuscrit ne présente pas la comparaison de ces deux méthodes de déconvolution, mais uniquement les résultats obtenus à l'aide de la déconvolution en dix bandes. L'attribution des bandes Raman est listée dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Assignment des bandes Raman.

Nom	Position (cm ⁻¹)	Description	Type de liaison
G _i	1700	Groupe carbonyle C=O	sp ²
G	1585	Structures graphène, cycles aromatiques, alcène C=C	sp ²
G _r	1540	Aromatiques 3-5 cycles, structures de carbone amorphe	sp ²
V _i	1465	Méthylène ou groupe méthyle, structures de carbone amorphe	sp ² , sp ³
V _r	1380	Groupe méthyle, structures de carbone amorphe	sp ²
D	1350	Cycles aromatiques (≥6 cycles), structures de type graphène avec des défauts dans le plan	sp ² , sp ³
S _i	1230	Aryl-alkyl-éther, para-aromatiques	sp ² , sp ³
S	1185	Ethers aromatiques (aliphatiques), C-C de cycles aromatiques, C-H de cycles aromatiques	sp ² , sp ³
S _r	1060	C-H de cycles aromatiques, cycle benzénique	sp ²
R	960-800	C-C d'alcane et d'alcane cycliques, C-H de cycles aromatiques	sp ² , sp ³

La déconvolution des bandes Raman est réalisée à l'aide du logiciel Matlab® en utilisant l'application Peakfit. Les dix bandes Raman listées dans le Tableau 2.7 sont représentées par des fonctions Gaussiennes. Des restrictions sont appliquées à la largeur des bandes tandis que les positions sont ajustées manuellement (± 10 cm⁻¹) pour que la déconvolution reflète au mieux l'allure du spectre expérimental. La solution optimale est obtenue par la méthode des moindres carrés. Un exemple de déconvolution est illustré sur la Figure 2.12.

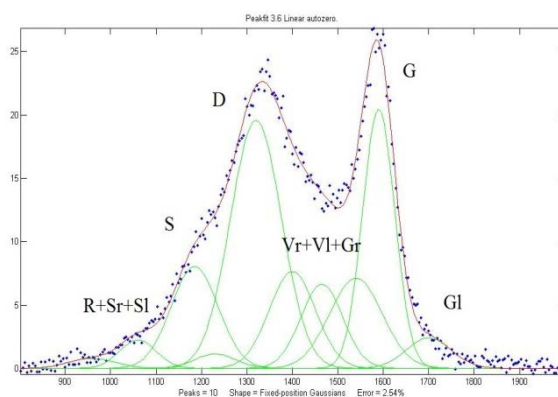


Figure 2.12 : Exemple de déconvolution en 10 bandes du spectre Raman.

L'aire sous les dix bandes déconvoluées est utilisée pour calculer des ratios caractérisant les structures carbonées. Le ratio I_G/I_{tot} reflète la contribution des structures de type graphène dans la matrice carbonée. Le ratio I_D/I_{tot} représente les défauts dans le plan des structures de type graphène ainsi que les grands cycles aromatiques (≥6 cycles). Une approche originale dans cette étude des matériaux carbonés consiste à calculer le ratio $(I_G+I_D)/I_{tot}$ désignant l'ensemble des structures de

type graphène présentes dans le matériau. Les différents ratios déterminés sont listés dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8 : Définition des ratios calculés pour l'interprétation des spectres Raman.

Ratios	Description
I_G/I_{tot}	Structures graphène
I_D/I_{tot}	Défauts dans le plan des feuillets de graphène et grands cycles aromatiques
$(I_{G_r}+I_{V_1}+I_{V_r})/I_{tot}$	Petits cycles aromatiques
I_S/I_{tot}	Carbone insaturé type chaines aliphatiques
$(I_{G_i}+I_{S_i}+I_{S_r}+I_r)/I_{tot}$	Structures mineures
$I_G/I_{tot} + I_D/I_{tot}$	Total des structures de type Graphène
$I_D/(I_{G_r}+I_{V_1}+I_{V_r})$	Prédominance des grands cycles aromatiques sur les petits cycles aromatiques

b) Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est utilisée dans cette étude pour décrire les éléments de la nanostructure carbonée des matériaux ainsi que pour déterminer la composition chimique locale de la matrice carbonée des chars. Ces analyses ont été réalisées par Sarah Berhanu au cours d'un séjour post-doctoral effectué au Centre des Matériaux de Mines ParisTech.

Les échantillons sont préparés à l'aide d'un ultramicrotome (LEICA Ultracut R Ultramicrotome). Des morceaux parallélépipédiques de chars de base d'environ 2-3 mm² et de longueur 1 cm sont insérés dans des capsules standards BEEM (Agar Scientific), puis une résine époxy est introduite afin de maintenir l'échantillon de telle sorte que son extrémité arase le sommet pyramidal du moule. La polymérisation de la résine s'est déroulée à 55 °C durant 4 h. Ce type de résine est adapté et permet une bonne qualité de coupe pour les matériaux carbonés [330]. Avant la découpe, la surface de la pyramide tronquée au sommet du bloc est parfaitement lissée à l'aide d'un outil TRIM 45° diamanté fourni par la société DiATOME. De fines couches d'environ 100 nm d'épaisseur sont ensuite chantournées par ultramicrotomie à l'aide d'un couteau diamant 35° (DiATOME). Les sections rectangulaires non endommagées flottant sur la surface du bain du couteau sont collectées à l'aide d'un « perfect loop » puis transférées sur une grille en cuivre/palladium à mailles carrées (Agar Scientific). Les observations et analyses sont effectuées dans un MET de type FEI Tecnai F20 ST (super-twin) fonctionnant à une tension d'accélération des électrons de 200 kV, et équipé d'un canon à émission de champ (effet Schottky). Des images en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) sont collectées en mode imagerie conventionnelle avec un détecteur de champ sombre annulaire (Fischione Instruments). Des images hautes résolutions (METHR) sont utilisées pour observer le profil des couches aromatiques (longueur et

forme) sur les parties les plus minces des échantillons. Les images METHR sont acquises à un grossissement de 700,000 fois avec une résolution spatiale de 0,028 nm.

Les éléments caractéristiques de la nanostructure des chars sont extraits et décrits à l'aide d'un algorithme appliqué à une série d'images METHR représentative de la longueur de cohérence de l'échantillon analysé. Cette méthode fournit des informations statistiques sur la taille et l'agencement des feuillets de graphène composant le char [46]. Une surface d'au moins 1500 nm² est observée pour chaque char analysé. La longueur des franges, la tortuosité, le rayon de courbure et le nombre de feuillets de graphène formant localement un empilement de franges parallèles sont accessibles par cette méthode.

c) Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons sur poudre (DRX) sont également utilisées pour la caractérisation des structures carbonées après un post-traitement des diffractogrammes. Le protocole expérimental est identique à celui décrit précédemment. Le post-traitement présenté ci-dessous n'est appliqué que sur les matériaux carbonés.

Le diffractogramme enregistré sur les matériaux carbonés affiche généralement deux pics localisés à $2\theta=22,5^\circ$ et 44° correspondant respectivement à la diffraction par les plans de graphite d'indice (002) et (100). L'intensité de la ligne de base I_{am} du diffractogramme est liée majoritairement à la présence de carbone amorphe non aromatique dans le char [63]. Le pic (100) est attribué aux structures de type graphite dans le plan [64] et reflète donc la taille des strates aromatiques [65,66]. Plus le pic est étroit, plus le degré de condensation des cycles aromatiques est élevé. Le pic (002) est attribué à la distance inter-réticulaire entre les plans graphitiques des cristallites présents dans le char [67,68]. Théoriquement, ce pic est symétrique. Cependant, plusieurs études ont montré qu'une asymétrie caractérisée par l'apparition d'un épaulement sur le côté gauche du pic (nommée bande γ) peut traduire la présence d'un empilement de structures saturées comme les chaînes aliphatiques [83,331]. La bande γ ne contribue pas à la partie droite du pic (002) (supposé symétrique) du fait de sa faible intensité et de sa position éloignée [83]. La région comprise entre 8 et 35° est donc composée de deux pics, (002) et bande γ , dont les intensités intégrées ont été déconvoluées (Figure 2.13).

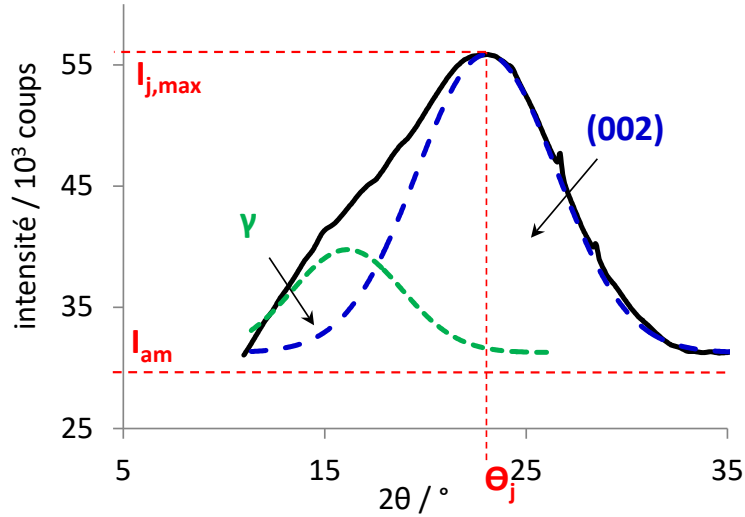


Figure 2.13 : Déconvolution du pic (002) et de la bande γ du diffractogramme pour la caractérisation des structures carbonées.

En considérant l'intensité maximale du pic $I_{j,max}$ et sa position θ_j , l'intensité du pic (002) et de la bande γ en fonction de l'angle de Bragg 2θ sont modélisées selon l'Eq.(2.18).

$$I_j = (I_{j,max} - I_{am}) \cdot \exp\left(-\left(\frac{(\theta - \theta_j)^2}{2\sigma_j^2}\right)\right) + I_{am} \quad \text{Eq.(2.18)}$$

σ_j est le coefficient d'atténuation de pente au point d'inflexion du pic. Sa valeur est déterminée pour chaque pic en appliquant un algorithme d'optimisation basé sur une méthode Newtonienne pour résoudre un problème aux moindres carrés.

L'aromaticité est généralement définie par le rapport du nombre d'atomes de carbone dans les cycles aromatiques sur le nombre d'atomes de carbone dans les chaînes aliphatiques greffées sur les bords des cristallites. Ces derniers sont associés à la bande γ . Ainsi, l'aire de la bande γ doit être proportionnelle au nombre d'atomes de carbone dans les structures aliphatiques, tandis que l'aire du pic (002) est relative au nombre de carbone constituant les cycles aromatiques. Le facteur d'aromaticité peut être déterminé à partir des déconvolutions par l'Eq.(2.19) :

$$f_a = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_\gamma} \cdot 100 \text{ (en \%)} \quad \text{Eq.(2.19)}$$

Avec A : aire sous le pic correspondant.

L'équation de Scherrer (Eq.(2.20), applicable pour un rayonnement X monochromatique, peut être utilisée pour calculer la taille moyenne des cristallites L_C sans lacunes et sans distorsion :

$$L_C = \frac{0.89 \lambda}{B_{002} \cos \theta_{002}} \text{ (en \AA)} \quad \text{Eq.(2.20)}$$

Avec :

- B_{002} : largeur du pic (002) à mi-hauteur [$^{\circ}$] ;
- θ_{002} : la position du pic.

La distance inter-réticulaire d_{002} séparant les plans de graphène dans les matériaux carbonés peut être calculée par la loi de Bragg :

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta_{002}} \quad \text{Eq.(2.21)}$$

2.3.5 Propriétés texturales

La structure physique des chars est composée de pores de différentes dimensions. Afin de caractériser l'ensemble des propriétés texturales des chars, différentes techniques ont été employées au cours de cette étude.

a) Adsorption/Désorption d'azote à 77 K

La mesure des surfaces spécifiques, des volumes microporeux et mésoporeux des matériaux est réalisée par adsorption/désorption d'azote à 77 K à l'aide d'un appareil volumétrique Micromeritics 3Flex. Les conditions de dégazage ont été déterminées à partir d'essais préliminaires. Pour ne pas altérer la structure du matériau par des conditions trop sévères, le dégazage est réalisé sous vide (1-30 μm de Hg) à 30 $^{\circ}\text{C}$ durant au moins 16 heures. La surface spécifique est déterminée en appliquant la théorie BET. Le volume microporeux est calculé à l'aide des modèles t-plot et HK. Ce dernier est aussi utilisé pour évaluer la distribution de la taille des micropores. Le modèle BJH est appliqué sur l'isotherme de désorption pour déterminer le volume mésoporeux.

Ces analyses ont été réalisées sur tous les chars, et principalement sur les chars activés. Pour les chars issus de la pyrolyse ayant une faible surface spécifique, cette technique n'est pas adaptée. En effet, du fait de la forte tension de vapeur saturante de l'azote (778 mm Hg), la quantité adsorbée par l'échantillon est inférieure à la quantité d'azote introduite dans le volume mort [70].

b) Porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure permet de caractériser précisément la structure poreuse d'un matériau (surface spécifique, distribution de la taille des pores et densité) pour des diamètres de pores allant de 8 nm à 600 μm . Le principe de la porosimétrie au mercure repose sur la mesure de la quantité de mercure pouvant être insérée dans les pores d'un solide en fonction de la pression exercée. Le mercure étant un liquide non mouillant, une pression doit être exercée pour le faire pénétrer dans la porosité du

matériau. Plus le pore est petit, plus la pression à appliquer pour que le mercure y pénètre est grande.

Les mesures de porosimétrie au mercure sont réalisées à l'aide d'un porosimètre Micromeritics Autopore IV. Avant analyse, les chars sont séchés à l'étuve à 105 °C puis dégazés à 0,4 psi (28 mbar). Pour chaque char, au moins trois analyses sont réalisées. Le volume de mercure ayant pénétré dans la structure poreuse des chars est mesuré à différentes pressions (de 0,4 à 30000 psi). Après l'étape d'intrusion, l'extrusion du mercure en fonction de la pression décroissante est étudiée. A partir de la théorie de Washburn, le diamètre des pores remplis par le mercure est relié à la pression exercée. Cette relation permet d'obtenir la distribution de la taille des pores [332]. Dans le cas de pores cylindriques, cette relation est donnée par l'Eq.(2.22) :

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad \text{Eq.(2.22)}$$

Avec :

- D : diamètre des pores [m] ;
- $\gamma = 0,485 \text{ N.m}^{-1}$: tension de surface du mercure liquide ;
- θ : angle de contact entre le liquide et la surface du solide [°] ;
- P : pression exercée sur le liquide [Pa].

Selon la classification de l'IUPAC, les macropores ont un diamètre supérieur à 50 nm, tandis que celui des mésopores est compris entre 2 et 50 nm. L'analyse par porosimétrie au mercure étudie les pores dont le diamètre est compris entre 8 nm et 600 μm , ce qui ne permet pas une étude complète de la mésoporosité.

La porosimétrie au mercure permet également de mesurer la densité apparente et réelle des matériaux. Elles sont respectivement déterminées selon les Eq.(2.23) et Eq.(2.24) :

$$\rho_{réelle} = \frac{m_{éch}}{V_{éch} - V_{poreux}^{Mercure}} \quad \text{Eq.(2.23)}$$

$$\rho_{app} = \frac{m_{éch}}{V_{éch} - V_{Mercure}} \quad \text{Eq.(2.24)}$$

Avec :

- $\rho_{réelle}$: densité réelle (g/cm^3) ;
- ρ_{app} : densité apparente (g/cm^3) ;
- $V_{poreux}^{Mercure}$: volume poreux déduit du volume de mercure introduit dans les pores supérieurs à 8 nm (cm^3) ;
- $V_{Mercure}$: volume de mercure introduit dans le système (cm^3).

c) *Micro-tomographie synchrotron*

La macrostructure tridimensionnelle des chars issus de bois est étudiée par micro-tomographie aux rayons X. Pour chaque échantillon, une particule d'environ 1 mm² par 1 cm de long est sélectionnée. Les scans par micro-tomographie aux rayons X sont acquis sur la ligne de lumière PSICHE (Pression Structure Imagerie par Contraste à Haute Energie) au synchrotron SOLEIL. L'installation utilise un faisceau parallèle monochromatique d'énergie 32 keV. Le faisceau bombarde le char collé verticalement sur une table rotative. Les rayons X atténués sont collectés par un détecteur Hamamatsu CMOS 2k. Chaque scan correspond à 1000 radiographies enregistrées sur une rotation de 180° (durée totale du scan : 1 heure). L'échantillon est placé à 40 mm de la caméra pour assurer un bon contraste de phase.

Après l'acquisition, les radiographies 2D sont traitées à l'aide du logiciel de reconstruction PyHST [333]. L'algorithme Paganin permet d'obtenir un bon rapport signal sur bruit en utilisant le contraste de phase entre l'air et la matrice carbonée. Les scans tomographiques sont traités par une analyse d'image en 3D automatique pour séparer la phase solide de l'intérieur des pores. Un code développé en interne est utilisé sur un ensemble de 500 tranches correspondant à une hauteur de 325 µm. Les pores interconnectés sont représentés de la même couleur.

d) *Pycnométrie Hélium*

Les densités vraies des chars (ρ_{vraie}) sont déterminées à l'aide d'un pycnomètre à hélium de type Micromeritic Accupyc 1330. Ces densités excluent la contribution des pores et des espaces entre les particules de chars (ou inter-particulaires), ce qui permet d'obtenir la densité vraie du solide (hors porosités fermées). Grâce à son faible diamètre atomique (31 pm), l'hélium peut pénétrer dans toutes les gammes de porosité, micropores inclus. La densité vraie de l'échantillon est calculée en moyennant les résultats obtenus sur dix mesures effectuées automatiquement par l'appareil. Les densités vraies sont calculées selon l'Eq.(2.25) :

$$\rho_{vraie} = \frac{m_{éch}}{V_{éch} - V_{poreux}^{Hélium}} \quad \text{Eq.(2.25)}$$

Avec :

- ρ_{vraie} : densité vraie (g/cm³) ;
- $m_{éch}$: masse d'échantillon (g) ;
- $V_{éch}$: volume de l'échantillon (cm³) ;
- $V_{poreux}^{Hélium}$: volume poreux (cm³).

Grâce aux densités vraies déterminées par pycnométrie hélium et aux densités apparentes mesurées par porosimétrie au mercure, la porosité des chars peut être calculée selon l'Eq.(2.26) :

$$Porosité (en \%) = \left(1 - \frac{\rho_{vraie}}{\rho_{apparente}}\right) * 100 \quad \text{Eq.(2.26)}$$

2.3.6 Autres analyses

a) Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Cette analyse permet d'analyser les composés organiques et inorganiques. Chaque molécule a son propre spectre infrarouge mais certains groupes d'atomes donnent lieu à des bandes de mêmes sinon proches fréquences d'absorption. Ainsi, les liaisons carbone-oxygène et les groupes fonctionnels peuvent être analysés. Cette technique rapide et non destructive est utilisée dans le cadre de cette étude pour caractériser la surface des chars, et notamment la modification de celle-ci après craquage des goudrons.

Les échantillons sont broyés au mortier puis analysés sans séchage préalable. Chaque matériau est testé à 3 ou 4 reprises avec des prises d'essais différentes. Avant chaque analyse, un blanc (Background) est enregistré. Le spectromètre Thermo-Scientific Nicolet est utilisé en mode RTA (Réflexion Totale Atténuée), ce qui permet l'analyse directe d'échantillons pulvérulents déposés sur le cristal de l'appareil. Pour analyser les matériaux carbonés, l'utilisation d'un cristal en Germanium est recommandée car leurs homologues en diamant (minéral de carbone) ont des bandes d'absorption proches voire identiques à celles caractéristiques des autres matériaux carbonés tels que les chars. Les principales conditions d'analyse retenues sont résumées dans le Tableau 2.9.

Tableau 2.9 : Conditions expérimentales choisies pour les analyses IRTF.

Paramètres	Données
Résolution	4,0 cm ⁻¹
Nombre d'ondes	400 - 4000 cm ⁻¹
Nombre de scans	32
Apodisation	NB-fort
Cristal	Germanium

b) Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon assujetti à une programmation thermique et sous atmosphère contrôlée. Les analyses ATG sont réalisées sur les chars après adsorption d'H₂S de manière à caractériser la nature des espèces soufrées adsorbées. Une masse de 200 à 300 mg

d'échantillon est introduite dans une nacelle en alumine suspendue à une microbalance (ATG STA409PC, Netzsch). Le système est fermé puis balayé à l'azote à un débit de 3 L/h afin de maintenir une atmosphère inerte. Ce balayage est conservé tout au long de l'analyse. La température est maintenue à 30 °C jusqu'à stabilisation de la masse puis augmentée jusqu'à 800 °C avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min. Dès lors que la température de 800 °C est atteinte, l'analyse est arrêtée et le refroidissement débute. L'évolution de la perte en masse des chars en fonction de la température est mesurée à l'aide d'une microbalance. Les gaz produits durant ce traitement thermique sont analysés par un spectromètre de masse (OMNISTAR, Pfeiffer).

c) Point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH de surface des chars est mesuré par la méthode PZC (« *point of zero charge* »). Un volume de 50 mL d'une solution de chlorure de sodium (NaCl 10-2 M) est introduit dans un flacon en verre. Le pH est ajusté entre 3 et 12 par ajout de solutions de HCl ou de NaOH à 0,1 M. Une masse de 0,15 g d'échantillon est ajoutée dans ce flacon. Cinq à six solutions aux pH différents sont préparées pour chaque matériau. Le pH final des solutions filtrées est mesuré après 48 heures d'agitation à température ambiante. La courbe $y=f(x)$ intercepte la courbe $pH_{\text{final}}=f(pH_{\text{initial}})$ au pH de point de charge nulle.

d) pH

Des mesures de pH sont également réalisées pour identifier la nature des espèces soufrées fixées sur les chars après adsorption d'H₂S. Pour cela, une masse de 0,4 g de char est ajoutée à 20 mL d'eau distillée. La suspension est agitée pendant au moins 24 heures puis filtrée sur filtre Buchner. Puis, le pH de la solution est mesuré. En réalisant cette analyse sur les chars avant et après adsorption d'H₂S, l'évolution du pH au cours de l'adsorption d'H₂S peut indiquer la formation ou non d'acide sulfurique durant le traitement.

e) DRX Synchrotron et Fonction de Distribution Paire

Des diffractogrammes à haute énergie ont été enregistrés sur la ligne de lumière ID15B à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble). Ces analyses sont effectuées sur les deux chars les plus performants en termes d'adsorption d'H₂S afin d'identifier la nature des espèces soufrées adsorbées. Un faisceau monochromatique de haute énergie (60 keV) est utilisé afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit mais surtout pour analyser un volume de matière important (quelques mm³). Les diffractogrammes sont collectés dans une gamme de moments angulaires compris entre 0,5 et 20 Å. Une analyse par fonction de distribution de paires permet d'obtenir la

probabilité de localiser un atome à une distance r d'un autre atome pris comme origine. Cette fonction $G(r)$ caractérise donc les distances interatomiques.

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] \quad \text{Eq.(2.27)}$$

Où $\rho(r)$ et ρ_0 sont respectivement les densités électroniques locale et moyenne. Cette fonction oscille autour de zéro et présente des pics positifs aux distances séparant des paires d'atomes, c'est-à-dire là où la densité électronique locale excède l'homologue moyenne. Le diffractogramme issu de l'interaction d'un matériau avec les rayons X représente la transformée de Fourier de la distribution des distances de paires atomiques dans le matériau. C'est pourquoi, en appliquant une transformée de Fourier au signal DRX, la fonction de distribution de paires peut être obtenue pour tout matériau condensé, cristallin ou non [334].

Conclusion

Ce chapitre a présenté les matériaux utilisés dans cette étude ainsi que les procédés de production et de modifications mis en œuvre. Trois types de déchets générés à bord de navires de croisière ont été étudiés : le Bois de Palettes Usagées (BPU), les Déchets Alimentaires (DA) et les Boues de coagulation-Floculation (BF). Ces déchets ont été pyrolysés pur ou en mélange à une température de 400 ou 700 °C. A partir de ces résidus solides de pyrolyse, deux modifications ont été apportées afin d'élargir les possibles voies de valorisation : l'oxygénation et l'activation à la vapeur d'eau. L'oxygénation visait à greffer des groupes oxygénés à la surface des chars tandis que l'activation à la vapeur d'eau avait pour objectif le développement de leur porosité. Les techniques analytiques employées pour caractériser les propriétés physico-chimiques des chars à différentes échelles ont été exposées. Ces chars ont pour vocation à être utilisés comme adsorbants et catalyseurs pour l'épuration du syngas. Le pilote d'adsorption d' H_2S à température ambiante ainsi que l'instrumentation et les analyseurs associés ont été décrits. Puis, les deux pilotes développés pour le craquage des goudrons ont été présentés. L'éthylbenzène et le benzène ont été choisis comme représentants des goudrons. L'éthylbenzène a été choisi pour représenter la famille des composés aromatiques légers qui correspondent à 40 - 50 % des goudrons issus de la biomasse. Le benzène est un produit de craquage de l'éthylbenzène. Cette molécule est aussi connue pour sa stabilité thermique et par conséquent pour être une molécule difficile à craquer. C'est pourquoi, l'étude s'est intéressée à ces deux composés.

Chapitre 3 : Caractérisation des matériaux

Sommaire

Introduction.....	114
3.1 Rendements des procédés de production des chars.....	114
3.1.1 Pyrolyse.....	114
3.1.2 Oxygénation.....	115
3.1.3 Activation.....	116
3.2 Analyses élémentaires.....	117
3.2.1 Matières premières.....	117
3.2.2 Chars bruts et modifiés.....	118
3.3 Espèces minérales.....	123
3.3.1 Composition des cendres.....	124
3.3.2 Morphologie des particules et caractéristiques des espèces minérales.....	130
3.4 Structure carbonée.....	138
3.4.1 Micro et nanostructure carbonée.....	138
3.4.2 Structure carbonée à l'échelle globale.....	141
3.5 Propriétés texturales.....	147
3.5.1 Topologie et macrostructure des chars.....	147
3.5.2 Mesures de porosité.....	151
3.6 Groupes oxygénés.....	157
3.6.1 Chars à base de BPU.....	158
3.6.3 Chars à base de BF/DA.....	158
Conclusion.....	160

Introduction

Le chapitre 1 a montré que les chars sont constitués de structures complexes dont les propriétés physico-chimiques dépendent de la nature de la biomasse et des déchets entrant ainsi que des conditions opératoires. Ces propriétés influent fortement sur l'efficacité des chars pour le traitement des polluants. En ce sens, une caractérisation précise des matériaux est nécessaire à la compréhension de leurs capacités épuratoires ainsi qu'à l'explication des mécanismes mis en jeu. Ce chapitre 3 détaille les résultats de caractérisation des matériaux obtenus dans cette étude. Après une présentation rapide des rendements en solide des différents procédés utilisés, la composition chimique globale des chars et des entrants est détaillée afin de distinguer les différents types de chars produits. Les deux parties suivantes sont dédiées à la description de : (1) la teneur en espèces minérales des chars ayant un taux de cendres élevé, et (2) la structure carbonée des chars riches en carbone. L'impact des différents procédés de production sur la porosité des chars est ensuite discuté. Enfin, la dernière partie décrit les groupes oxygénés présents à la surface des chars.

3.1 Rendements des procédés de production des chars

3.1.1 Pyrolyse

Le Tableau 3.1 liste les conditions opératoires utilisées ainsi que les rendements en solides obtenus (η_{char}). Le rendement en char c.BPU (22 %m) est en accord avec les données de la littérature traitant de la pyrolyse lente de bois [299]. En revanche, le rendement en chars obtenu à partir du mélange BF/DA est relativement faible devant ceux observés dans la bibliographie (30 à 40 %m) pour la pyrolyse de boues d'épuration [184]. Cette différence peut être liée à la composition chimique de BF et DA qui sera présentée dans la section suivante (3.1.2).

Tableau 3.1 : Conditions de pyrolyse et rendement en char.

Chars	Composition (%m)	Vitesse de chauffe	Température de pyrolyse	η_{char} (%m)
c.BPU	100% BPU	22 °C/min	700 °C	22
c.BF/DA	50% BF ; 50% DA	22 °C/min	700 °C	23
c.BPU/BF/DA	50% BPU, 25% BF ; 25% DA	22 °C/min	700 °C	22

3.1.2 Oxygénation

Les rendements en chars obtenus lors des procédés de modification sont des paramètres importants pour vérifier leur possible transposition à l'échelle industrielle. En effet, la viabilité économique sera affectée par une perte de masse importante.

L'oxygénation des chars s'est déroulée dans une matrice N_2/O_2 à 8 %vol d'oxygène. Une étude antérieure à cette thèse menée par *Ducouso et al.* avait montré qu'une oxygénation de 4 heures à une température comprise entre 340 et 400 °C optimisait la greffe de groupes oxygénés à la surface d'un char de gazéification de bois [86]. Les chars étant de nature différente dans cette thèse, des essais préliminaires ont été effectués sur le char c.BPU/BF/DA afin d'adapter les conditions opératoires. Ce char est choisi car il présente *a priori* une composition chimique intermédiaire entre c.BPU et c.BF/DA. Une température et une durée d'oxygénation suffisamment élevées doivent être appliquées pour assurer une bonne chimisorption des atomes d'oxygène à la surface du char tout en limitant les réactions de combustion/gazéification. Les rendements en chars oxygénés ($\eta_{\text{char ox}}$) calculés à partir de ces bilans sont exposés dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Conditions d'oxygénation testées et rendements en chars oxygénés correspondants.

Chars	Température (°C)	Durée	$\eta_{\text{char ox}}$ (%m)
ox.c.BPU	280	2 h	99,5
	280	4 h	98,3
ox.c.BF/DA	280	2 h	96,8
	280	4 h	57,4
ox.c.BPU/BF/DA	280	2 h	91,9
	280	4 h	98,0
	310	2 h	40,1
	350	1h20	11,8
	400	2 h	4,3

Les résultats obtenus sur ox.c.BPU/BF/DA montrent qu'au-delà de 280 °C, les réactions de combustion/gazéification sont prépondérantes et entraînent une perte en masse importante (> 60 %). Les chars issus de BF/DA sont plus enclins à subir des réactions de combustion/gazéification du fait de leurs compositions chimiques riches en cendres. L'impact de la durée d'oxygénation a été étudié à 280 °C en effectuant des traitements de 2 h et 4 h. L'allongement de la durée ne provoque pas de perte en masse significativement supérieure. Cependant, la perte de masse d'ox.c.BPU/BF/DA après 2 h d'oxygénation est supérieure à celle obtenue après 4 h de traitement. Cette contradiction s'explique par la forte hétérogénéité de ce matériau qui peut être plus ou

moins riche en BF/DA. Les chars oxygénés retenus pour cette étude sont donc ceux surlignés en bleu dans le Tableau 3.2, à savoir :

- ox.c.BPU : 280 °C, 4 h.
- ox.c.BPU/BF/DA : 280 °C, 4 h.
- ox.c.BF/DA : 280 °C, 2 h.

Les pertes en masses observées sur ox.c.BPU sont faibles (0,5 et 1,7 %m) par rapport aux résultats présentés dans la littérature. Dans les mêmes conditions de température et de durée, *Ducouso et al.* ont obtenu une perte en masse de 11,1 %m lors de l'oxygénation d'un char issu de la gazéification de bois de peuplier.

3.1.3 Activation

Comme présenté dans le Chapitre 2, des bilans de matière plus complets ont pu être réalisés sur l'étape d'activation car le procédé permet de quantifier les trois types de produits : char, gaz et condensables. Le Tableau 3.3 présente les rendements en chars activés obtenus lors de l'activation à 850 °C dans une matrice N₂ contenant 15 %vol d'H₂O.

Tableau 3.3 : Rendement en char activé obtenus lors des activations à la vapeur d'eau à 850 °C et bilan de matière.

Chars	$\eta_{\text{char act}}$ (%m)	η_{bilan} (%m)
ac.BPU	76,7	97,2
ac.BF/DA	68,7	90,9

La perte en masse engendrée par cette modification est nettement plus importante pour ac.BF/DA que pour ac.BPU. Le taux de cendres élevé d'ac.BF/DA joue un rôle catalytique sur les réactions de gazéification du carbone du char avec la vapeur d'eau. Comme indiqué dans le Tableau 3.3 par les valeurs de η_{bilan} , les bilans de matière sont proches de 100 %, les pertes étant en parties dues aux fines particules collectées sur le filtre placé en entrée de l'analyseur de gaz (μ -GC) (Figure 3.1).

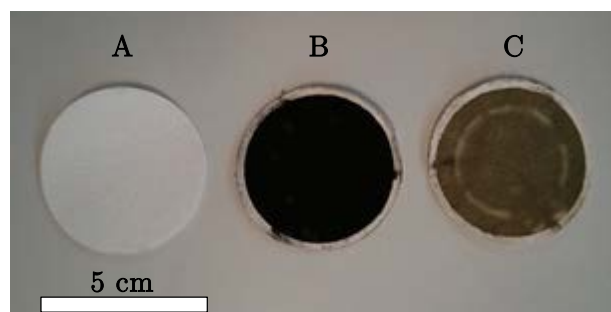


Figure 3.1 : Photographies des filtres en entrée de la μ -GC (A) vierge, (B) après pyrolyse, (C) après activation.

Les rendements obtenus lors des différentes étapes de production des matériaux sont suffisamment élevés pour présenter un intérêt à l'échelle industrielle. La suite du chapitre s'intéresse à la caractérisation des propriétés de ces matériaux.

3.2 Analyses élémentaires

Cette partie s'intéresse à l'évolution de la composition élémentaire des matériaux (CHNS, O et cendres) et de leur pH au cours des différents traitements thermiques.

3.2.1 Matières premières

La composition élémentaire des biomasses et déchets entrants est donnée en concentrations massiques dans le Tableau 3.4. Les trois entrants possèdent des teneurs massiques élevées en carbone et en oxygène alors que l'hydrogène et l'azote sont présents en quantités plus faibles. Le BPU présente une composition élémentaire comparable à celle de bois de pin [98]. Parmi les entrants étudiés, le BPU est celui étant la plus riche en carbone, en oxygène et en hydrogène tandis que son taux de cendres (0,7 %m) est nettement inférieur à celui des autres entrants.

Les déchets alimentaires (DA) et les Boues de coagulation-Floculation (BF) se différencient du BPU par leurs fortes teneurs en azote et en cendres. Malgré le manque de données disponibles dans la littérature, le taux de cendres de DA (11,9 %m) correspond à la gamme de valeurs observées sur ce type de déchet [97]. Comparativement à la plupart des boues d'épuration, BF présente une teneur en carbone relativement élevée (39,9 %m) et un taux de cendres assez faible (17,5 %m). Cette composition est comparable à celle de boues produites dans une station de traitement incluant des traitements biologiques aérobies à faibles temps d'aération [76], résultant en une biodégradation incomplète [335]. Dans cette étude, BF est une boue de coagulation-floculation et non une boue biologique. Cette composition élémentaire explique en partie les plus faibles rendements en chars obtenus durant les pyrolyses (22 %m contre 30 à 40 %m dans la littérature avec des boues biologiques).

Tableau 3.4 : Analyse élémentaire des matières premières.

Matériaux	Composition chimique globale (en %m sur base sèche)						
	C	H	N	S	O (par différence)	Cendres	Humidité
BPU	48,2 ± 0,4	6,5 ± 0,2	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	44,6	0,7 ± 0,4	10,7 ± 1,2
BF	39,9 ± 1,0	5,4 ± 0,1	6,7 ± 0,4	<i>n.d</i>	30,5	17,5 ± 0,6	18,3 ± 1,2
DA	40,9 ± 0,7	5,8 ± 0,1	7,4 ± 0,7	<i>n.d</i>	34,0	11,9 ± 0,7	15,1 ± 3,1

nd : non détecté (<0,2 %m).

Les teneurs en humidité des précurseurs sont comprises entre 10,7 et 18,3 %m, ce qui indique que le prétraitement par séchage de BF et DA a été efficace. Après cette présentation des matières premières entrantes, la section suivante discute l'impact des procédés de modification sur la composition chimique élémentaire des matériaux.

3.2.2 Chars bruts et modifiés

Les compositions chimiques élémentaires et les pH_{pzc} des différents chars produits au cours de cette thèse sont présentés dans le Tableau 3.5.

a) Impact de la pyrolyse

Les chars de pyrolyse présentent des concentrations en oxygène, en hydrogène et en azote inférieures à celles des entrants. Comme attendu, le carbone se concentre au sein de la matrice solide au cours de la pyrolyse et cette hausse est nettement plus prononcée pour les chars à base de BPU (hausse d'au moins 81 % à 700 °C) que pour le char à base de BF/DA (hausse de 9 %). Dans le même temps, les teneurs en oxygène et en hydrogène ont diminué respectivement de 75 % et 80 % pour tous les chars pyrolysés à 700 °C. Cette évolution est en accord avec les données de la littérature et s'explique par la rupture des liaisons chimiques les plus faibles (C-O, C-H) sous l'effet de la température [336].

Le char ac.BPU a été produit par activation à la vapeur d'eau à 850 °C durant 1h20 à partir d'un char (c.BPU) pyrolysé à 700 °C. Afin de discriminer la contribution de l'activation de celle de la pyrolyse sur les modifications de la composition élémentaire, le char c.BPU a été pyrolysé à 850 °C durant 1h20 (c.BPU850).

Les compositions des chars de bois produits à 400 °C (c.BPU400), 700 °C (c.BPU) et 850 °C (c.BPU850) indiquent que plus la température de pyrolyse augmente, plus l'élimination des hétéroatomes (O, H, N) sous forme de composés volatils s'accroît. Ainsi, la teneur en carbone et l'aromaticité du char augmentent avec la hausse de la température de pyrolyse [107]. Les pyrolyses lentes (à faibles vitesses de chauffe) utilisées dans cette étude ont permis de limiter la volatilisation des espèces minérales (augmentation du taux de cendres). La pyrolyse lente permet donc de concentrer le carbone et les espèces minérales dans la matrice du char.

Pour des conditions de pyrolyse identiques, c.BPU possède une teneur en carbone élevée et un taux de cendres faible (87,2 et 2,1 %m respectivement), tandis que c.BF/DA consiste en un matériau hybride organique/minéral contenant peu de carbone et de grandes quantités de cendres (44,1 et 47,0 %m). Le troisième char c.BPU/BF/DA peut être vu comme un matériau intermédiaire. Cependant, sa concentration en carbone élevée (80,2 %m) et son faible taux de cendres (9,5 %m) sont loin des valeurs calculées à partir des deux autres chars. Dans ce cas, la teneur en carbone devrait être d'environ

65 %m et le taux de cendres de 24,5 %m. Une interaction entre les charges initiales durant la pyrolyse ou un mélange initial inhomogène peuvent expliquer cet écart.

Tableau 3.5 : Analyse élémentaire des chars produits.

Matériaux	Composition chimique globale (en %m sur base sèche)							
	C	H	N	S	O (par différence)	Cendres	pH _{pzc}	
Pyrolyse	c.BPU400	68,6 ± 1,5	3,8 ± 0,1	0,6 ± 0,1	<i>n.d</i>	25,8	1,2 ± 0,0	4,1
	c.BPU	87,2 ± 1,0	1,8 ± 0,2	0,6 ± 0,2	<i>n.d</i>	8,3	2,1 ± 0,1	7,3
	c.BPU850	90,5 ± 0,4	0,7 ± 0,0	0,9 ± 0,1	<i>n.d</i>	5,9	2,1 ± 0,1	x
	c.BF/DA	44,1 ± 1,6	1,3 ± 0,2	3,1 ± 0,1	<i>n.d</i>	4,5	47,0 ± 0,0	9,6
	c.BPU/BF/DA	80,2 ± 2,0	1,4 ± 0,0	1,2 ± 0,1	<i>n.d</i>	7,7	9,5 ± 0,4	7,8
Oxygénation	ox.c.BPU	84,3 ± 0,4	1,8 ± 0,0	0,7 ± 0,0	<i>n.d</i>	9,7	3,5 ± 0,4	7,6
	ox.c.BF/DA	42,2 ± 1,6	1,1 ± 0,0	2,9 ± 0,1	<i>n.d</i>	7,8	45,9 ± 1,0	9,6
	ox.c.BPU/BF/DA	81,8 ± 1,5	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	<i>n.d</i>	3,7	11,9 ± 2,7	8,0
Activation	ac.BPU	87,4 ± 1,7	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0,0	<i>n.d</i>	8,9	2,5 ± 0,2	9,0
	ac.BF/DA	32,6 ± 3,1	0,9 ± 0	1,4 ± 0,1	<i>n.d</i>	5,7	59,4 ± 3,4	9,8

nd : non détecté (<0,2 %m) ; *x* : non mesuré.

b) Impact des procédés de modification

Les oxygénations ont été réalisées à une température nettement inférieure à celle de pyrolyse (280 contre 700 °C). L'effet de cette modification sur la composition élémentaire des chars varie selon la nature du matériau. Pour le char à base de BPU, l'oxygénation entraîne une légère baisse de la teneur en carbone (3,3 %) et une hausse significative de la teneur en oxygène et en cendres (hausse de 17 et de 66 %, respectivement). La consommation de carbone et la hausse du taux de cendres indiquent que des réactions de combustion ont eu lieu durant le procédé.

Les modifications subies par le char c.BF/DA durant l'oxygénation sont différentes. La hausse de la concentration en oxygène est plus prononcée (hausse de 73 %) alors que la teneur en carbone ne varie que très peu (-1,9 %). Le ratio molaire H/C diminue significativement au cours de ce traitement (Figure 3.2). Bien que des réactions de combustion aient pu avoir lieu durant ce processus, de nombreux atomes

d'oxygène semblent avoir été chimisorbés à la surface du char. L'oxygénation semble donc avoir été plus efficace sur ce char.

En revanche, cette fonctionnalisation n'a pas permis d'augmenter la quantité d'oxygène à la surface de c.BPU/BF/DA. En effet, la teneur en oxygène du char oxygéné (ox.c.BPU/BF/DA) est significativement inférieure à celle du char avant oxygénation (3,7 contre 7,7 %, respectivement). Le ratio molaire H/C n'a pas été modifié par ce traitement thermique (Figure 3.2). Comme pour les deux matériaux précédents, le taux de cendres augmente au cours de cette étape (+25 %), suggérant le déroulement de réactions de combustion/gazéification.

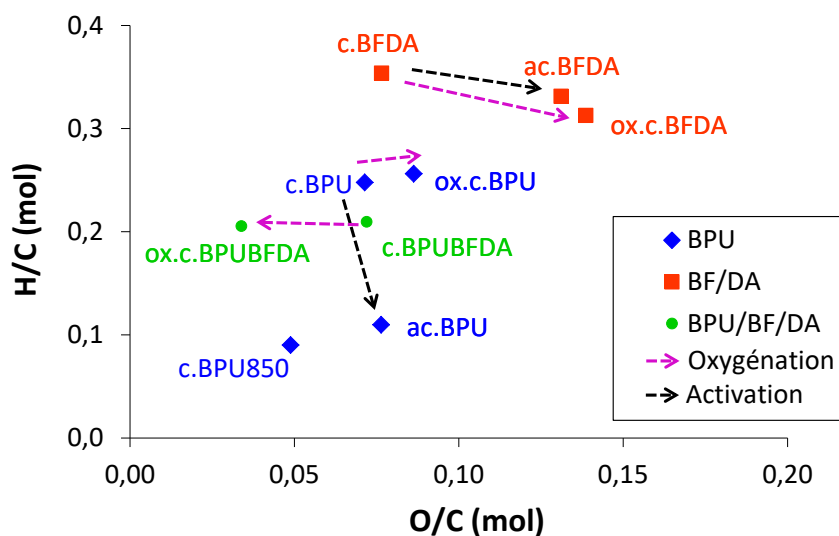


Figure 3.2 : Evolution des ratios molaires H/C et O/C des chars en fonction des modifications apportées (oxygénation à 280 °C dans une matrice N₂/O₂ (92/8 %vol), et activation à 850 °C dans une matrice N₂/H₂O (85/15 %vol)).

La seconde modification apportée aux chars de pyrolyse est l'activation à la vapeur d'eau à une température de 850 °C. Le Tableau 3.5 montre que l'activation a légèrement modifié la composition élémentaire de c.BPU. La teneur en carbone du char activé (ac.BPU) est similaire à celle du char avant activation (c.BPU) et plus faible que celle du char pyrolysé à 850 °C (c.BPU850), tandis que le taux de cendres augmente légèrement au cours de l'activation. Ces deux évolutions suggèrent que des réactions de combustion/gazéification ont eu lieu durant l'activation. Le ratio molaire H/C diminue drastiquement sous l'effet de la température, alors que la hausse du ratio O/C est propre au char activé (Figure 3.2). Ces résultats indiquent que des atomes d'oxygène présents dans la vapeur d'eau ont pu être chimisorbés à la surface de ac.BPU.

La composition du char issu du mélange BF/DA évolue de manière significative durant le procédé d'activation. Les teneurs en carbone, hydrogène, azote et oxygène diminuent respectivement de 26, 31, 55 et 27 % alors que le taux de cendres augmente

de 26 %. Ces données indiquent que le matériau a subi des réactions de combustion/gazéification consommant la matière organique (principalement C), augmentant la température du char localement ce qui entraîne la volatilisation des hétéroatomes (O, H, N). Les réactions de combustion/gazéification ont été catalysées par les espèces minérales contenues en grande quantité dans c.BF/DA.

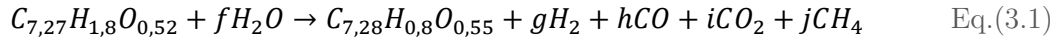
Le Tableau 3.6 présente le bilan de matière réalisé lors des activations à la vapeur d'eau ainsi que la composition et la quantité de gaz produit (exprimée en grammes de gaz produit par gramme de char initial sec). L'évolution de la composition des gaz en sortie d'activation en fonction de la température est présentée en Annexe 3.1.

Tableau 3.6 : Bilan de matière, rendement en char activé et composition des gaz produits lors des activations à la vapeur d'eau à 850 °C (matrice N₂/H₂O (85/15 %vol)).

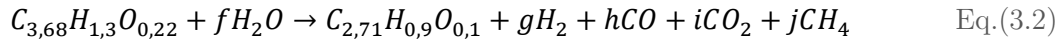
Chars	η_{bilan} (%m)	Production de gaz (g de gaz/g de char initial)	H ₂ (%vol)	CO (%vol)	CO ₂ (%vol)	CH ₄ (%vol)
ac.BPU	97,2	0,477	55,6	25,0	16,2	3,3
ac.BF/DA	90,9	0,469	50,9	37,1	11,0	1,0

Les quantités de gaz produits durant l'activation des deux matériaux sont très proches. En revanche, le gaz produit lors de l'activation du char à base de BPU est plus riche en hydrogène, en dioxyde de carbone et en méthane. En comparaison, l'activation du char à base de BF/DA produit de grandes quantités de monoxyde de carbone. Il est possible de représenter schématiquement ces réactions comme suit :

c.BPU :



c.BF/DA :



Dans les deux cas, l'hydrogène éliminé au cours de la réaction justifie la production importante de H₂. Ceci est confirmé par l'abaissement plus ou moins significatif des ratios molaires H/C (Figure 3.2).

Concernant le char c.BPU, les relations existant entre C et O indiquent que ces deux éléments sont éliminés de manière stœchiométrique. Ces informations sont cohérentes avec les productions préférentielles de H₂ et de CO. La production de CO₂ pourrait alors être la conséquence de l'oxydation de CO par la vapeur. Concernant c.BF/DA, le carbone est consommé en plus grande quantité que l'oxygène ce qui suggère que la production de CO et de CO₂ doit être due à des réactions char-vapeur. L'oxygène est quant à lui probablement fixé par l'oxydation des espèces minérales. La Figure 3.2 met en évidence le fait que l'activation à la vapeur diminue drastiquement le

ratio H/C dans le cas d'une matrice fortement carbonée (BPU), alors que le ratio O/C augmente significativement dans le cas d'une matrice hydride minéral/carboné (BF/DA).

c) Evolution du pH

L'analyse de l'évolution du pH donne des informations complémentaires sur les modifications de la composition chimique du char au cours des différents traitements thermiques. Le pH de surface du char à base de BPU augmente de 4,1 à 7,3 lorsque la température de pyrolyse augmente de 400 à 700 °C. Ces résultats s'expliquent par le fait que les hétéroatomes (O, H) éliminés au cours de la pyrolyse formaient principalement des groupes fonctionnels acides (type carboxylique, anhydride...) qui se volatilisent à partir de 380 °C (Tableau 2.7) [106]. Les chars produits à partir de BPU présentent un pH inférieur aux chars issus de BF/DA. Cela peut s'expliquer par le taux de cendres supérieur des chars à base de BF/DA, ces cendres pouvant contenir des espèces alcalines donnant un caractère basique à la surface des chars.

Malgré la légère hausse de la teneur en oxygène au cours de l'oxygénation, le pH des chars oxygénés est très proche de celui des chars bruts. Les atomes d'oxygène chimisorbés durant le traitement semblent avoir formé des quantités similaires de groupes oxygénés acides et basiques. L'oxygénation a donc peu d'influence sur le pH des matériaux. Le pH des chars à base de BF/DA semble être majoritairement lié à la quantité importante de cendres et n'être que faiblement impacté par les groupes oxygénés. La légère hausse du pH de c.BPU/BF/DA durant l'oxygénation peut s'expliquer par une concentration en cendres alcalines plus élevée et une volatilisation des groupes oxygénés acides.

L'effet de l'activation à la vapeur d'eau sur le pH du char à base de BPU est très marqué. Bien que la composition élémentaire ne soit pas clairement modifiée par cette modification, le pH du char activé ac.BPU est nettement supérieur à celui du char de pyrolyse c.BPU (respectivement 9,0 et 7,3). Cette alcalinisation du pH peut trouver son origine dans la chimisorption d'atomes d'oxygène formant des groupes basiques à la surface du char (quinone, pyrone), ou dans la formation de bases de Lewis lors de la volatilisation des hétéroatomes à haute température [206]. Bien que sa teneur en cendres augmente fortement durant l'activation, le char activé ac.BF/DA présente un pH comparable à c.BF/DA (9,8 contre 9,6, respectivement). Comme indiqué plus haut, les cendres semblent être responsables du pH de ce char et celles-ci ne sont pas ou peu modifiées durant l'activation. La hausse de leur concentration résulte de la consommation du carbone par réaction de gazéification.

La Figure 3.3 illustre la forte dépendance du pH_{pzc} des matériaux à base de BPU à leur teneur en hydrogène. Ainsi, le pH_{pzc} des matériaux à base de BPU semble pouvoir

être prédit à partir de la concentration en hydrogène dans la matrice carbonée. Pour les matériaux à base de BF/DA, alors que la concentration en oxygène augmente au cours des deux modifications, la concentration en hydrogène ne varie que très peu (de 1,3 à 0,9 %m) ce qui explique l'invariance du pH_{pzc} .

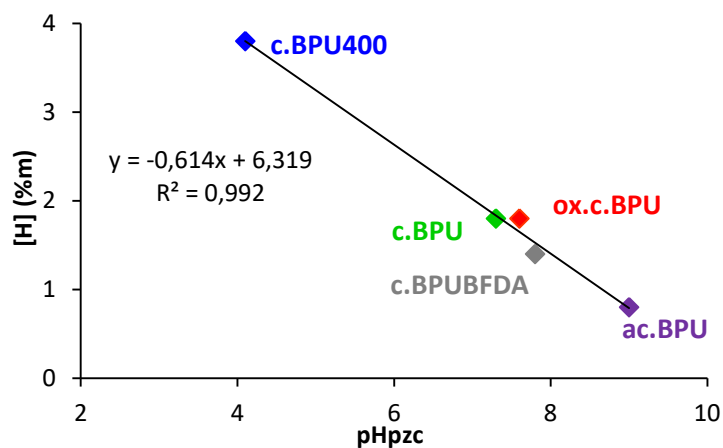


Figure 3.3 : Evolution du pH_{pzc} en fonction de la concentration massique en hydrogène pour les chars à base de BPU.

L'étude de la composition élémentaire a permis de distinguer deux types de matériaux : des matériaux carbonés (chars produits à partir de BPU) et des matériaux hybrides contenant de forts taux de cendres (chars issus du mélange BF/DA). L'étape de pyrolyse est celle qui modifie le plus profondément la composition élémentaire des matériaux (Tableau 3.5). Pour c.BF/DA et c.BPU, l'oxygénation résulte en une hausse de la teneur en oxygène et en cendres alors que la concentration en carbone diminue légèrement. Ces évolutions peuvent s'expliquer par la chimisorption d'atomes d'oxygène sur la surface et des réactions de combustion/gazéification consommant le carbone amorphe du char. L'activation à la vapeur d'eau entraîne une hausse significative du ratio O/C suggérant l'insertion d'atomes d'oxygène au sein de la structure carbonée. Par ailleurs, la hausse de la température de traitement de 700 à 850 °C diminue de plus de 50 % la teneur en hydrogène, ce qui entraîne une hausse significative du pH_{pzc} . L'activation de ac.BF/DA entraîne une hausse drastique du taux de cendres qui s'accompagne d'une baisse des teneurs en carbone, oxygène et hydrogène. Son pH n'est en revanche pas modifié. La partie suivante s'intéresse à l'évolution des espèces minérales au cours des différents traitements thermiques.

3.3 Espèces minérales

De nombreuses caractéristiques influencent l'activité des espèces minérales pour le traitement des gaz : composition, concentration, distribution à la surface et taille des particules. Dans un premier temps, cette partie décrit la composition des cendres de

chaque matériau à l'échelle globale déterminée par spectrométrie de fluorescence X. Ensuite, une étude approfondie de la distribution et de la spéciation des espèces minérales des matériaux à forte teneur en cendres est présentée.

3.3.1 Composition des cendres

a) Composition minérale des biomasses et des déchets entrants

La composition des cendres de chaque matériau à l'échelle globale, déterminée par spectrométrie de fluorescence X, est présentée dans le Tableau 3.7. Rappelons que les cendres ont été obtenues par combustion à 550 °C pour les entrants et à 650 °C pour les chars. A défaut d'utiliser des étalons standards, cette analyse n'est que semi-quantitative. De plus, les éléments plus légers que le magnésium (dont le sodium) ne sont pas détectés par cette technique.

Le calcium est la principale espèce minérale des cendres de BPU et DA (41,0 et 46,9 %m, respectivement) alors qu'il ne représente que 16,9 %m des cendres de BF. De la même manière, le potassium est présent à une concentration relativement haute dans BPU et DA (18,5 et 13,1 %m) et ne se trouve qu'à 4,5 %m dans BF. Les cendres des BF contiennent quant à elles de fortes teneurs en phosphore (27,2 %m) et surtout en aluminium (42,4 %m). La forte teneur en Al résulte de l'utilisation de sels d'aluminium comme agent coagulant-floculant dans le procédé de traitement de l'eau. Ce type d'agent coagulant-floculant est connu pour éliminer les phosphates des eaux usées, ce qui explique la teneur élevée en P. Enfin, DA se distingue par sa forte concentration en chlore (16,0 %m). La composition des cendres de BPU et de BF sont typiques de celles trouvées dans la littérature pour des matériaux similaires [76,337].

Tableau 3.7 : Composition des cendres mesurée par spectrométrie de fluorescence X.

Espèces minérales (%m base sèche)	BPU	BF	DA	c.BPU400	c.BPU	c.BF/DA	c.BPU/BF/DA	ox.c.BPU	ox.c.BF/DA	ox.c.BPU/BF/DA	ac.BPU	ac.BF/DA
CaO	41,0	17,9	46,9	39,7	42,5	39,2	32,3	44,6	42,5	45,8	42,2	34,3
SO ₃	8,4	2,7	3,6	9,8	6,6	2,7	4,5	4,0	1,6	4,4	6,7	1,3
P ₂ O ₅	4,8	27,2	16,4	4,6	4,7	26,2	21,5	5,0	19,9	12,9	4,2	26,2
K ₂ O	18,5	4,5	13,1	12,7	11,0	6,4	7,2	12,9	6,7	7,9	13,2	7,2
Cl	nd	0,6	16,0	traces	nd	7,5	3,7	3,3	9,5	3,8	nd	9,2
Fe ₂ O ₃	4,0	0,9	0,3	4,8	6,5	1,6	1,3	4,6	0,8	1,9	3,6	0,6
MnO	3,0	traces	nd	2,2	3,1	traces	0,5	1,9	traces	0,9	3,5	0
SrO	0,1	traces	traces	0,1	0,2	traces	traces	traces	traces	traces	0,2	nd
Al ₂ O ₃	3,4	42,4	nd	3,2	3,0	13,8	21,0	4,3	14,3	6,8	2,0	18,2
CuO	0,5	0,3	nd	0,8	0,7	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,7	traces
ZnO	0,5	0,2	0,1	0,5	0,5	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1
TiO ₂	3,1	0,2	nd	5,1	1,9	nd	traces	2,3	0,1	0,7	5,7	nd
SiO ₂	5,5	3,5	0,6	8,4	8,0	2,0	4,0	6,8	1,8	4,3	4,4	2,2
Br	nd	traces	traces	nd	nd	traces	traces	traces	traces	traces	nd	traces
MgO	8,5	nd	2,8	7,2	11,0	nd	3,0	8,4	2,1	5,9	13,4	nd
PbO	traces	nd	nd	nd	traces	nd	nd	traces	traces	3,8	nd	nd
Cr ₂ O ₃	nd	nd	nd	0,3	0,4	nd	0,1	0,3	traces	traces	0,3	traces
NiO	nd	nd	nd	nd	traces	traces	nd	traces	traces	traces	traces	nd

nd : non détecté (<0,001 %m) ; traces : concentration inférieure à 0,1 %m

b) Composition minérale des chars

▪ Chars à base de BPU

Les chars issus de pyrolyse de BPU présentent de fortes teneurs en Ca et en K. Cependant, les quantités de S, Si et Mg ne sont pas négligeables. Des calculs thermodynamiques sur les équilibres des phases minérales ont été réalisés à l'aide du logiciel FactSage®. La Figure 3.4 présente l'évolution de la composition des cendres de BPU en fonction de la température de pyrolyse, alors que la Figure 3.5 montre le taux de volatilisation des trois principales espèces minérales.

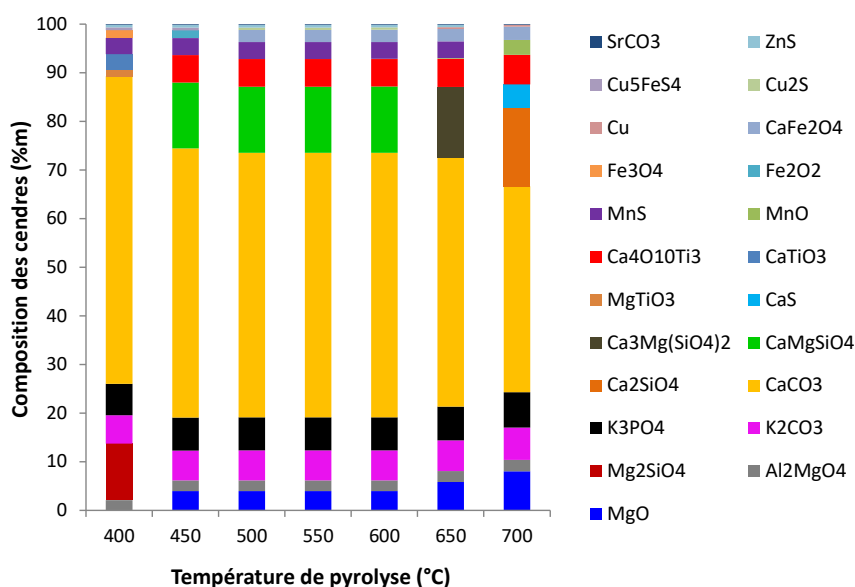


Figure 3.4 : Calculs d'équilibres thermodynamiques : composition des cendres de BPU en fonction de la température de pyrolyse sous azote.

Ce calcul confirme que le calcium est l'espèce minérale majoritaire du char. Le calcium se trouve en particulier sous forme de CaCO_3 bien que la proportion de silicate (Ca_2SiO_4) augmente fortement avec les températures élevées (Figure 3.4). La concentration totale en calcium diminue très légèrement entre 650 et 700 °C (10^{-8} %) du fait de sa volatilisation (Figure 3.5). La même tendance de volatilisation est observée pour le magnésium (Figure 3.5). Cet élément apparait d'abord sous forme de silicate Mg_2SiO_4 , puis Mg et Si semblent se transformer avec la température en CaMgSiO_4 et finissent par s'équilibrer sous la forme de MgO et CaSiO_4 à 700 °C (Figure 3.4). Pour le potassium, les pourcentages massiques de K_2CO_3 et K_3PO_4 sont stables jusqu'à 600 °C. Pour des températures supérieures, la volatilisation de K_2CO_3 entraîne une baisse de la concentration en K dans les cendres de BPU (Figure 3.5).

Les analyses réalisées par fluorescence X (Tableau 3.7) confirment les évolutions décrites par les calculs d'équilibres thermodynamiques. Les concentrations en Ca et Mg des chars de BPU sont égales ou supérieures à celles du BPU initial. A l'inverse, la

teneur en potassium des chars à base de BPU décroît significativement au cours de la pyrolyse ($\approx 35\text{-}40\%$). Ces résultats (Figure 3.5) confirment que les espèces divalentes (Ca, Mg) sont moins facilement volatilisées durant la pyrolyse que les espèces monovalentes (K). Les caractérisations montrent que la composition minérale des chars à base de BPU est stable durant les étapes de modification. Ces chars contiennent également des métaux de transition (Fe, Mn, Ti) dont les faibles variations s'expliquent davantage par l'hétérogénéité de la biomasse initiale que par l'effet des modifications appliquées.

Comme expliqué dans le Chapitre 1, le silicium peut être un composé problématique pour la mise en œuvre des chars comme catalyseurs à haute température. Son instabilité thermique peut conduire à la formation des silicates alcalins qui inhibent l'activité catalytique des AAEM. Dans cette étude, la teneur relativement basse en silicium (de 1,8 à 8,4 %m) permet de limiter les risques de désactivation des catalyseurs décrits ci-dessus.

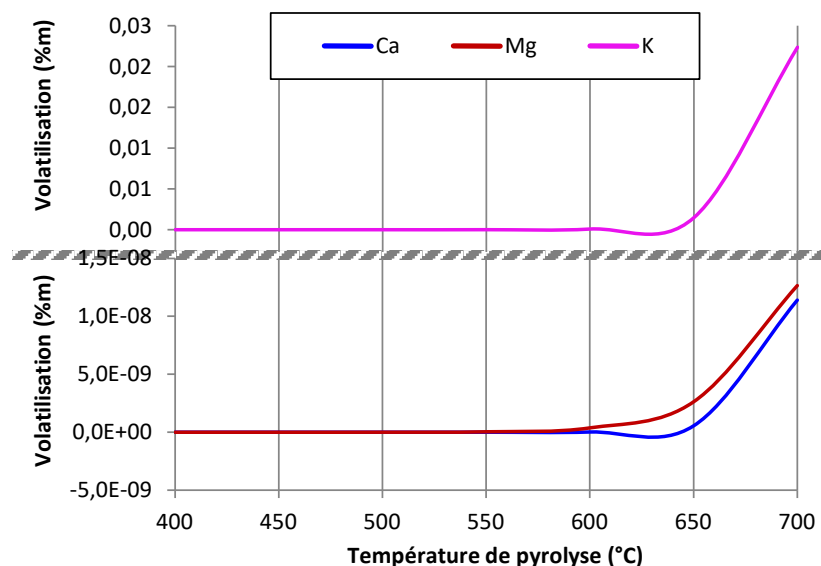


Figure 3.5 : Calculs d'équilibres thermodynamiques : volatilisation des principales espèces minérales de BPU en fonction de la température de pyrolyse sous azote.

▪ Chars à base de BF/DA

Concernant le char c.BF/DA, la composition des cendres montre que les éléments principaux des deux ressources brutes (Ca, P, Al Cl et K) se retrouvent en concentrations élevées dans les chars résultants (Tableau 3.7). Les calculs thermodynamiques indiquent que le calcium est majoritairement sous la forme de $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (espèce stable entre 400 et 700 °C) et de CaCO_3 , espèce qui se déstabilise avec la température pour former Al_4CaO_7 et Al_2CaO_4 à 700 °C (Figure 3.6). Une faible partie du calcium est volatilisée pour des températures de pyrolyse supérieures à 650 °C (Figure 3.7). Les calculs thermodynamiques montrent que les concentrations totales en

Al et P sont parfaitement stables entre 400 et 700 °C. Contrairement à P qui se trouve invariablement sous forme de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, la forme sous laquelle se trouve Al évolue avec la température.

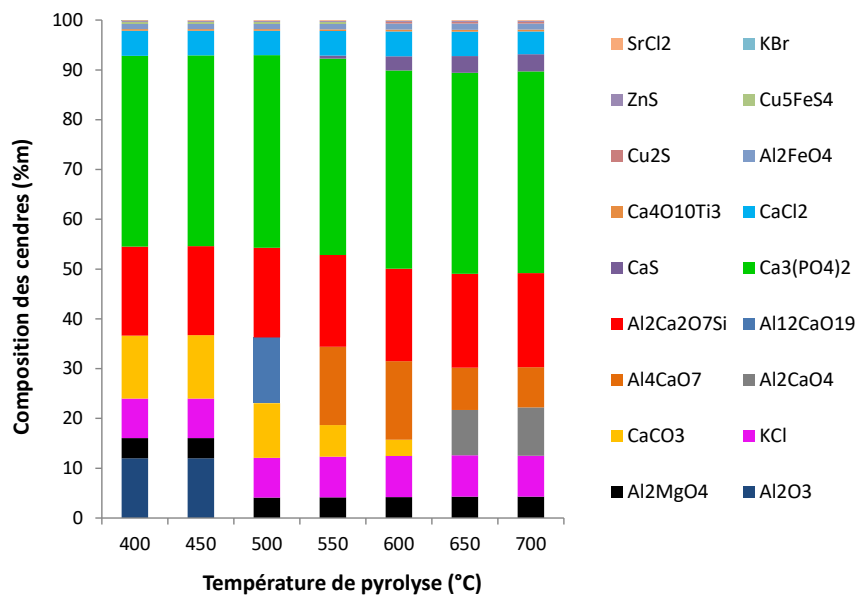


Figure 3.6 : Calculs d'équilibres thermodynamiques pour le mélange BF/DA en fonction de la température de pyrolyse sous azote.

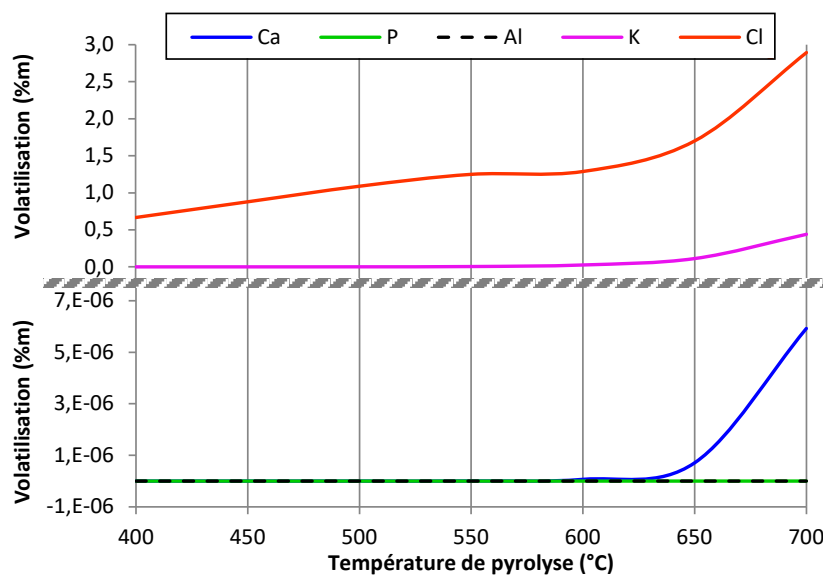


Figure 3.7 : Calculs d'équilibres thermodynamiques : volatilisation des principales espèces minérales de BF/DA en fonction de la température de pyrolyse sous azote.

Le chlore est présent dans les chars de BF/DA sous forme de CaCl_2 et de KCl . Alors que la concentration en CaCl_2 diminue progressivement à mesure que la température de pyrolyse augmente, KCl se volatilise assez brusquement à partir de 650 °C (Figure 3.7). Bien que le chlore soit connu pour se volatiliser à des températures de pyrolyse supérieures à 600 °C [338], il semble avoir été partiellement retenu en raison

de la forte présence d'oxyde de calcium (CaO) [339]. De plus, le chlore peut se combiner avec les sites carbonés libres formés durant la pyrolyse, ce qui augmente sa rétention au sein du char [340]. Expérimentalement dans les cendres de c.BF/DA, les concentrations en Ca et P augmentent alors que celles de K et Cl diminuent légèrement, ce qui est corroboré par les calculs thermodynamiques. La teneur en Al dans les cendres de c.BF/DA est étonnamment basse et inférieure à celle des cendres de c.BPU/BF/DA. Ce résultat ne peut s'expliquer que par la forte hétérogénéité des chars produits à partir de mélange de déchets. Les calculs thermodynamiques indiquent que P est uniquement présent sous forme de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Les ratios molaires Ca/P sont de 1,9 (c.BF/DA), 2,7 (ox.c.BF/DA) et 1,7 (ac.BF/DA) et montrent que l'ensemble du P peut être fixée sous cette forme. Ces ratios indiquent également que le Ca restant peut former des complexes avec Al, Cl (comme indiqué par les calculs thermodynamiques) et d'autres espèces.

▪ Conclusion partielle

Comme indiqué précédemment, la spectrométrie de fluorescence X ne permet pas de détecter les éléments légers. Or, le sodium est potentiellement présent, en particulier dans DA (du fait de la présence de Cl) ainsi que dans BPU. Il apparaît que la composition des cendres de chars dépend de la composition initiale des entrants et des conditions de pyrolyse, les procédés de modification n'ayant qu'un faible impact sur la composition des cendres. La présence d'espèces minérales telles que P_2O_5 , Al_2O_3 et CaO contribuent au caractère basique des chars à base de BF/DA. Par ailleurs et en référence au Chapitre 1, les chars sont composés de nombreuses espèces minérales connues pour avoir un rôle bénéfique pour le craquage des goudrons et/ou l'adsorption d' H_2S . En effet, les métaux alcalins et alcalino-terreux (K, Ca, Mg) sont actifs dans les deux applications visées et représentent une part importante des cendres de chars. Les métaux de transition (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) sont connus pour leur activité catalytique dans les réactions de craquage des goudrons. Certaines de ces espèces sont présentes en quantité non négligeable dans les cendres de chars (jusqu'à 6 %m). Cependant, l'activité de ces espèces minérales ne dépend pas uniquement de leur concentration. La taille de particules, leur distribution à la surface des chars et leur spéciation sont des propriétés déterminantes pour leur comportement épuratoire. La section suivante s'intéresse à la caractérisation multi-échelles de ces propriétés. Les chars à base de BF/DA étant nettement plus riches en cendres que les chars à base de BPU, cette étude approfondie est principalement axée sur ces matériaux.

3.3.2 Morphologie des particules et caractéristiques des espèces minérales

Cette section décrit les espèces minérales à une échelle plus locale. La morphologie des particules de chars et la distribution des espèces minérales ont été observées à l'échelle micrométrique par MEB. Des analyses MET-EDX ont été menées pour étudier la distribution et la composition des particules minérales à l'échelle nanométrique dans la matrice du char. Les phases minérales cristallines ont été identifiées par DRX tandis que la spectroscopie Raman a été utilisée pour identifier les phases minérales et analyser leur distribution dans le volume des chars.

a) Cartographie de surface à l'échelle micrométrique et nanométrique

Ces analyses ont été réalisées par MEB et par MET-EDX sur les chars de pyrolyse et les chars activés. Dans un premier temps, la morphologie des particules de chars est présentée. Les espèces minérales observées sur la surface sont ensuite caractérisées plus en détails.

▪ Chars à base de BPU

La Figure 3.8 présente des images MEB des matériaux à base de BPU. Tous les matériaux présentent des propriétés macrostructurales typiques de bois [341,342]. A plus fort grossissement, des particules minérales (spots brillants) sont observées sur le char c.BPU400 et le char activé ac.BPU.

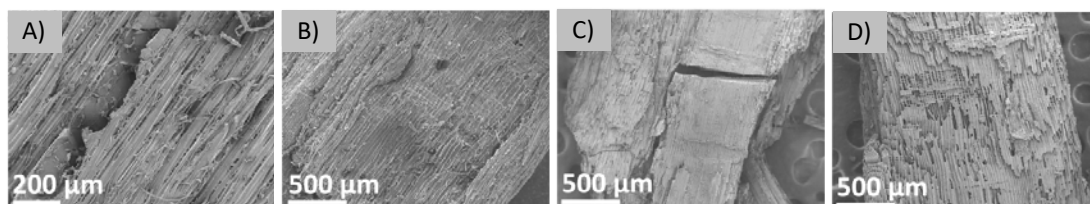


Figure 3.8 : Images MEB en mode électrons secondaires des matériaux à base de BPU : (A) BPU, (B) c.BPU400, (C) c.BPU et (D) ac.BPU.

Les analyses MEB-EDX montrent que la matrice est composée à l'échelle micrométrique de carbone et d'oxygène alors que les particules minérales sont riches en Ti, Fe, Si, Na, Mg, S, Ca. Des traces d'Al et de K sont également détectées localement. Ces analyses sont cohérentes avec les résultats de fluorescence X (paragraphe 3.3.1.a). Le sodium, non détecté par cette dernière, est bien présent dans la composition minérale des chars à base de BPU à une concentration proche de celle du potassium ($\approx 10\%$).

Les analyses MET-EDX réalisées sur plusieurs zones choisies aléatoirement montrent que les matrices des chars à base de BPU ont une composition chimique homogène à l'échelle nanométrique, dominée par le carbone et l'oxygène et contenant

des traces de silicium, de calcium, de sodium et de magnésium. Les analyses en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) suggèrent que ces matériaux ne contiennent pas de particules minérales cristallisées (Figure 3.9). En revanche, ces analyses révèlent la présence de nano-porosités à la surface de ac.BPU. Une description détaillée de la structure de ces matériaux est proposée dans la partie 3.4.

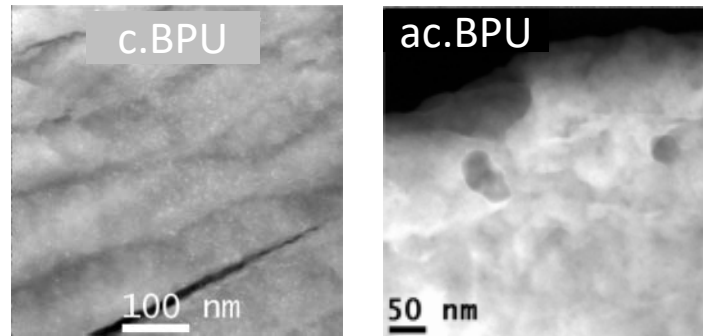


Figure 3.9 : Images en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) de c.BPU et ac.BPU.

▪ Chars à base de BF/DA

Les chars c.BF/DA et ac.BF/DA sont composés de particules à la morphologie et à la texture variées. Les particules peuvent être compactes (Figure 3.10 A et H), allongées (Figure 3.10 B), en feuillets (Figure 3.10 C), ou désorganisées (Figure 3.10 F et G). Les surfaces peuvent aussi être composées d'amas de petites particules (5-100 μm) (Figure 3.10 D et E). Une telle variété de morphologies est conforme aux données de la littérature traitant de chars produits à partir de différentes boues d'épuration [76].

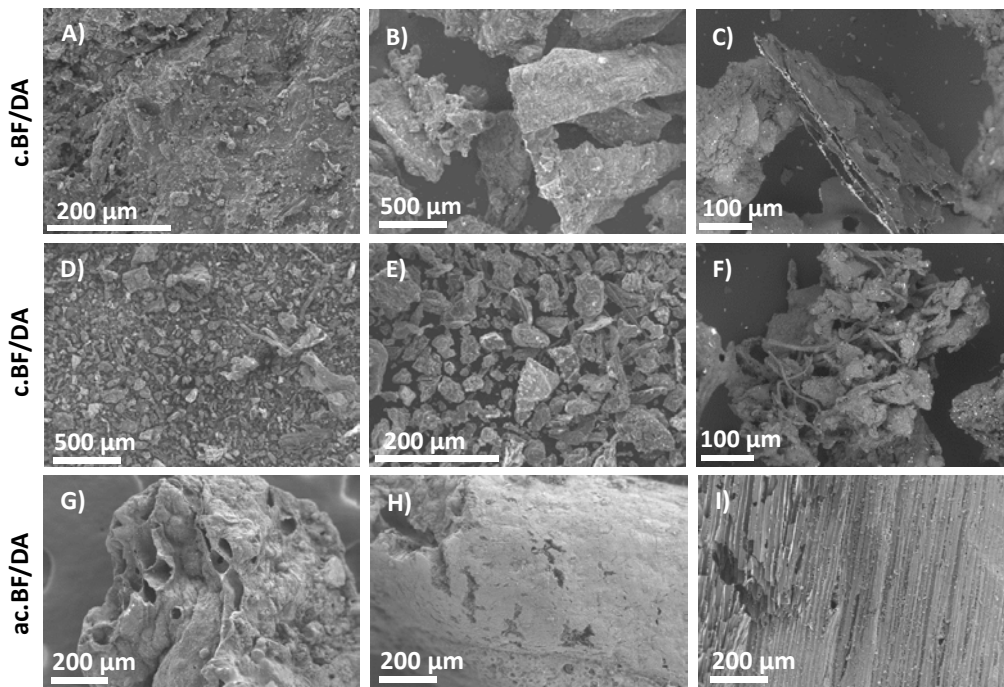


Figure 3.10 : Images MEB en mode électrons secondaires de la surface de c.BF/DA et ac.BF/DA.

Des analyses effectuées à plus fort grossissement indiquent la présence de nombreuses particules cristallisées de formes variées et de taille allant de 0,5 à 5 μm (Figure 3.11). Ces particules forment des agglomérats dont la taille peut atteindre une dizaine de μm . Les analyses EDX sur différentes zones montrent que la composition chimique de ces matériaux est homogène. En effet, C, O, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K et Ca sont systématiquement détectés. Des pointés réalisés sur les particules cristallisées indiquent qu'elles sont composées de nombreux oxydes d'une ou plusieurs espèces : Si ; Fe ; Cl, K et Na ou Ca, P et Al. Ces résultats sont en accord avec les analyses réalisées à l'échelle globale par spectrométrie de fluorescence X. Comme pour les chars à base de BPU, les analyses MEB-EDX révèlent la présence de sodium a une concentration proche de celle du potassium ($\approx 5\text{-}7\%$ m).

Des analyses MET-EDX ont montré que la composition de la matrice du char est homogène à l'échelle nanométrique et est principalement composée de matériau carboné avec de fortes teneurs en oxydes d'Al, de Ca et de P. Ces résultats sont en accord avec la composition des cendres mesurée par fluorescence X (Tableau 3.7) et confirment que ces composés peuvent être responsables du pH basique de ces matériaux (voir paragraphe 3.2.2.b). Des traces de Si, Na, Cl ou Mg sont également détectées.

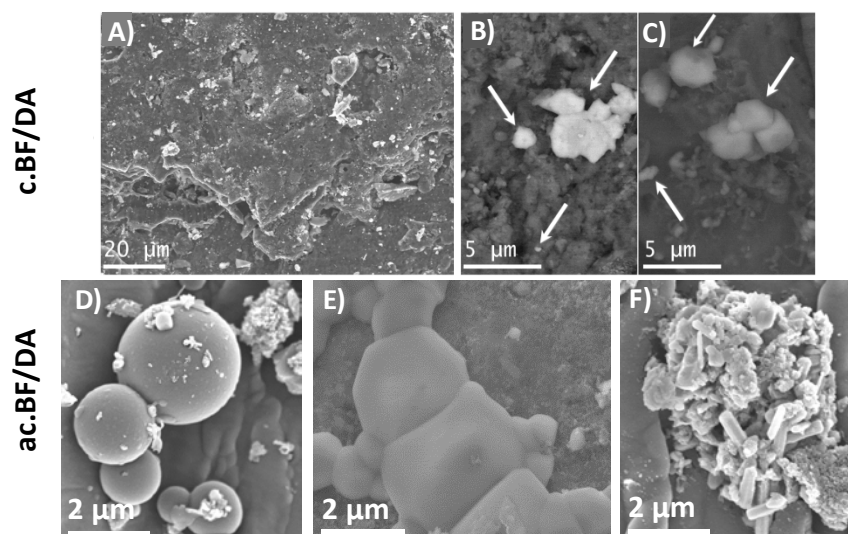


Figure 3.11 : Images MEB en mode électrons secondaires des particules cristallisées à la surface des chars c.BF/DA et ac.BF/DA.

Les particules minérales à la surface de c.BF/DA ont été étudiées par MET à l'échelle nanométrique (Figure 3.12) [343]. Le cliché de diffraction électronique en mode sélection d'aire (en bas à droite) indique la présence d'oxydes métalliques (les anneaux concentriques ont des diamètres caractéristiques de grandes distances inter-réticulaires). L'image HAADF confirme l'homogénéité de la composition chimique de la matrice de c.BF/DA à l'échelle nanométrique.

Le char c.BPU/BF/DA se comporte comme un mélange non intime de c.BPU et c.BF/DA. Des particules minérales de faible taille sont détachées et déposées à la surface de morceaux issus de BPU. La composition de ces particules est similaire à celles présentes à la surface de c.BF/DA (oxydes de Ca, P, Al, Si). La composition de la matrice de ce char déterminée par MET-EDX est quant à elle identique à celle de c.BPU (principalement C et O). Ainsi, le mélange initial de déchets et de biomasse permet de produire un char hybride combinant les propriétés des différents entrants, comme indiqué par les résultats de Fluorescence X.

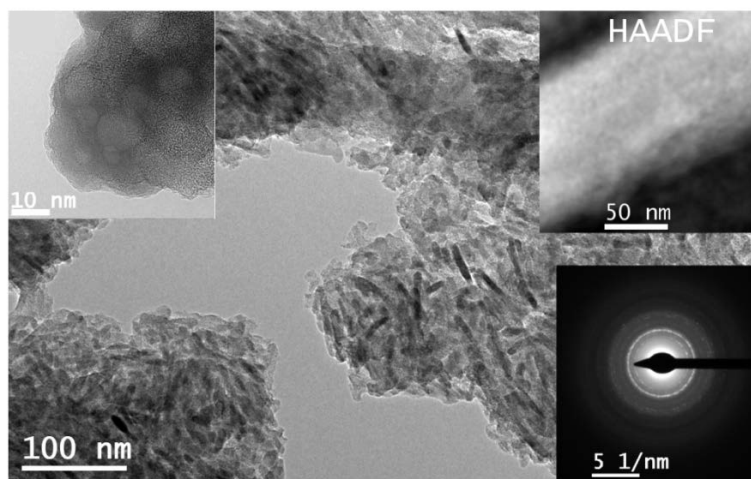


Figure 3.12 : Caractérisation MET et MET-EDX de c.BF/DA. (En haut à droite : image en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF). En bas à droite : cliché de diffraction électronique en mode sélection d'aire).

Le paragraphe suivant traite de l'étude de la cristallinité des particules minérales observées à la surface de c.BF/DA et ac.BF/DA.

b) Cristallinité des espèces minérales

Les analyses de DRX sont effectuées sur une grande quantité de char réduit en poudre, et les concentrations de Ca, P, K, Al et S dans les chars c.BF/DA et ac.BF/DA sont suffisamment élevées pour permettre une détection à priori par DRX. Les diffractogrammes obtenus pour ces deux chars sont présentés dans la Figure 3.13, et sont quasiment similaires. Après comparaison à la base de données JCPDS, les pics observés sont attribués au cristal d'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. La présence de cette phase cristalline ; principalement composée de Ca et P ; en quantité significative est en accord avec les résultats de fluorescence X montrant de fortes teneurs en Ca et P dans les cendres de ces chars (Tableau 3.7). Des études ont montré que la précipitation des ions $\text{H}_3\text{PO}_4^{2-}$ en hydroxyapatite ou en d'autres formes cristallines de phosphate de calcium peut être obtenue lors de la digestion aérobie en milieu basique [76]. Les ratios molaires $[\text{Ca}]/[\text{P}]$ calculés sont de 1,9 pour c.BF/DA et 1,7 pour ac.BF/DA, ce qui est supérieur au ratio stœchiométrique de l'hydroxyapatite (1,68), et indique que d'autres

composés à base de calcium (comme CaCl_2 , CaO ...) doivent être présents. Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature pour des chars produits à partir de boues d'épuration [76]. Le diffractogramme des chars à base de BPU ne reflète la présence d'aucune phase cristalline. En revanche, les résultats obtenus sur le char c.BPU/BF/DA indiquent que ce matériau contient deux phases cristallines : l'hydroxyapatite et l'alumine (Al_2O_3).

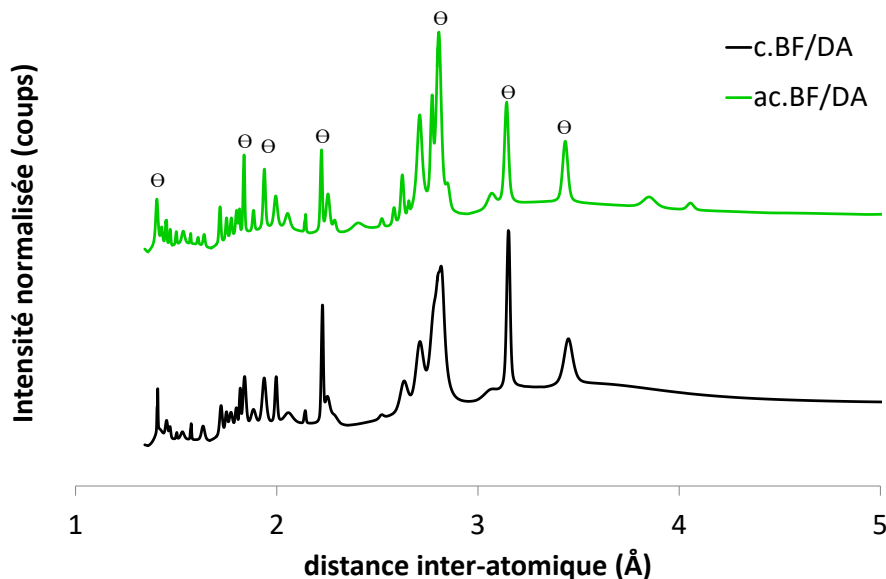


Figure 3.13 : Diffractogrammes des chars c.BF/DA et ac.BF/DA. (Θ correspond aux principaux pics de l'hydroxyapatite).

c) Interactions entre les espèces minérales et la matrice des chars

Les analyses MEB et MET permettent une bonne compréhension de la distribution des espèces minérales à la surface du char. La DRX fournit une information globale dans le volume. En complément, des analyses Raman ont été effectuées pour étudier la composition chimique à la surface du char et également en profondeur. Les analyses présentées ici ont été réalisées en surface sur un carré de $25 \mu\text{m}^2$ ainsi que sur une profondeur de $3 \mu\text{m}$.

L'analyse en surface (Figure 3.14-C) puis en profondeur (Figure 3.14-B) sur c.BF/DA a mis en évidence la présence des composés de nature différente, traduite par des spectres Raman distincts (Figure 3.14-A). Le spectre rouge, composé de pics fins, est caractéristique d'une espèce minérale, tandis que le spectre bleu reflète la présence de structures carbonées (Figure 3.14-A). En surface (Figure 3.14-C), le carbone et l'espèce minérale s'entremêlent de manière désorganisée. L'analyse en profondeur est réalisée sous le trait blanc de la Figure 3.14-C, qui comprend en surface les contributions du carbone (à droite et à gauche du trait) et du minéral (au centre). La Figure 3.14-B révèle que la distribution des deux spectres en profondeur est proche de

celle observée en surface. La contribution minérale est présente dans l'axe de la zone observée jusqu'à une profondeur d'environ 3 μm .

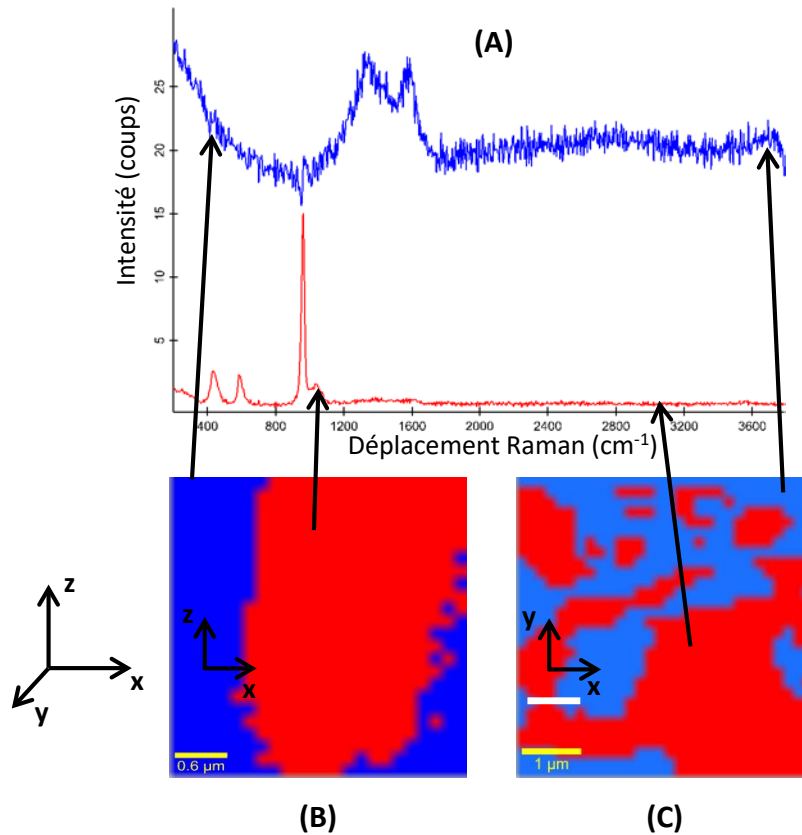


Figure 3.14 : (A) Spectre Raman obtenu en profondeur du char c.BF/DA ; (B) distribution des spectres sur la profondeur ; (C) distribution des spectres à la surface du char.

Les résultats d'analyse menée sur le char ac.BF/DA sont présentés à la Figure 3.15. En surface, ces deux composés ne sont pas localisés dans deux zones clairement distinctes mais sont entremêlés (Figure 3.15-C). L'analyse en profondeur est réalisée sous le trait blanc de la Figure 3.15-C, qui comprend en surface les contributions du carbone (en rouge, sur la partie droite de la zone) et du minéral (en bleu, sur la partie gauche de la zone). Comme pour c.BF/DA, l'espèce minérale est incluse en profondeur dans la matrice de ac.BF/DA et s'étend sur au moins 3 μm (Figure 3.15-B).

Le spectre de l'espèce minérale observé sur ac.BF/DA est identique à celui présent sur c.BF/DA. Cette phase minérale se caractérise par des pics à environ 440, 600, 960 et 1050 cm^{-1} . D'après la base de données RRUFF [329], le spectre de référence d'une apatite, (Figure 3.16) montre que la phase minérale observée sur c.BF/DA et ac.BF/DA est une apatite, ce qui confirme les résultats de DRX.

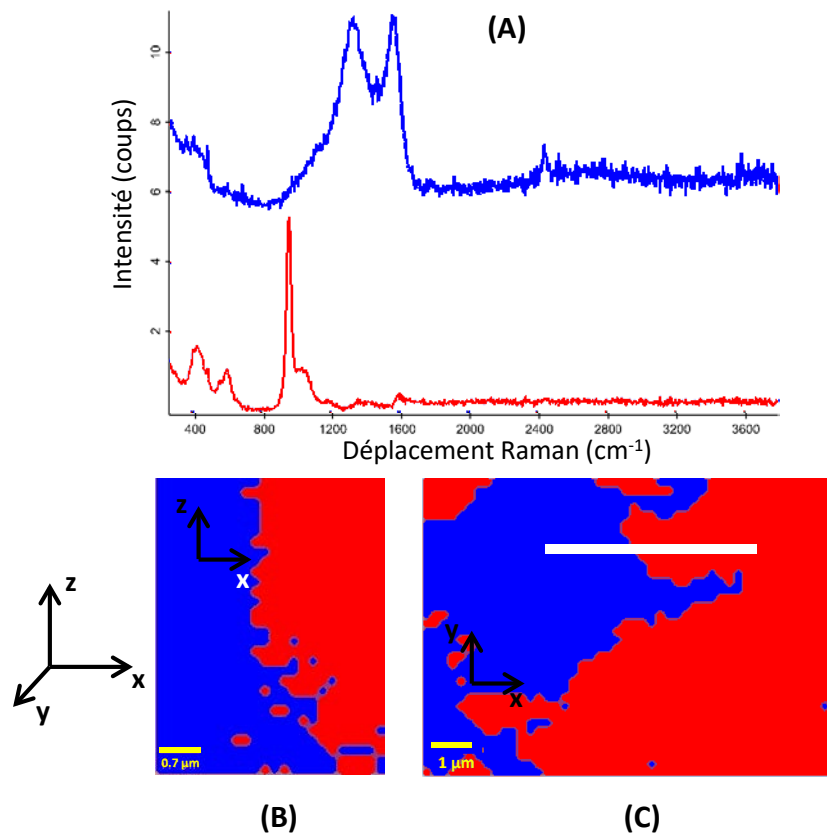


Figure 3.15 : (A) Spectre Raman obtenu en profondeur du char activé ac.BF/DA ; (B) distribution des spectres sur la profondeur ; (C) distribution des spectres à la surface du char.

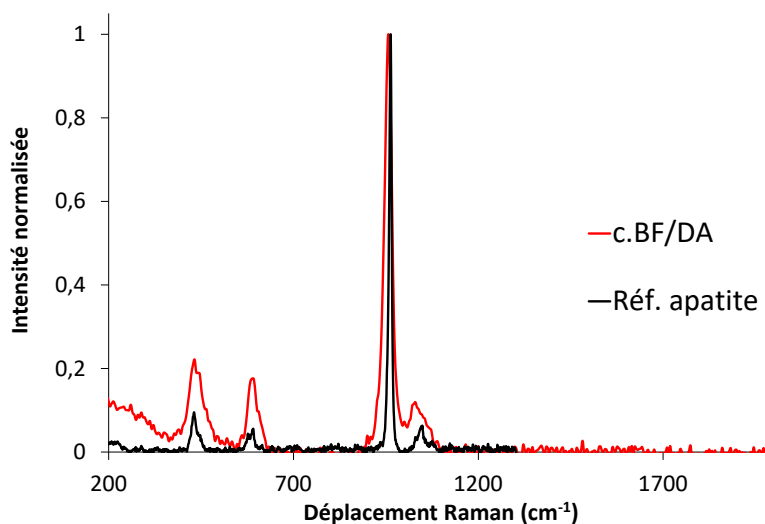


Figure 3.16 : Comparaison des spectres Raman normalisés de c.BF/DA et d'une apatite.

La présence d'hydroxyapatite dans les chars à base de BF/DA a également été confirmée par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les spectres en transmission de c.BF/DA et ac.BF/DA sont comparés au spectre d'un échantillon d'hydroxyapatite analysé dans les mêmes conditions (Figure 3.17). Les

spectres infrarouges des chars ne présentent que des pics de transmission correspondant à ceux de l'hydroxyapatite.

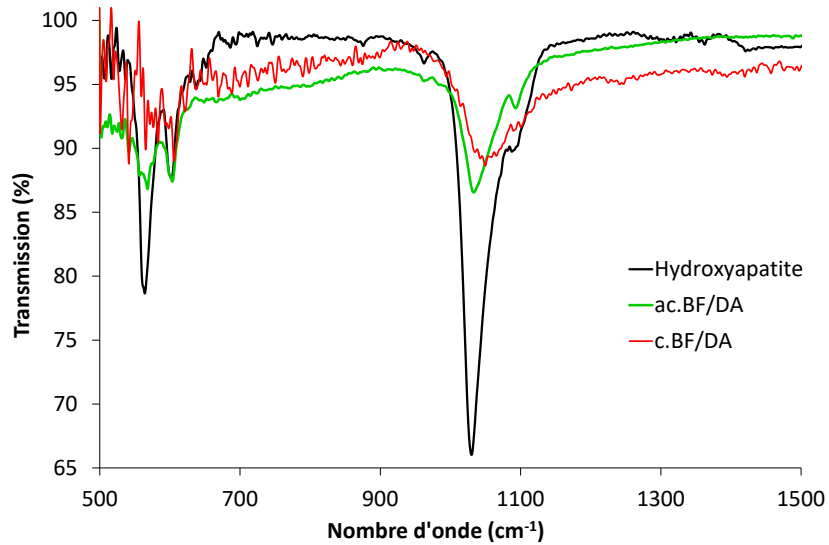


Figure 3.17 : Spectres IRTF en transmission de c.BF/DA, ac.BF/DA et d'une hydroxyapatite.

En complément, une particule d'hydroxyapatite (riche en Ca et P) a été observée à la surface de c.BPU/BF/DA (Figure 3.18) par cartographie MEB-EDX. Ce cliché révèle également la présence de petites particules de calcium bien distribuées à la surface du char.

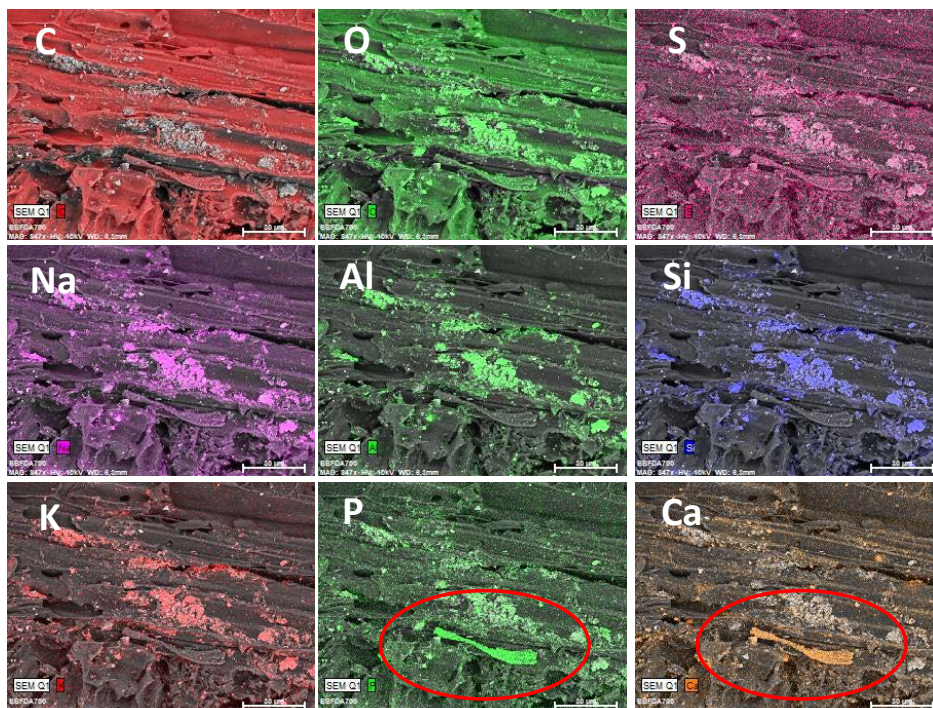


Figure 3.18 : Cartographie MEB-EDX d'une particule de c.BPU/BF/DA.

Les différentes techniques utilisées offrent une complémentarité pour la compréhension multi-échelles de la composition et de la structure des espèces minérales

présentes dans les chars. Les analyses MEB ont permis d'étudier la morphologie des chars ainsi que d'observer et d'identifier les particules minérales présentes à la surface de la matrice carbonée des matériaux à base de BF/DA. La présence à l'échelle nanométrique de particules minérales cristallisées dans ces matériaux a été mise en évidence par les analyses MET. Les particules cristallisées ont été identifiées à l'aide de la DRX comme étant de l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$). L'analyse par IRTF a donné des résultats convergents, confirmant la présence de cette phase cristalline. La spectroscopie Raman a spécifié que l'hydroxyapatite n'est pas seulement déposée à la surface mais incluse au sein de la matrice carbonée sur une profondeur d'au moins 3 μm . La structure hexagonale de l'hydroxyapatite peut expliquer sa faculté à s'insérer ainsi dans le système hexagonal de la structure graphitique. Pour consolider cette interprétation, une analyse détaillée de la structure carbonée des chars a été réalisée.

3.4 Structure carbonée

La complexité de la structure carbonée des chars a été exposée dans le Chapitre 1. Afin de bien comprendre la structure des matériaux et d'interpréter avec précision l'efficacité épuratoire des chars, une description précise de la matrice carbonée est nécessaire et requiert plusieurs techniques analytiques couplées. Les matériaux à base de BPU étant plus riches en carbone que les autres chars, l'analyse de leur structure carbonée a été étudiée par MET, DRX et Raman. Du fait de la forte concentration en espèces minérales dans les chars à base de BF/DA, leur matrice carbonée n'a pu être caractérisée que par la spectroscopie Raman.

3.4.1 Micro et nanostructure carbonée

La Microscopie Electronique à Transmission est utilisée pour l'analyse de la micro et de la nanostructure des matériaux riches en carbone : BPU, c.BPU400, c.BPU et ac.BPU. Les résultats présentés dans la Figure 3.19 ont été acquis par Sarah Berhanu au Centre des Matériaux de Mines ParisTech. Le bois BPU montre une structure isotrope amorphe confirmée par l'image en transformée de Fourier rapide (FFT) dans l'insert en haut à droite de la Figure 3.19-A. Pour c.BPU400, une microstructure hétérogène est observée et les anneaux observés sur l'acquisition en diffraction électronique en mode sélection d'aire (SAED) sont représentatifs d'un matériau nanocristallin (Figure 3.19-B). Des observations faites à plus fort grossissement ont en effet révélé la présence de nombreux cristallites d'une taille de quelques nanomètres au sein de la matrice de c.BPU400. Les analyses EDX ont montré que ces particules sont riches en O, Fe, Si ou P. Cependant, les anneaux de diffraction de l'acquisition SAED n'ont pas pu être attribués à une structure cristalline définie. Les chars c.BPU et ac.BPU possèdent une microstructure plus homogène en termes de densité (Figure 3.19-

C et D). Les anneaux diffus des images SAED indiquent une structure vitreuse et isotrope à l'échelle nanométrique. Les diamètres de ces anneaux correspondent à des distances inter-réticulaires de 0,35-0,40 nm, 0,21 nm et 0,12 nm et peuvent être attribuées aux plans atomiques (002), (100) + (101) et (110) + (112) de la structure graphitique. Des organisations lamellaires sont observées sur les bords de ces deux échantillons. Des feuillets de graphène sont également visibles sur les images à plus fort grossissement (Figure 3.19-C et D). L'image HAADF de la Figure 3.19-D révèle la présence de nanopores (en gris-noir).

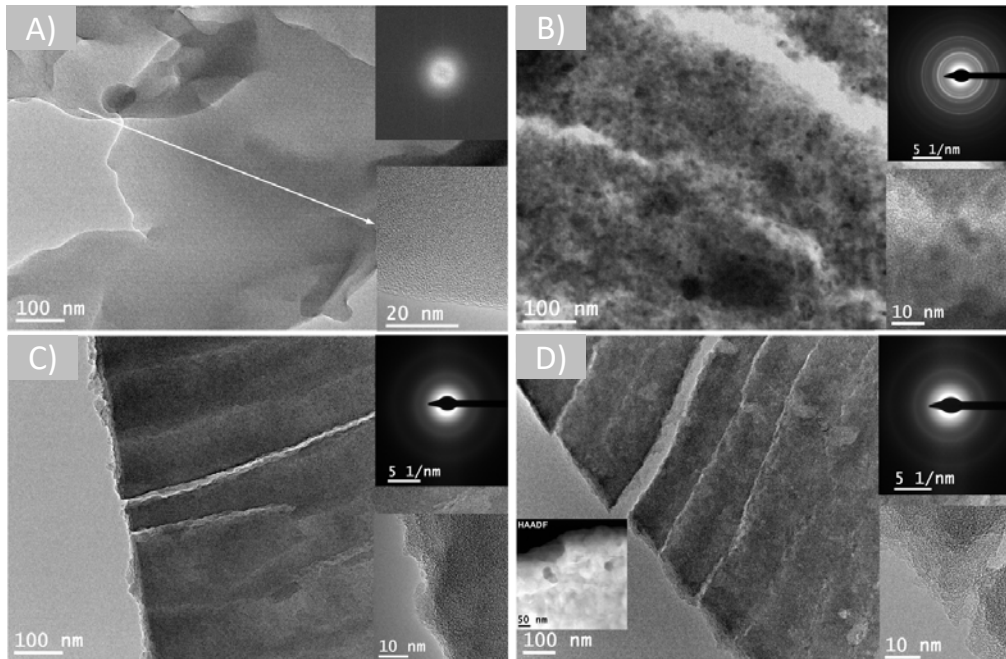


Figure 3.19 : Images MET des matériaux suivants : A) BPU ; B) c.BPU400 ; C) c.BPU et D) ac.BPU. Les inserts en haut à droite montrent les acquisitions en transformation de Fourier rapide (FFT) ou en diffraction électronique en mode sélection d'aire (SAED), et en bas à droite les détails de la nanostructure.

L'étude de la nanostructure de ces matériaux a été approfondie par l'acquisition d'images MET haute résolution (METHR) sur les zones les plus fines de c.BPU400, c.BPU et ac.BPU. Le char produit à 400 °C présente des nanoparticules imbriquées dans la matrice carbonée (Figure 3.20-A et B) ce qui est en accord avec les analyses MET discutées précédemment. Aucun feuillet de graphène n'est observé ce qui suggère que la température de pyrolyse (400 °C) est insuffisante pour former de telles structures. A l'inverse, des franges de graphène sont observées sur les chars c.BPU et ac.BPU (Figure 3.20-C, D, E et F). L'élévation de la température résulte donc en la disparition des nano-cristaux minéraux et en la graphitisation partielle de la matrice carbonée. Ces feuillets de graphène s'organisent en une structure turbostratique ayant un ordre isotrope à courtes distances. Le char activé ac.BPU semble avoir une structure

carbonée plus ordonnée avec des structures turbostratiques plus régulières et même la présence de nano-cristallites graphitiques (Figure 3.20-E et F).

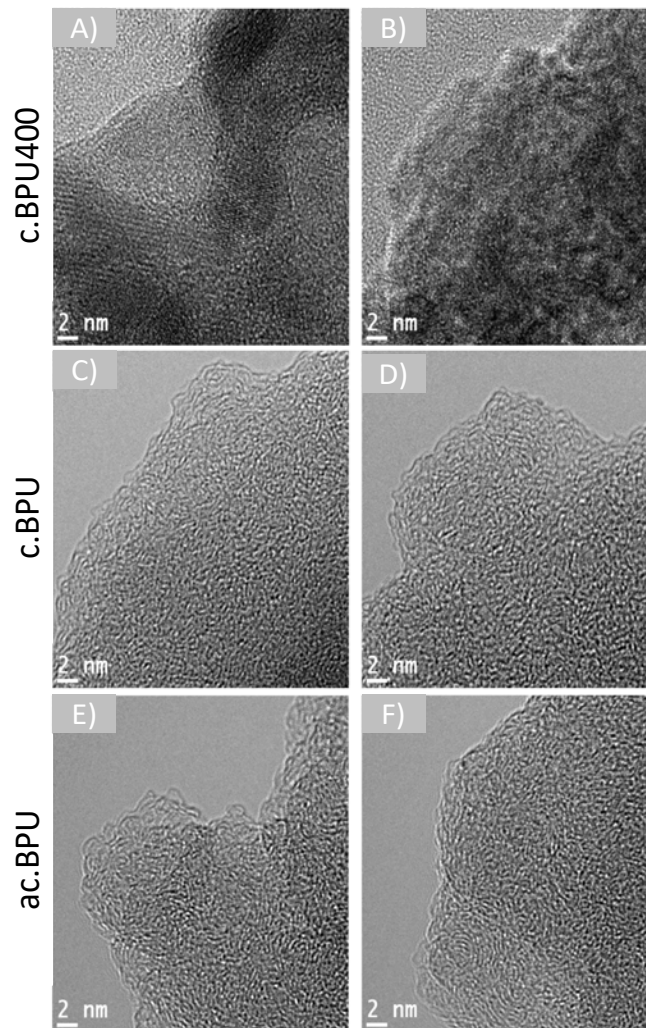


Figure 3.20 : Images METHR de c.BPU400 (A et B) ; c.BPU (C et D) et ac.BPU (E et F).

Afin de caractériser plus en détails ces arrangements de feuillets de graphène, un traitement des images METHR basé sur la morphologie mathématique a été effectué. Par ce traitement d'images, la longueur des franges, la tortuosité et le rayon de courbure local ont été estimés pour c.BPU et ac.BPU. Le Tableau 3.8 résume les principaux résultats.

Tableau 3.8 : Caractéristiques des franges de graphène calculées par analyse de morphologie des chars c.BPU et ac.BPU.

Matériaux	Longueur des franges (nm)		Tortuosité		Rayon de courbure local (nm)	
	Moyen	Déviati standard	Moyen	Déviati standard	Moyen	Déviati standard
c.BPU	1,82 ± 0,03	2,15	2,65 ± 0,03	2,88	0,76	0,88
ac.BPU	1,87 ± 0,04	2,42	2,83 ± 0,01	1,16	0,78	0,90

La longueur des franges et le rayon de courbure local ne varient pas significativement entre les deux échantillons. En revanche, la tortuosité augmente d'environ 7 % après l'étape d'activation alors que la déviation standard diminue de presque 60 %. Ces évolutions indiquent que le char activé ac.BPU possède une structure turbostratique plus régulière, ce qui confirme les interprétations faites à partir des images METHR. Les franges de graphène s'organisent localement en petits empilements de couches parallèles. Ces structures peuvent être identifiées par le programme de traitement d'image et le nombre de feuillets de graphène dans chaque empilement peut être déterminé. Les empilements de feuillets de graphène sont composés de 2 à 4 couches pour les deux chars (Figure 3.21). Le char activé présente une fraction légèrement supérieure d'empilements à 3-4 couches, confirmant la présence d'une structure plus ordonnée après l'étape d'activation.

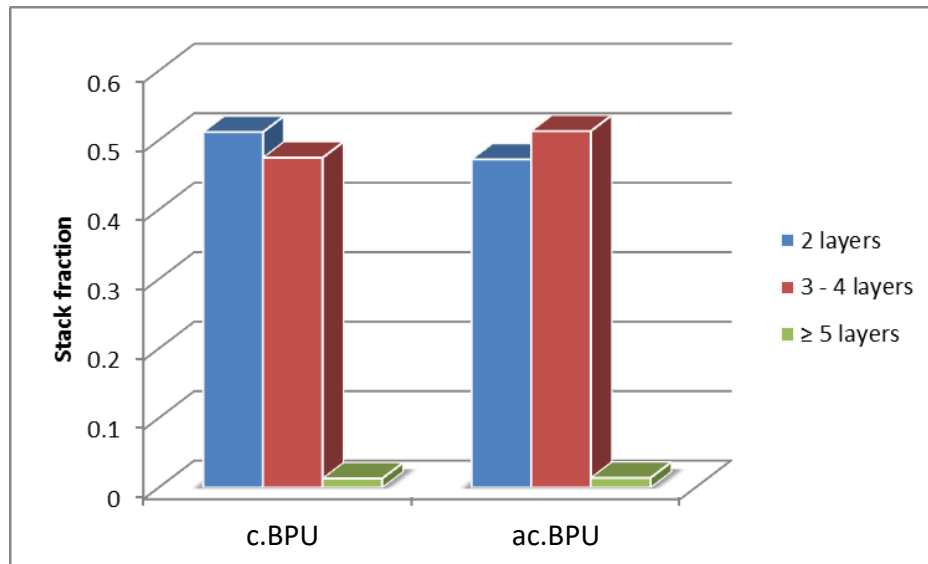


Figure 3.21 : Distribution du nombre de couches composant les empilements de feuillets de graphène parallèles pour les chars c.BPU et ac.BPU.

3.4.2 Structure carbonée à l'échelle globale

a) Analyses DRX

Bien que plusieurs zones à la surface de plusieurs particules de chaque échantillon aient été analysées par MET, l'information obtenue n'est que localement vérifiée. Une autre technique analytique a été utilisée pour étudier la structure de la matrice carbonée à l'échelle globale : la DRX. Les diffractogrammes des trois chars étudiés (c.BPU400, c.BPU et ac.BPU) présentent des allures similaires et caractéristiques des matériaux carbonés (Figure 3.22). Ils sont constitués de deux pics correspondant aux plans de graphite (002) et (100). Une asymétrie du pic (002) pour de grandes distances interatomiques traduit la présence de carbone aliphatique. Ces diffractogrammes montrent que l'élévation de la température de traitement entraîne :

- Une baisse de la concentration en carbone amorphe, traduite par une baisse du signal de la ligne de base.
- Une hausse du degré de condensation des cycles aromatiques, reflétée par le pic (100) qui devient de plus en plus étroit.
- Une diminution de la teneur en carbone aliphatique, révélée par la baisse de l'asymétrie sur la partie droite du pic (002).

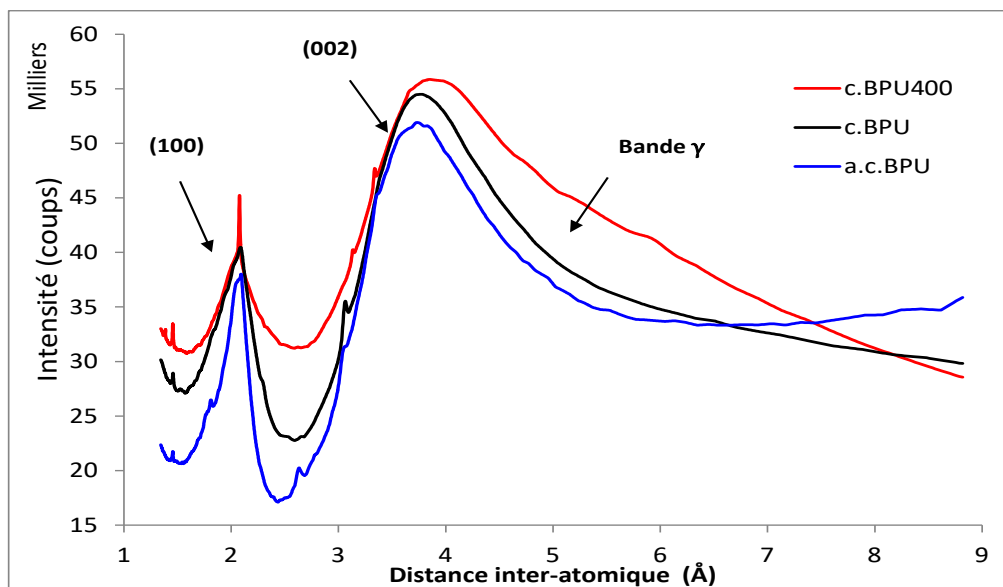


Figure 3.22 : Diffractogrammes des chars c.BPU400, c.BPU et ac.BPU.

Afin de caractériser la structure carbonée, un post-traitement présenté dans le Chapitre 2 est appliqué à ces diffractogrammes afin de calculer le facteur d'aromaticité (f_a) et la distance inter-réticulaire séparant les plans de graphène empilés (d_{002}). Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.9. Plus la température de production augmente, plus le char devient aromatique, ce qui est en accord avec l'évolution de la composition élémentaire des matériaux. La teneur en carbone aliphatique (caractérisée par la bande γ) diminue car ces structures faiblement liées aux cristallites de char sont éliminées sous forme de composés volatils durant le traitement thermique. Une augmentation de la température entraîne un resserrement du pic (002) qui se traduit également par une diminution de la distance inter-réticulaire d_{002} ou une taille de cristallites plus élevée. Cette évolution reflète la hausse de l'ordre de la structure carbonée et est en accord avec les données de la littérature [344].

Tableau 3.9 : Propriétés de la structure carbonée de c.BPU400, c.BPU et ac.BPU déterminées par DRX après déconvolution des bandes γ et 002.

Chars	f_a (%)	d_{002} (Å)
c.BPU400	78,7	3,85
c.BPU	87,7	3,79
ac.BPU	88,2	3,75

Les résultats obtenus à l'échelle globale par DRX coïncident avec les interprétations des analyses locales effectuées par MET et METHR. Cependant, les différences observées entre c.BPU et ac.BPU ne sont pas uniquement liées à l'écart de température de traitement. L'activation peut également jouer un rôle dans la modification de la structure carbonée. Ce dernier est étudié par spectroscopie Raman.

b) Spectroscopie Raman

La Figure 3.23 présente les spectres Raman normalisés de c.BPU400, c.BPU, c.BPU850, ox.c.BPU, c.BPU850 et ac.BPU et le Tableau 2.9 répertorie les différents ratios calculés à partir des déconvolutions. Les cinq spectres sont caractéristiques de matériaux carbonés turbostratiques puisque deux larges bandes (D et G) sont observées. Cependant, des différences peuvent être notées entre ces spectres. D'abord, le spectre de c.BPU400 se distingue par deux épaulements positionnés avant 1100 cm^{-1} et après 1700 cm^{-1} . Ensuite, les trois spectres c.BPU400, c.BPU et ox.c.BPU affichent une bande G ($\approx 1585\text{ cm}^{-1}$) de plus haute intensité que la bande D ($\approx 1350\text{ cm}^{-1}$), tandis que ac.BPU présente une tendance inverse. Le spectre du char c.BPU850 montre des bandes G et D d'intensité comparable. Enfin, lorsque la température de traitement augmente, la bande D se décale vers les plus faibles valeurs de déplacement Raman. Ces caractéristiques peuvent être considérées pour évaluer la distribution des différentes structures carbonées dans les cinq chars. Afin de consolider les interprétations, les différents ratios calculés à partir de la déconvolution des spectres Raman sont donnés dans le Tableau 3.10.

Le spectre c.BPU400 présente des bandes R ($800\text{-}960\text{ cm}^{-1}$), S_r (1060 cm^{-1}) et S_i (1230 cm^{-1}) de plus fortes intensités que pour les autres spectres. Ces bandes traduisent la présence de structures de type éther et benzène. Ces bandes peuvent être dues à la présence de composés volatils condensés à la surface à cette température (400 °C) [52]. La bande G₁ (1700 cm^{-1}), correspondant à la structure carbonyle, est aussi plus intense pour c.BPU400 car ces groupements sont thermiquement stables à 400 °C et sont désorbés sous forme de CO à des températures supérieures ($\approx 800\text{ °C}$) [89]. Ainsi, la hausse de la température de production réduit la présence de ce type de structures [345], ce qui est confirmé par la baisse du ratio des structures mineures $(I_{G_1}+I_{S_i}+I_{S_r}+I_r)/I_{\text{tot}}$ (Tableau 3.10). Seul le char c.BPU850 présente une évolution différente.

Les structures aliphatiques caractérisées par la bande S (1185 cm^{-1}) sont éliminées de la matrice carbonée lorsque la température de pyrolyse augmente de 400 à 850 °C , comme le démontre la baisse du ratio I_s/I_{tot} . Ces structures ne semblent pas consommées au cours de l'étape d'activation. Cela peut cependant s'expliquer par un équilibre entre les réactions de combustion du carbone amorphe et la décomposition de

quelques cycles aromatiques sous l'effet de la température d'activation [49,53]. L'étape d'oxygénation permet quant à elle de réduire drastiquement la quantité de ces structures aliphatiques suggérant qu'elles réagissent avec l'oxygène par gazéification ou combustion.

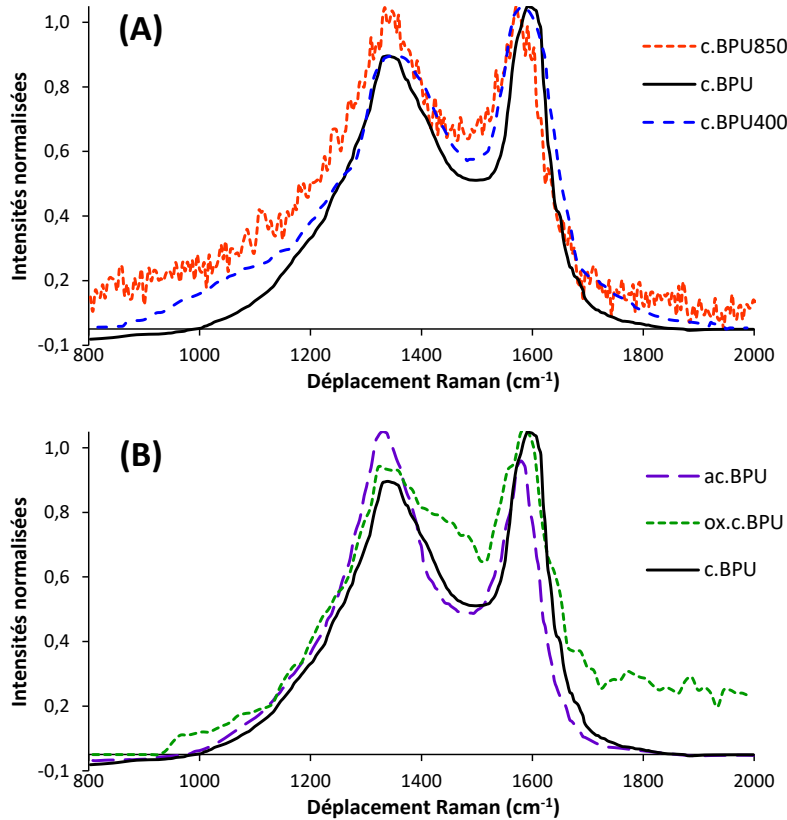


Figure 3.23 : Spectres Raman normalisés de (A) c.BPU400, c.BPU et c.BPU850 ; (B) c.BPU, ox.c.BPU et ac.BPU.

La hausse de la température de pyrolyse conduit à une plus grande quantité de structures graphène (I_G/I_{tot}). La quantité de structures de type graphène avec défauts dans le plan et les grands cycles aromatiques (I_D/I_{tot}) augmente avec la hausse de la température de pyrolyse de 400 à 700 °C puis se stabilise entre 700 et 850 °C. La quantité de grands cycles aromatiques augmente encore au cours de l'activation, ce qui indique que la formation de ces structures est favorisée par de hautes températures. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature [49]. De plus, la bande G se déplace de 1587 cm⁻¹ (c.BPU400) à 1599 cm⁻¹ (c.BPU) (Figure 3.23). Cette évolution s'explique par le développement de nano-cristallites graphitiques et de feuillets de graphène incurvés [51]. Au cours de l'activation, la quantité de carbone amorphe dû aux petits cycles aromatiques ($(I_{Gr}+I_{V1}+I_{Vr})/I_{tot}$) et la hauteur de la vallée sont significativement réduites. La partie amorphe de la structure est donc partiellement consommée au cours de cette étape.

Le spectre du char activé (ac.BPU) présente une bande D plus intense que la bande G. Cette bande D correspond aux défauts dans le plan des feuillets de graphène, incluant des lacunes, des insertions d'atomes d'oxygène, des franges de graphène incurvées (structure type fullerène) la présence de nano-cristallites et d'autres défauts dans le plan de graphène [51]. Le spectre Raman semble donc indiquer que l'activation a augmenté les défauts de structure des feuillets de graphène tout en conservant un court ordre. Parallèlement, le ratio $(I_G+I_D)/I_{tot}$ indique que l'ensemble des structures de type graphène (incluant les structures graphène (bande G) et les imperfections dans les feuillets de type graphène (bande D) représente 60,7 % de la structure carbonée. La quantité totale de structures de type graphène a même considérablement augmenté au cours de l'étape d'activation (hausse de 13 % par rapport à c.BPU850). Ces résultats confirment les analyses DRX, MET et METHR démontrant que la quantité de structure de type graphène augmente au cours de l'activation.

Tableau 3.10 : Ratios calculés à partir des spectres Raman déconvolués de c.BPU400, c.BPU, ox.c.BPU et ac.BPU.

Ratios (%)	c.BPU400	c.BPU	ox.c.BPU	c.BPU850	ac.BPU
I_G/I_{tot}	21,3	27,4	31,9	26,2	24,4
I_D/I_{tot}	20,1	22,2	21,8	23,5	36,3
$(I_{Gr}+I_{Vl}+I_{Vr})/I_{tot}$	34,2	30,2	28,7	25,1	23,3
I_S/I_{tot}	11,2	9,7	5,3	6,0	10,0
$(I_{Gl}+I_{Sl}+I_{Sr}+I_r)/I_{tot}$	13,2	10,5	12,2	19,2	6,0
$(I_G+I_D)/I_{tot}$	41,4	49,6	53,7	49,7	60,7
$I_D/(I_{Gr}+I_{Vl}+I_{Vr})$	58,8	81,0	76,2	93,7	156,0

Kudin et al. ont étudié les spectres Raman du graphène et d'oxydes de graphène et ont observé que l'intensité de la bande D était supérieure à celle de la bande G. Ce phénomène était dû à des imperfections dans l'empilement des feuilles de graphène dû à la présence d'atomes d'oxygène [346]. Dans notre étude, l'activation a pu oxygéner la surface carbonée de ac.BPU conduisant à une hausse des défauts dans les feuillets de graphène. En revanche, le procédé d'oxygénation n'augmente pas la quantité de défauts de la structure carbonée. Durant cette étape d'oxygénation, le carbone amorphe est consommé par réaction de gazéification/combustion et la proportion de structure graphène dans la matrice de ox.c.BPU augmente. Ces résultats confirment les interprétations faites à partir de la composition élémentaire et montrent que le carbone amorphe est consommé durant l'oxygénation. La quantité totale de structures ordonnées $((I_G+I_D)/I_{tot})$ est supérieure à celle du char initial (c.BPU) mais reste nettement inférieure à celle obtenue après activation.

Pour les chars hybrides « carbone-minéral », des particules de type bois ont été sélectionnées dans les échantillons c.BPU/BF/DA et ox.c.BPU/BF/DA. Les résultats de déconvolutions sont présentés dans le Tableau 3.11. Pour les chars à base de BF/DA, l'oxygénation et l'activation augmentent la teneur en structures graphène (I_G/I_{tot}) mais ne modifient que très peu la teneur en imperfections dans les feuillets de type graphène (I_D/I_{tot}).

Le spectre de c.BPU/BF/DA est comparable à celui de c.BPU, ce qui confirme que les particules sélectionnées sont bien des particules de bois. La présence d'espèces minérales n'affecte pas l'évolution de la structure carbonée des particules de bois au cours de la pyrolyse. Comme pour les chars à base de BPU, l'oxygénation de c.BPU/BF/DA permet de consommer les chaînes aliphatiques par réactions de combustion/gazéification et d'augmenter la teneur en structure graphène. Par contre et contrairement à c.BPU, l'oxygénation de c.BPU/BF/DA accroît également la teneur en imperfections dans les structures de types graphène (I_D/I_{tot}). Cela peut s'expliquer par l'insertion de nombreux atomes d'oxygène, comme l'indique la hausse de la teneur en oxygène mesurée par analyse élémentaire.

Tableau 3.11 : Ratios calculés à partir des spectres Raman déconvolués des chars hybrides « carbone-minéral ».

Ratios (%)	c.BF/DA	ox.c.BF/DA	ac.BF/DA	c.BPU/BF/DA	ox.c.BPU/BF/DA
I_G/I_{tot}	15,1	17,1	20,6	26,8	29,1
I_D/I_{tot}	32,0	28,9	31,7	24,1	27,7
$(I_{Gr}+I_{V1}+I_{Vr})/I_{tot}$	30,5	35,8	29,3	30,2	26,6
I_S/I_{tot}	5,6	10,3	8,9	10,2	7,6
$(I_{G1}+I_{S1}+I_{Sr}+I_r)/I_{tot}$	16,7	7,9	9,5	8,7	9,1
$(I_G+I_D)/I_{tot}$	47,1	46,0	52,3	50,9	56,8
$I_D/(I_{Gr}+I_{V1}+I_{Vr})$	104,7	80,7	108,1	79,8	104,1

Selon les résultats de DRX, MET/METHR et traitement d'image par morphologie mathématique, la hausse de la température de pyrolyse conduit à une structure carbonée turbostratique plus ordonnée (distance inter-réticulaire d_{002} plus petite, formation de feuillets de graphène). De plus, ces techniques ont montré que l'activation entraîne une réorganisation de la matrice carbonée avec l'apparition de structure graphène de type oignon, une plus grande tortuosité des feuillets de graphène et une plus grande fraction d'empilements de graphène à 3-4 couches. Les résultats de spectroscopie Raman mène à des conclusions similaires : de plus grandes fractions de structures de type graphène et une fraction plus basse de carbone amorphe sont obtenues lorsque la température de pyrolyse augmente. Les étapes d'oxygénation et

d'activation accroissent ces évolutions. L'oxygénation entraîne une forte diminution de la fraction de carbone amorphe dû aux chaînes aliphatiques (par réaction de combustion) ainsi qu'une hausse significative des structures graphène. La spectroscopie Raman a également démontré que l'activation diminue la quantité de structures de type graphène et accroît la formation de défauts dans le plan des feuillets de graphène pour le char activé ac.BPU. Ces défauts incluent des lacunes, des insertions d'atomes d'oxygène, des franges de graphène incurvées (structure type fullerène) et d'autres défauts dans le plan. Ces résultats sont en accord avec les observations de structure de type oignons sur les images METHR et le fait que les empilements de feuillets de graphène dans ac.BPU soient composés de deux à quatre couches. Cela indique que la matrice carbonée du char est principalement turbostratique et contient uniquement des structures graphitiques ordonnées à courtes distances.

3.5 Propriétés texturales

Les propriétés texturales sont une caractéristique essentielle pour l'efficacité des matériaux utilisés en traitement des gaz. En effet, la structure physique détermine la surface de contact entre les matériaux actifs et les polluants du gaz, ainsi que la diffusion de ces derniers à travers la porosité des solides. L'étude de ces propriétés texturales a été menée à différentes échelles afin d'obtenir une description complète. La macroporosité a été étudiée à l'aide d'images MEB et de micro-tomographie aux rayons X. La densité des chars a été étudiée par pycnométrie hélium et porosimétrie au mercure. Cette dernière a aussi été utilisée pour quantifier les macro- et mésoporosités des chars, alors que les méso- et microporosités ont été analysées par adsorption/désorption d'azote à 77 K. Cette partie présente les principaux résultats obtenus.

3.5.1 Topologie et macrostructure des chars

La topologie de surface des matériaux à base de BF/DA ainsi que leur macrostructure ont été décrites à l'aide des images MEB présentées sur la Figure 3.11. La Figure 3.24 présente des images MEB des matériaux à base de BPU. Tous les matériaux présentent des propriétés macrostructurales typiques du bois [341,342] avec plusieurs niveaux d'organisation. Ces particules consistent principalement en un assemblage régulier de fibres creuses, longues et parallèles appelées trachéides. Leur diamètre est d'environ 20 μm . Les trachéides communiquent entre elles par des trous circulaires d'un diamètre d'environ 5 à 10 μm (Figure 3.24 C et G). Périodiquement, un ensemble de fibres transversales croise les trachéides (Figure 3.24 B, F et J). Ce réseau sert à faire circuler la sève du bois. A plus fort grossissement, des différences dans la microstructure des matériaux apparaissent. Le char c.BPU400 dispose d'une surface

lisse sur laquelle des particules minérales sont déposées (Figure 3.24 C et D). Lorsque la température de traitement augmente, des rugosités apparaissent en surface (Figure 3.24 G, H et K). La surface de ac.BPU présente des nanoparticules minérales et des nanoporosités de dimensions inférieures à 100 nm sont présentes (Figure 3.24 L).

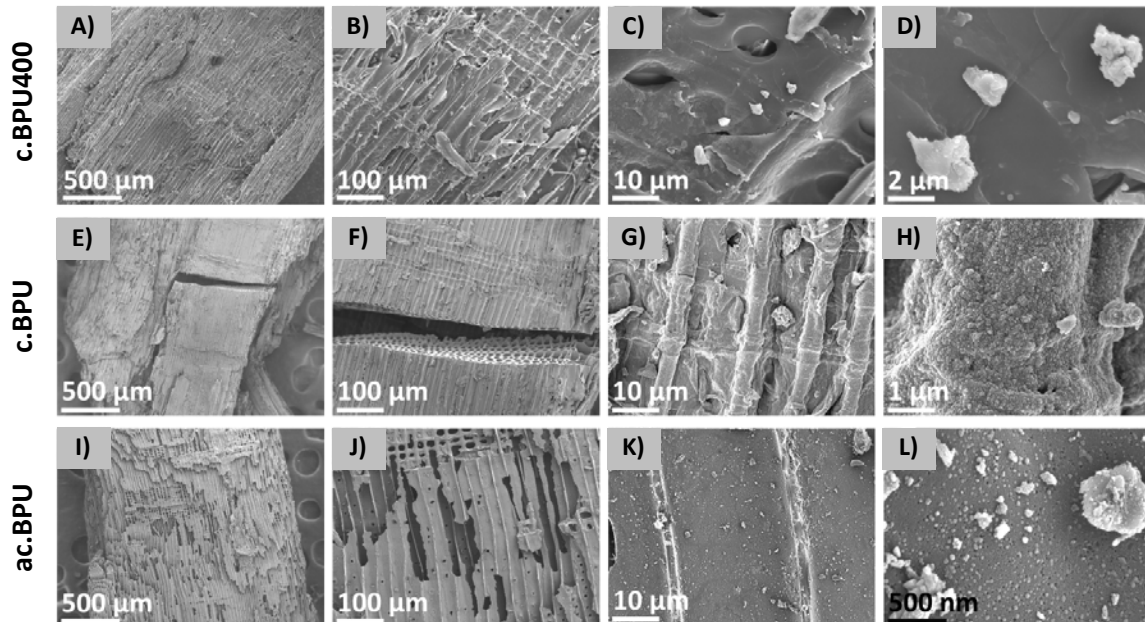


Figure 3.24 : Images MEB en mode électrons secondaires des matériaux à base de BPU.

Les chars à base de BPU étant particulièrement riches en macrostructures ordonnées, la micro-tomographie aux rayons X a été utilisée pour approfondir la compréhension de l'évolution de ces structures au cours de la pyrolyse. Les images reconstruites en 2D et 3D du bois initial BPU ainsi que des chars c.BPU400 et c.BPU sont montrées sur la Figure 3.25. Sur les reconstructions des volumes 3D, la phase solide est représentée en gris et les pores en couleurs. Les cellules interconnectées sont représentées par le même code couleur. Les données extraites de ces acquisitions sont quant à elles présentées dans le Tableau 3.12 et doivent être interprétées avec précaution car une seule particule de chaque échantillon a été analysée. Bien qu'une comparaison détaillée des matériaux nécessite l'analyse de plusieurs particules, les résultats montrent l'évolution de distribution de la taille des pores (Figure 3.26).

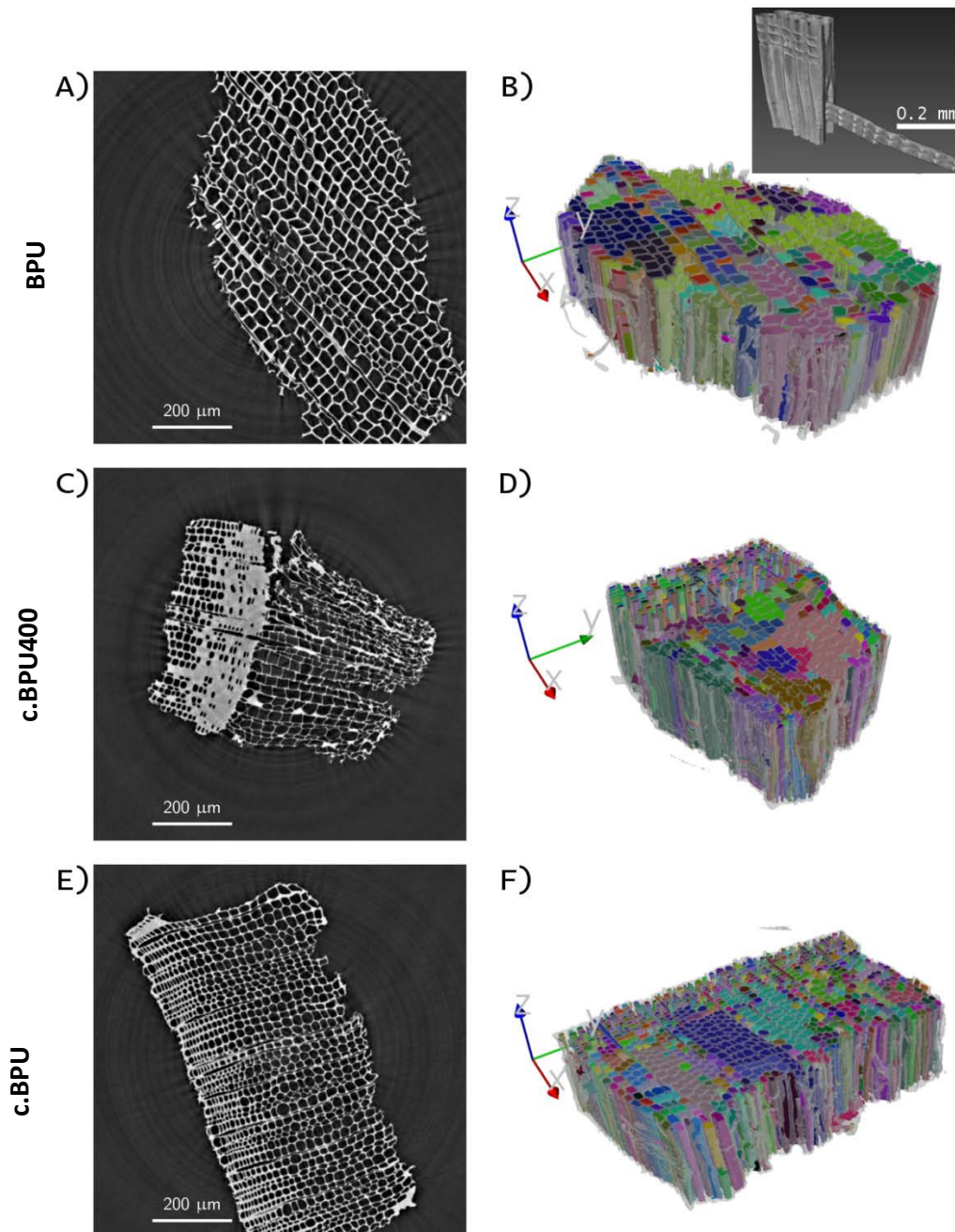


Figure 3.25 : Sections transversales 2D XY et volumes 3D reconstruits à partir des scans de micro-tomographie aux rayons X. La phase solide est représentée en gris et les pores en couleurs. Les pores interconnectés sont de couleur identique.

Les chars présentent des zones de fortes densités dues à des parois plus épaisses pour c.BPU400 (Figure 3.25-C) ou à une réduction du diamètre des trachéides pour c.BPU (Figure 3.25-E). Comme expliqué plus haut, les « pores » observés sont en fait les cellules trachéides du bois. Pour les trois échantillons, une grande majorité des cellules trachéides communiquent entre elles sur toute la longueur de la particule (plusieurs centaines de μm). Cette information indique que la diffusion des polluants gazeux au sein des chars devrait être relativement aisée. Un exemple d'interconnectivité

est présenté en insert (Figure 3.25-B). Cette image montre que l'interconnectivité entre les cellules trachéides est également assurée par des cellules transverses.

Tableau 3.12 : Données extraites de l'analyse par micro-tomographie aux rayons X.

Propriétés		BPU	c.BPU400	c.BPU
Fraction de volume solide		0.42	0.50	0.49
Ratio surface sur volume (μm^{-1})		0.53	0.47	0.56
Diamètre	Moyen	36	29	28
Feret	Median	25	19	21
X(μm)	Déviation standard	57	27	26
Diamètre	Moyen	19	15	21
Feret	Median	10	11	10
Y(μm)	Déviation standard	34	18	21

Après la pyrolyse, la fraction de volume solide augmente de 0,42 pour BPU à 0,50 pour c.BP400 et 0,49 pour c.BPU (Tableau 3.12). Cette densification s'explique par l'élimination des composés volatils ainsi que par la modification de la structure carbonée au cours de la pyrolyse. Le ratio surface sur volume ne varie que très peu entre les différents chars étudiés. Les trois matériaux possèdent de larges distributions de la taille des pores. Cette distribution s'explique par la présence de cellules transverses et longitudinales ainsi que par les irrégularités des dimensions des cellules trachéides. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec le diamètre des trachéides observé par MEB, bien que cette dernière ne soit pas assez précise pour montrer l'amincissement des parois et les interconnexions. La Figure 3.26 donne un exemple de distribution de la taille des pores selon X et Y pour le char c.BPU. Les pores d'environ 50 μm de diamètre de Feret développent la majorité de la porosité et correspondent aux pores longitudinaux. Les pores transverses présentent des diamètres de Feret supérieurs et sont moins fréquemment observés.

Ainsi, les analyses par micro-tomographie et MEB montrent que les chars à base de BPU forment des réseaux de pores transverses et longitudinaux interconnectés. *Bird et al.* ont étudié l'évolution de la structure de char de bois de pin pyrolysé entre 300 et 600 °C par micro-tomographie aux rayons X [347]. Comme dans notre étude, ils ont observé que la macrostructure du matériau initial est principalement conservée durant la pyrolyse. Contrairement à nos observations, *Bird et al.* ont rapporté une hausse drastique de la porosité après pyrolyse. Cette différence trouve son explication dans le fait que les pyrolyses de leur étude aient été conduites dans un milieu légèrement oxydant (2 % d'oxygène). De plus, la structure du BPU utilisé dans notre étude diffère de celle des bois naturels car le BPU a été compacté au cours du procédé de fabrication.

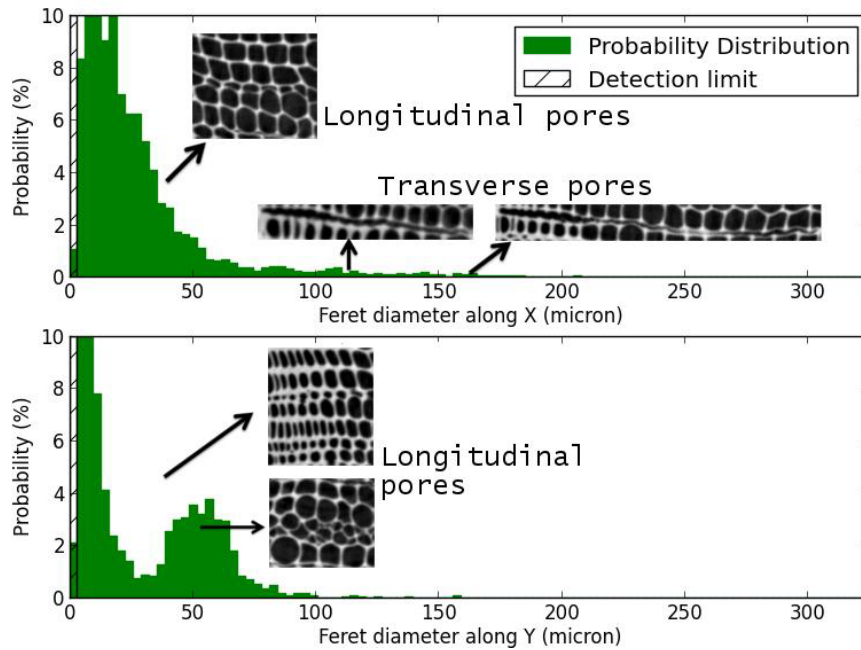


Figure 3.26 : Histogramme des diamètres de Feret dans les directions X et Y illustrant la distribution de la taille des pores de c.BPU.

3.5.2 Mesures de porosité

Afin de caractériser la porosité des échantillons, la pycnométrie à hélium, la porosimétrie au mercure et l'adsorption d'azote à 77 K ont été utilisées. La pycnométrie hélium permet de mesurer la densité vraie des chars. La porosimétrie au mercure est utilisée pour caractériser la structure poreuse pour des diamètres de pores (d_{pores}) compris entre 8 nm et 600 μm . Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), trois classes de pores se distinguent :

- micropores : $d_{\text{pores}} < 2 \text{ nm}$
- mésopores : $2 < d_{\text{pores}} < 50 \text{ nm}$
- macropores : $d_{\text{pores}} > 50 \text{ nm}$

La porosimétrie au mercure permet donc de caractériser la macroporosité ainsi qu'une partie de la mésoporosité. En revanche, les micropores et les mésopores inférieurs à 8 nm ne sont pas analysés par cette technique. C'est pourquoi, l'adsorption d'azote à 77 K est utilisée pour observer la microporosité et la mésoporosité des chars.

a) Mesure des densités

Les densités vraies des chars (ρ_{vraie}) sont déterminées par pycnométrie à hélium et calculées selon l'Eq.(2.27) alors que les densités réelles ($\rho_{\text{réelle}}$) et apparentes (ρ_{app}) sont tirées des résultats de porosimétrie à mercure et sont calculées selon les Eq.(2.25) et Eq.(2.26).

Les résultats listés dans le Tableau 3.13 montrent que la densité vraie des chars à base de BF/DA est nettement supérieure à celle des chars à base de BPU, et que les chars hybrides BPU/BF/DA présentent des valeurs intermédiaires. Ces données indiquent également que l'oxygénation n'influe que très peu sur la densité des chars, à l'inverse de l'activation qui provoque une hausse significative de la densité. Cette modification n'est pas uniquement due à l'étape d'activation. En effet, l'analyse de c.BPU850 montre que la hausse de la température de pyrolyse de 700 à 850 °C contribue significativement à l'élévation de la densité du matériau. Cette densification s'explique par la rupture des liaisons chimiques les plus faibles sous l'effet de la température, ce qui augmente la concentration en éléments denses (carbone et espèces minérales). Ces résultats sont en accord avec les analyses réalisées par microtomographie aux rayons X (Tableau 3.12).

Tableau 3.13 : Valeurs des densités déterminées par pycnométrie à hélium et porosimétrie au mercure.

Chars	ρ_{vraie} (g/cm ³)	$\rho_{apparente}$ (g/cm ³)	$\rho_{réelle}$ (g/cm ³)
BPU	1,67 ± 0,06	0,47 ± 0,03	1,36 ± 0,05
c.BPU	1,67 ± 0,06	0,43 ± 0,26	1,24 ± 0,23
c.BPU850	2,07 ± 0,09	<i>nd</i>	<i>nd</i>
ox.c.BPU	1,68 ± 0,01	<i>nd</i>	<i>nd</i>
ac.BPU	2,16 ± 0,01	0,28 ± 0,04	1,11 ± 0,11
c.BF/DA	2,11 ± 0,02	0,61 ± 0,15	1,60 ± 0,13
ox.c.BF/DA	2,13 ± 0,00	<i>nd</i>	<i>nd</i>
ac.BF/DA	2,55 ± 0,01	0,71 ± 0,04	1,76 ± 0,06
c.BPU/BF/DA	1,76 ± 0,03	0,34 ± 0,00	1,34 ± 0,00
ox.c.BPU/BF/DA	1,84 ± 0,00	<i>nd</i>	<i>nd</i>

nd : non déterminé

La densité réelle ne diffère de la densité vraie mesurée par pycnométrie hélium que par l'incapacité du mercure à pénétrer au sein des pores inférieurs à 8 nm. La densité apparente mesure quant à elle le volume occupé par l'échantillon sans soustraction du volume poreux. Les densités mesurées par porosimétrie au mercure sont présentées dans le Tableau 3.13. Les fluctuations des densités apparentes s'expliquent par la variation de la granulométrie des chars en fonction des échantillons analysés. La masse volumique réelle de c.BF/DA augmente au cours de l'activation ce qui corrobore les analyses réalisées par pycnométrie hélium. A l'inverse, $\rho_{réelle}$ diminue durant l'activation de c.BPU tandis que ρ_{vraie} augmente nettement. De plus, les valeurs diffèrent fortement entre $\rho_{réelle}$ et ρ_{vraie} . Ces résultats suggèrent la présence de micropores dans les chars activés non pris en compte par la porosimétrie au mercure, principalement au sein de ac.BPU.

Grâce aux densités vraies déterminées par pycnométrie hélium et aux densités apparentes mesurées par porosimétrie au mercure, la porosité des chars peut être calculée selon l'Eq.(2.28). Les résultats (Figure 3.27) montrent que l'activation développe significativement la porosité du char à base de BPU (de 74 à 87 %) alors que la porosité du char à base de BF/DA n'est pas modifiée par l'activation. Afin d'approfondir la caractérisation de la porosité des chars, la distribution de la taille des pores a été étudiée par porosimétrie au mercure.

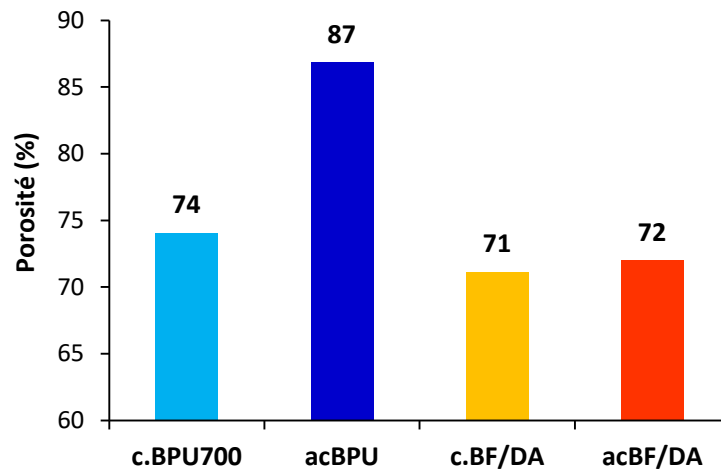


Figure 3.27 : Porosité des chars calculée à partir des densités apparentes et vraies.

▪ Distribution de la taille des pores

L'analyse de la distribution de la taille des pores par porosimétrie au mercure montre que chaque matériau est composé de trois niveaux de porosité (Figure 3.28). Ces trois niveaux de porosité sont attribués aux pores intra-particulaires (ϕ_1), à la rugosité de surface (ϕ_2) et aux pores inter-particulaires (ϕ_3). On appelle particule chaque « grain » indépendant de char. La granulométrie des particules est comprise entre 0,5 et 1,6 mm. Chaque niveau de porosité est décrit par une fonction gaussienne dont le diamètre modal (ϕ^{mod}) est donné dans le Tableau 3.14. Les volumes poreux développés par chaque niveau de porosité (V_{ϕ_1} , V_{ϕ_2} et V_{ϕ_3}) ainsi que le volume « mésoporeux » figurent également dans le Tableau 3.14. Le volume appelé « mésoporeux » correspond au volume des pores de taille comprise entre 8 et 50 nm et ne correspond qu'à une partie de la mésoporosité telle que définie selon l'IUPAC (de 2 à 50 nm).

La porosité intra-particulaire de BPU est constituée d'une classe mésoporeuse dont le diamètre modal est de 30 nm. La rugosité de surface (ϕ_2) forme une distribution large centrée sur 2,3 μm , ce qui est en accord avec les analyses réalisées en micro-tomographie Tableau 3.12. Après la pyrolyse de BPU à 400 °C, le diamètre modal et le volume de la porosité intra-particulaire augmentent (Tableau 3.14) ce qui s'explique par la déstructuration de la particule solide due à la libération des composés

volatils au cours de la pyrolyse. Cette évolution mène à la réduction du volume mésoporeux et de la rugosité de surface. Cette dernière confirme les observations MEB montrant que c.BPU400 dispose d'une surface lisse (Figure 3.24 A-C). Lorsque la température de pyrolyse augmente de 400 °C à 700 °C, le diamètre modal des trois niveaux de porosité diminue. Ces évolutions résultent de la hausse de l'ordre de la structure carbonée avec l'élévation de la température de pyrolyse [108] et corroborent les analyses de micro-tomographie. La hausse de la température de pyrolyse resserre la distribution poreuse de la rugosité de surface (Figure 3.28-A) sans augmenter le volume poreux. Par ailleurs, l'activation à la vapeur d'eau entraîne un accroissement significatif de la taille des pores ainsi qu'une hausse du volume poreux de la porosité intra-particulaire et de la rugosité de surface. Ces résultats indiquent que l'activation augmente la taille des pores préexistants tout en créant de nouveaux pores, ce qui est en accord avec les données de la littérature [187]. L'activation a été réalisée sur des particules de chars dont la taille (>1,6 mm) est supérieure à celle des chars de pyrolyse (0,5-1,6 mm). Ce n'est qu'après activation que la granulométrie des chars activés a été ramenée dans la gamme 0,5-1,6 mm. La hausse du diamètre modal de la porosité inter-particulaire des chars activés peut en partie s'expliquer par des granulométries sensiblement différentes.

Tableau 3.14 : Propriétés texturales déterminées à partir des résultats de porosimétrie au mercure. (Avec : V_{ϕ_x} : volume poreux de classe de pores x ; ϕ_x^{mod} : diamètre de pore modal de la classe de pores x).

Chars	$V_{mésoporo\ Hg}$ (cm^3/g)	V_{ϕ_1} (cm^3/g)	V_{ϕ_2} (cm^3/g)	V_{ϕ_3} (cm^3/g)	ϕ_1^{mod} (nm)	ϕ_2^{mod} (nm)	ϕ_3^{mod} (nm)
BPU	0,019 ± 0,019	0,049	0,634	0,515	30	2300	25000
c.BPU400	0,012 ± 0,007	0,138	0,520	0,763	130	1700	14000
c.BPU	0,029 ± 0,006	0,071	0,508	1,343	60	1450	10500
ac.BPU	0,030 ± 0,013	0,098	1,273	1,366	90	2000	14000
c.BF/DA	0,008 ± 0,003	0,065	0,137	0,127	140	2200	15000
ac.BF/DA	0,053 ± 0,010	0,047	0,436	0,263	11	3500	95000

La structure poreuse des chars à base de BF/DA est très différente de celle des chars à base de BPU. Le char c.BF/DA possède un volume poreux intra-particulaire comparable à c.BPU bien que son diamètre modal soit nettement supérieur. Les volumes poreux V_{ϕ_2} et V_{ϕ_3} de c.BF/DA sont très faibles. Comme pour c.BPU, l'activation de c.BF/DA entraîne une hausse du diamètre modal de la rugosité de surface (de 2200 à 3500 nm). Les résultats montrent également que le volume mésoporeux du char ac.BF/DA augmente drastiquement et est nettement plus important que pour tous les autres chars (0,053 cm^3/g). La distribution de la taille des pores montre que cette mésoporosité intra-particulaire s'est principalement développée à

travers les pores de petites tailles (diamètre modal de 11 nm). Cette distribution poreuse semble également constituée par des pores inférieurs à 8 nm ne pouvant pas être analysés par porosimétrie au mercure (Figure 3.28-B). C'est pourquoi, des analyses d'adsorption/désorption d'azote à 77 K sont réalisées pour caractériser les pores de dimensions inférieures.

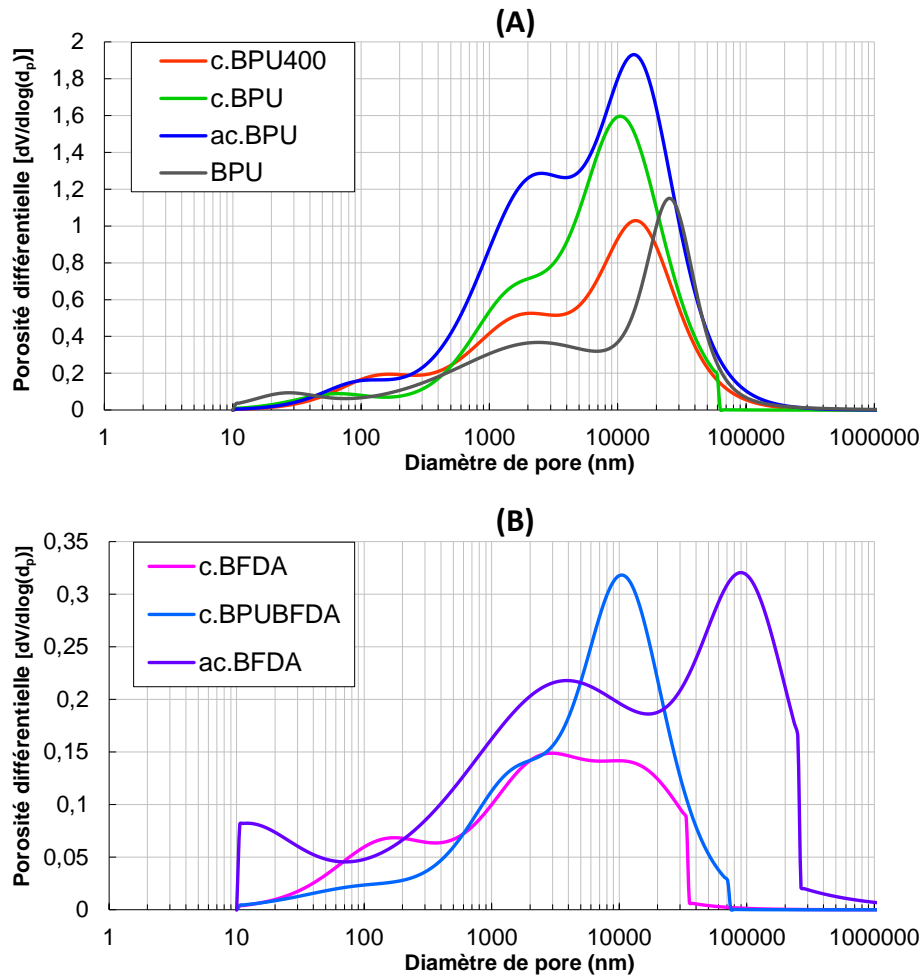


Figure 3.28 : Distribution de la taille des pores mesurée par porosimétrie au mercure pour (A) matériaux à base de BPU et (B) chars à base de BF/DA.

b) Adsorption/Désorption d'azote à 77 K

Les résultats obtenus à partir des analyses d'adsorption/désorption d'azote sont résumés dans le Tableau 3.15. Les valeurs moyennes d'au moins trois analyses sont données avec l'écart-type correspondant. Pour les chars analysés moins de trois fois, seule la valeur moyenne est donnée.

▪ Chars à base de BPU

Cette technique volumétrique n'est pas toujours adaptée aux chars de faible surface spécifique, en particulier lorsque la quantité adsorbée par l'échantillon est inférieure à la quantité d'azote introduite dans le volume mort [70]. Aucune isotherme

d'adsorption exploitable n'a pu être obtenue pour c.BPU400 et pour le char c.BPU. La surface spécifique a alors été déterminée entre $0 < p/p_0 < 0,3$, mais les valeurs pour c.BPU sont hétérogènes (comprise entre 9 et 102 m²/g). L'étape d'activation développe significativement la surface spécifique et la microporosité de ac.BPU (625 m²/g) ce qui est en accord avec les données de la littérature [70,348]. Selon la classification de Brunauer, ce char présente une isotherme d'adsorption de type I, caractéristique des matériaux microporeux (Figure 3.29-A). En effet, le volume microporeux de ac.BPU est nettement supérieur à tous les autres chars de l'étude (Tableau 3.15). L'hystérésis observée entre l'isotherme d'adsorption et celle de désorption est de type H4 selon la classification de l'IUPAC [82], ce qui traduit la présence de mésopores [349]. Le char oxygéné ox.c.BPU dispose quant à lui d'une surface spécifique du même ordre de grandeur que celle de c.BPU (78,8 m²/g). Le volume microporeux est environ cent fois inférieur à celui de ac.BPU alors que le volume mésoporeux est deux fois plus petit que pour le char activé. Les résultats de porosimétrie mercure et d'adsorption d'azote indiquent clairement que l'étape d'activation permet de développer significativement la microporosité du char à base de BPU alors que sa mésoporosité n'augmente que légèrement. L'isotherme d'adsorption de ox.c.BPU est présentée en Annexe 3.2.

Tableau 3.15 : Propriétés texturales mesurées par adsorption/désorption d'azote à 77 K. (Avec $V_{\text{micro t-plot}}$: volume microporeux calculé par la méthode t ; $V_{\text{micro HK}}$: volume microporeux calculé par la méthode HK ; $V_{\text{mésos BJH}}$: volume mésoporeux calculé par la méthode BJH).

Chars	$S_{\text{sp BET}}$ (m ² /g)	$V_{\text{micro t-plot}}$ (cm ³ /g)	$V_{\text{micro HK}}$ (cm ³ /g)	$V_{\text{mésos BJH dés}}$ (cm ³ /g)
c.BPU	50,6 ± 47,3	-	-	-
ac.BPU	625,4 ± 48,4	0,217 ± 0,005	0,271 ± 0,003	0,047 ± 0,014
ox.c.BPU	78,8	0,020	0,032	0,0205
c.BF/DA	9,7 ± 2,3	0,004 ± 0,005	0,008 ± 0,001	0,016 ± 0,001
ac.BF/DA	220,5 ± 16,8	0,053 ± 0,009	0,100 ± 0,006	0,099 ± 0,009
ox.c.BF/DA	9,0	0,000	0,004	0,026

▪ Chars à base de BF/DA

Le char c.BF/DA possède une surface spécifique très faible (9,7 m²/g) que l'étape d'oxygénation ne permet pas de développer. Seul le volume mésoporeux augmente au cours de l'oxygénation de c.BF/DA (+ 60 %) et ces deux matériaux possèdent de très faibles volumes microporeux. Comme pour c.BPU, l'activation développe fortement la surface spécifique (de 9,7 à 220,5 m²/g) et accroît les volumes microporeux et mésoporeux. Selon la classification de Brunauer, ce char présente une isotherme d'adsorption de type II (Figure 3.29-B), caractéristique d'un matériau à structure dispersée. L'hystérésis entre les isothermes d'adsorption et de désorption reflète la

présence d'un fort volume mésoporeux, ce qui est confirmé par les calculs réalisés à l'aide du modèle BJH (Tableau 3.15). En effet, ac.BF/DA est le char comportant le plus grand volume mésoporeux, ce qui correspond aux résultats de porosimétrie au mercure. Les isothermes d'adsorption des chars c.BF/DA et ox.c.BF/DA sont présentées en Annexe 3.2.

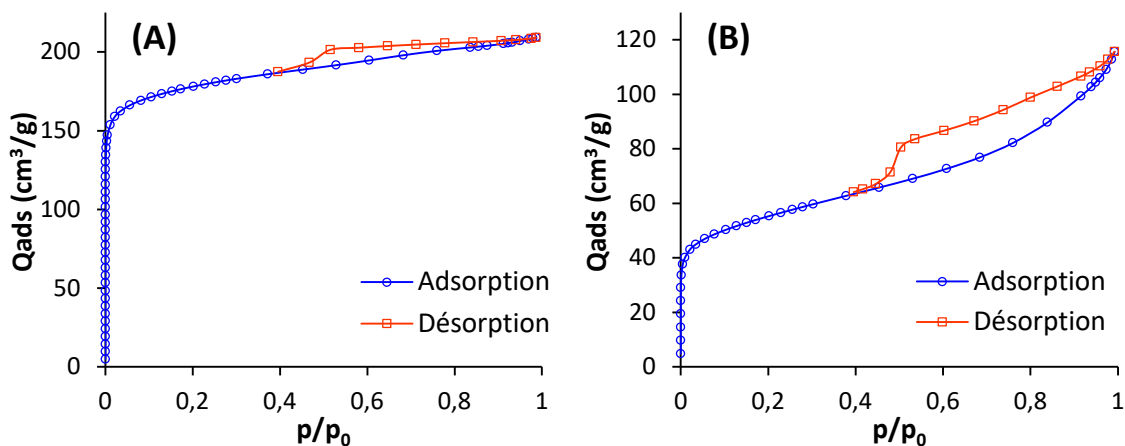


Figure 3.29 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K de ac.BPU (A), et ac.BF/DA (B).

Le Tableau 3.16 présente le diamètre modal des micropores (modèle HK) et des mésopores (modèle BJH) calculés à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K des deux chars activés. Ces résultats montrent que la mésoporosité des chars activés est centrée sur des diamètres de pores indétectables par porosimétrie au mercure (<8 nm), ce qui explique l'écart entre les volumes mésoporeux déterminés par porosimétrie au mercure et ceux calculés par adsorption d'azote. Il est intéressant de noter que ac.BPU développe des mésopores de diamètre inférieur à ac.BF/DA. Le modèle HK montre que la forte microporosité de ac.BPU est étroitement centrée autour du diamètre de pore modal, à savoir 0,494 nm.

Tableau 3.16 : Diamètres de pore modaux déterminés par adsorption d'azote à 77 K. Le modèle HK donne le diamètre modal des micropores, le modèle BJH donne le diamètre modal des mésopores.

Chars	d_p modal - HK (nm)	d_p modal - BJH (nm)
ac.BPU	$0,494 \pm 0,006$	$4,415 \pm 0,746$
ac.BF/DA	$0,570 \pm 0,011$	$7,273 \pm 0,617$

3.6 Groupes oxygénés

Les groupes oxygénés ont été étudiés par Désorption Programmée en Température couplée à une micro-chromatographie en phase gazeuse (DPT- μ GC) permettant

d'analyser les gaz en sortie. La quantité totale de groupes oxygénés ainsi que leur composition sont données sur la Figure 3.30.

3.6.1 Chars à base de BPU

Le char c.BPU contient une quantité non négligeable de groupes fonctionnels oxygénés (0,28 mmol/g) majoritairement composés d'acides très faibles tels que les peroxydes, les lactones, les hydroxyles et le phénol (52 %). Les groupes basiques (quinones, pyrones) ou neutres (éther) représentent quant à eux 40 % des fonctions oxygénées. L'étape d'oxygénation a permis d'augmenter de 36 % la quantité de groupes oxygénés (de 0,28 à 0,38 mmol/g pour ox.c.BPU). En termes de sélectivité, l'oxygénation accroît la concentration de certains groupes acides très faibles (anhydrides, hydroxyles et peroxyde) alors que la teneur en groupes basiques diminue de 19 à 12 %. Après l'activation de c.BPU à la vapeur d'eau, la quantité de groupes oxygénés diminue de 43 % (0,16 mmol/g). Les acides très faibles sont volatilisés ou consommés au cours de l'activation à l'exception des lactones dont la teneur augmente de 12 à 25 %. La modification la plus significative concerne la hausse de la teneur en espèces basiques (quinones et pyrones). Cette hausse s'explique par la plus grande stabilité thermique de ces fonctions qui ne sont pas éliminées sous l'effet de la température de traitement (850 °C), mais également par l'oxygénation de la surface au cours de l'activation. Ces résultats sont cohérents avec les analyses de pH_{pzc} montrant une forte alcalinisation de ac.BPU (de 7,3 à 9,0). Il est intéressant de noter que la teneur en acide carboxylique ne varie pas durant les procédés de modification appliqués.

3.6.3 Chars à base de BF/DA

Le char c.BF/DA possède une quantité très importante de groupes oxygénés (2,20 mmol/g). Les fonctions basiques constituent 49 % des groupes oxygénés. Après oxygénation, la quantité de groupes oxygénés diminue significativement (- 80 %) alors que la composition ne varie que très peu. Au cours de l'activation, la teneur en groupes basiques et neutres (pyrones, quinone, éther) augmente et atteint 88 % des groupes oxygénés totaux. Contrairement au char ac.BPU, les phénols ne sont pas éliminés au cours de l'activation et la quantité totale de groupes oxygénés ne diminue pas de manière importante. De manière générale, les chars à base de BF/DA comportent plus de fonctions basiques que les chars à base de BPU. Ces groupes basiques peuvent contribuer (avec les forts taux de cendres) au caractère alcalin de ces matériaux.

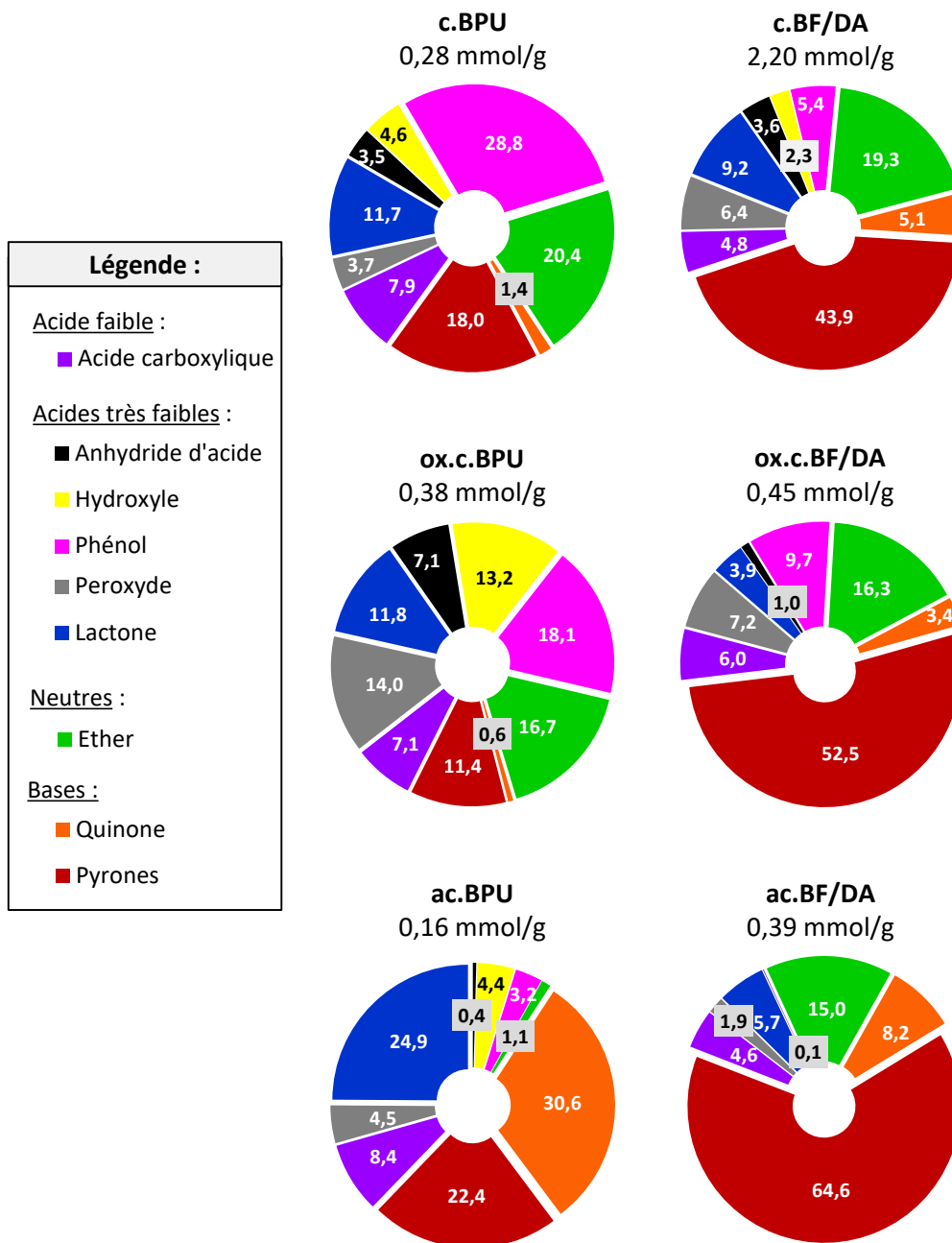


Figure 3.30 : Quantité totale et composition des groupes oxygénés déterminées par Désorption Programmée en Température couplée à une analyse de gaz par μ -GC.

Comme expliqué dans le chapitre 1, la forte présence de groupes fonctionnels basiques dans les chars à base de BF/DA ainsi que dans le char activé ac.BPU est susceptible de favoriser la capacité d'épuration d' H_2S de ces matériaux. Ces groupes sont également connus pour catalyser les réactions de déshydrogénation oxydative de l'éthylbenzène.

Conclusion

Dans cette étude, les chars ont été produits à partir de déchets générés à bord de navires de croisière - à savoir du Bois de Palettes Usagées (BPU), des Déchets Alimentaires (DA et des Boues de coagulation-Floculation (BF) - et ayant des compositions chimiques très différentes. Le BPU est plus riche en carbone et en oxygène que les autres entrants tandis que son taux de cendres (ou quantité d'espèces minérales) est nettement plus faible (0,7 %m contre 11,9 et 17,5 %m pour DA et BF). Les chars produits à partir de ces biomasses et déchets peuvent être séparés en deux familles : les chars à base de BPU sont des matériaux riches en carbone tandis que les chars à base du mélange équimassique BF/DA sont des matériaux hybrides « carbone-minéral » caractérisés par des teneurs en cendres importantes.

Au cours de la pyrolyse, les liaisons chimiques les plus faibles sont rompues sous l'effet de la température entraînant l'élimination des hétéroatomes (O, H, N) sous forme de matières volatiles. Les faibles vitesses de chauffe employées permettent de concentrer les espèces minérales au sein de la matrice du char. De plus, des interactions entre différentes espèces minérales favorisent la rétention des composés les plus volatils (type Cl). Ainsi, à mesure que la température de pyrolyse augmente, le char s'enrichit en carbone et en espèces inorganiques. Les cendres de chars sont principalement constituées de métaux alcalins et alcalino-terreux (Ca, K, Mg), de phosphore et de métaux de transition (Fe, Ni, Cu, Zn, Co...). Les chars produits à partir du mélange BF/DA contiennent de fortes teneurs en Cl (issu de DA) et d'Al (issu de BF). Ce dernier provient de l'utilisation de sels d'aluminium comme agent coagulant dans le procédé de traitement des eaux dont sont issues BF. La composition minérale des chars n'est que très peu modifiée avec la hausse de la température. En revanche, la structure carbonée devient plus ordonnée (graphitisation partielle), la mésoporosité se développe et les nanoparticules minérales cristallisées sont éliminées des chars à base de BPU.

Les deux procédés de modification présentent des rendements en chars relativement élevés (>68 %m) ce qui rend leur transposition à l'échelle industrielle envisageable. L'oxygénation réalisée à 280 °C entraîne une baisse de la concentration en carbone des chars tandis que la teneur en oxygène et le taux de cendres augmentent. Parallèlement, les analyses Raman ont montré que la teneur en carbone amorphe diminue significativement alors que la fraction de structures carbonées ordonnées à très court ordre augmente. Ces résultats indiquent que des réactions de combustion/gazéification ont eu lieu, consommant le carbone amorphe et augmentant le taux de cendres. La composition minérale et la porosité ne sont que peu impactées par cette étape. L'oxygénation a permis d'augmenter la quantité de groupes oxygénés à la

surface de ox.c.BPU. En revanche, cette modification a significativement réduit la teneur en groupes oxygénés à la surface de ox.c.BF/DA.

L'activation à la vapeur d'eau à 850 °C a significativement augmenté la surface spécifique des deux matériaux (ac.BPU et ac.BF/DA). La complémentarité des techniques utilisées a permis une caractérisation complète de la porosité des chars. Les images MEB et la micro-tomographie aux rayons X ont mis en lumière la grande interconnectivité des pores dans la structure des chars à base de BPU. Les macro- et mésoporosités des chars ont été étudiées par porosimétrie au mercure tandis que l'adsorption d'azote à 77 K a été utilisée pour décrire la micro- et mésoporosité. Durant l'activation, le diamètre des pores préexistants (macro et mésopores) augmente et de nombreux micropores sont créés. Le char activé ac.BPU est un matériau microporeux développant une surface spécifique élevée (625 m²/g). Le char activé ac.BF/DA se caractérise quant à lui par un volume mésoporeux important et une surface spécifique de 220 m²/g. L'activation a également profondément modifié les propriétés chimiques des chars.

Pour ac.BPU, le pH_{pzc} a augmenté drastiquement au cours de l'activation (de 7,3 à 9,0). Cette alcalinisation peut s'expliquer par la volatilisation des atomes d'hydrogène présents dans la matrice carbonée ainsi que par la chimisorption d'atomes d'oxygène formant des groupes fonctionnels basiques à la surface du char. Les analyses par désorption programmée en température ont montré que la proportion de groupes oxygénés basiques augmente significativement au cours de l'activation. Ces explications sont renforcées par la hausse de la fraction de structures de type graphène contenant des imperfections dans le plan, comme observé sur les spectres Raman. **L'approche multi-échelle mise en œuvre pour caractériser la structure carbonée des chars à l'aide de techniques analytiques et d'imagerie a permis d'obtenir une bonne description de la macro-, micro- et nanostructure des chars. La combinaison des analyses MET/METHR, DRX, Raman et les traitements d'images par morphologie mathématiques ont démontré que l'ordre de la structure carbonée augmente avec la hausse de la température de production.**

L'activation de ac.BF/DA a provoqué une hausse significative du taux de cendres (de 47 à 59 %m) sans que la composition des cendres n'évolue. Malgré cette hausse de la concentration en cendres, le pH du matériau n'est que sensiblement modifié (9,8 contre 9,6 pour c.BF/DA). La distribution des espèces minérales à la surface n'a pas évolué significativement durant cette activation. Une grande variété de particules d'oxydes a été détecté en surface des chars à base de BF/DA. Les principales sont les particules d'oxyde de Ca, P et Al (leur taille allant de 0,5 à 10 µm). La DRX, l'IRTF et les cartographies MEB ont mis en lumière la présence d'une phase minérale cristalline à la surface des chars à base de BF/DA : l'hydroxyapatite Ca₅(PO₄)₃(OH). La

spectroscopie Raman a démontré que ces particules ne sont pas uniquement déposées en surface mais incluses au cœur de la matrice carbonée. L'approche multi-échelle a permis d'améliorer la compréhension de la structure minérale dans des matrices aussi complexes que les chars. Les techniques analytiques mises en œuvre ont délivré des informations détaillées concernant la distribution de ces espèces minérales (MEB, MET), leur spéciation (Fluorescence X), leur cristallinité (DRX) ainsi que sur leur interaction avec la matrice carbonée (Raman). Le Tableau 3.17 récapitule les principales propriétés physico-chimiques des différents chars.

Les deux chapitres suivants s'intéressent à la mise en œuvre de ces différents matériaux pour l'épuration du syngas.

Tableau 3.17 : Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des différents chars.

Chars	Composition chimique	pH	Espèces minérales	Groupes oxygénés (mmol/g)	Propriétés texturales
c.BPU400	Riche en C et O (69 et 25% _m) Cendres 1,2 %	4,1	Ca, K, S, Si, Mg	Nd	Nd
c.BPU	Riche en C (85 % _m). Cendres 2,1 %	7,3	Ca, K, Mg, Si, S, Fe	0,28	Nd
ox.c.BPU	Riche en C (84% _m) Hausse de O/C Cendres 1,2 %	7,6	Ca, K, Mg, Si, Fe, S	0,38	79 m ² /g
ac.BPU	Riche en C (87% _m) Baisse de H/C Cendres 1,2 %	9,0	Ca, Mg, K, S, Si, Fe	0,16	625 m ² /g 85 % pores
c.BF/DA	Hybride C - Cendres (44 et 47% _m)	9,6	Ca, P, Al, Cl, K	2,20	10 m ² /g
ox.c.BF/DA	Hybride C - Cendres (42 et 46% _m) Hausse de O/C	9,6	Ca, P, Al, Cl, K	0,45	9 m ² /g
ac.BF/DA	Hybride C - Cendres (33 et 59% _m) Hausse de O/C	9,8	Ca, P, Al, Cl, K	0,39	220 m ² /g 65% mésopores
c.BPU/BF/DA	Intermédiaire entre c.BPU et c.BF/DA	7,8	Ca, P, Al, K, Si	Nd	Nd
ox.c.BPU/BF/DA	Intermédiaire entre c.BPU et c.BF/DA	8,0	Ca, P, K, Al, Si	Nd	Nd

Nd : Non déterminé

Chapitre 4 : Elimination d'H₂S

Sommaire

Introduction	164
4.1 Screening des différents matériaux	165
4.2 Influence de la composition de la matrice gazeuse	168
4.2.1 Efficacité épuratoire de ac.BPU en présence de différentes matrices gazeuses	169
4.2.2 Efficacité épuratoire de ac.BF/DA en présence de différentes matrices gazeuses .	170
4.3 Mécanismes réactionnels	170
4.3.1 Evolution du pH.....	171
4.3.2 Propriétés texturales.....	172
4.3.3 Identification des espèces adsorbées par Analyses Thermo-Gravimétriques couplées au Spectromètre de Masse (ATG-MS)	175
4.3.4 Identification des phases minérales par spectroscopie Raman.....	180
4.3.5 Identification des phases minérales par DRX	184
4.4 Influence des propriétés physico-chimiques	185
4.5 Influence du temps de passage	189
4.6 Tests de régénération	191
4.7 Influence du taux d'humidité	192
4.7.1 Humidité des chars activés	193
4.7.2 Adsorption en matrice N ₂ /H ₂ S.....	193
4.7.3 Adsorption en matrice Air/H ₂ S	194
4.8 Schéma réactionnel	196
Conclusion	198

Introduction

La revue bibliographique présentée dans le chapitre 1 a montré que les matériaux carbonés peuvent être utilisés pour l'élimination de l'H₂S présent dans une matrice gazeuse. Elle a également montré et que les propriétés physico-chimiques des chars influencent fortement leur efficacité épuratoire. La majorité des études s'est intéressée à la désulfuration de l'air ambiant et a, par conséquent, travaillé avec de l'air humide. Les mécanismes épuratoires, bien que complexes, sont assez bien connus dans ces conditions, même si des discussions existent quant à l'effet de l'humidité et de l'oxygène. L'H₂S éliminé de la phase gazeuse peut être adsorbé et transformé en différentes espèces soufrées par diverses réactions. Le procédé dit « d'adsorption » consiste en un mécanisme épuratoire complexe d'adsorption-réaction. Peu d'informations relatives au rôle de la structure carbonée ainsi qu'à la nature des sulfures alcalins ou métalliques formés durant l'élimination d'H₂S sont disponibles. De même, les mécanismes épuratoires mis en jeu en conditions sèches ainsi que l'influence de la composition du syngas sur la capacité épuratoire des chars sont encore méconnus.

Ce chapitre vise à étudier la possibilité de valoriser les chars de pyrolyse, bruts ou modifiés, comme matériaux actifs pour l'élimination de l'H₂S contenu dans le syngas. Dans un premier temps, les performances de chaque matériau ont été déterminées dans une matrice gazeuse composée d'azote. Cette matrice est utilisée afin de s'affranchir de l'influence des autres espèces gazeuses présentes dans le syngas, et dans le but de comprendre les interactions spécifiques entre l'H₂S et les chars. Ce premier screening a permis de comparer la performance des matériaux, et d'identifier les propriétés physico-chimiques déterminantes pour leur efficacité épuratoire. L'influence de la composition de la matrice gazeuse a ensuite été étudiée sur les deux matériaux les plus performants. Ces deux chars ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques pour étudier les mécanismes mis en jeu lors de l'élimination de l'H₂S (adsorption-réaction), et l'impact de la composition de la matrice gazeuse. L'influence des propriétés hydrodynamiques du système a été étudiée en réalisant des tests d'adsorption à différents temps de passage du gaz au sein du lit d'adsorbant. La capacité de régénération constitue une caractéristique primordiale pour l'utilisation industrielle des matériaux. Cette thèse s'est donc intéressée à différentes méthodes de régénération des chars après saturation (lavage à l'eau, régénération thermique à différentes températures).

En fonction des technologies de gazéificateurs employées et de l'agent gazéifiant mis en œuvre, la concentration en eau dans le syngas peut varier de 0 à 15 %vol. Pour cette raison, des tests ont été réalisés pour évaluer l'influence de l'humidité des chars sur leur efficacité épuratoire en présence de deux matrices gazeuses différentes (N₂/H₂S et Air/H₂S). Les résultats des essais en matrice Air/H₂S sont transposables au domaine de

la désulfurisation de l'air ambiant dans lequel l'humidité (et l'oxygène) sont également présents.

4.1 Screening des différents matériaux

La capacité d'épuration des différents matériaux a été mesurée lors d'essais réalisés à une concentration de 200 ppm d'H₂S dans un flux d'azote sec, à une température comprise entre 21 et 23 °C. Les conditions opératoires sont données dans le Tableau 4.1. Pour rappel, les matériaux n'ont pas été séchés à l'étuve avant leur mise en œuvre dans le procédé d'adsorption. Leur taux d'humidité initial est présenté dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.1 : Conditions opératoires utilisées lors du screening des matériaux.

Hauteur de lit (cm)	d_i (cm)	Q_v (L/min)	τ (s)	Composition du gaz (%vol)
2,35	1,4	0,18	1,2	N ₂ (99,98) ; H ₂ S (0,0002)

Les capacités d'épuration (x/M) sont calculées à saturation totale des chars, c'est-à-dire lorsque la concentration d'H₂S en sortie est égale à la concentration en entrée (200 ppm). Ces capacités d'adsorption sont exprimées en mg d'H₂S éliminé par gramme de char initial sec.

Tableau 4.2 : Taux d'humidité des chars.

Chars	Taux d'humidité (%m)
c.BPU	7,0
c.BF/DA	6,6
c.BPU/BF/DA	8,8
ox.c.BPU	5,3
ox.c.BF/DA	5,6
ox.c.BPU/BF/DA	8,7
ac.BPU	5,1
ac.BF/DA	4,3

Les capacités d'épuration des chars de pyrolyse et des chars oxygénés sont présentées sur la Figure 4.1. Les chars de pyrolyse (encadrés en jaune) présentent des capacités d'épuration très faibles ($< 0,22$ mg_{H₂S}/g). Le char le plus minéral (c.BF/DA) est celui ayant la plus grande efficacité épuratoire. La capacité d'épuration de c.BF/DA est $\approx 5,5$ fois supérieure à celle de c.BPU. Le char produit à partir du mélange des trois entrants (c.BPU/BF/DA) possède une efficacité de traitement comparable à celle de c.BPU. Ce résultat s'explique par les propriétés physico-chimiques de ce char qui sont très proches de celles de c.BPU (voir Chapitre 3).

Alors que la capacité d'épuration de ox.c.BPU est multipliée par 45 après oxygénation (1,81 mg_{H₂S}/g pour ox.c.BPU contre 0,04 mg_{H₂S}/g pour c.BPU), celle de ox.c.BF/DA diminue légèrement (Figure 4.1). Les capacités d'épuration des chars oxygénés mettent donc en évidence l'effet antagoniste de l'étape d'oxygénation sur l'efficacité épuratoire des chars. Contrairement aux chars de pyrolyse pour lesquels c.BPU/BF/DA possède une capacité d'épuration proche de celle de c.BPU, le char oxygéné ox.c.BPU/BF/DA présente une efficacité épuratoire similaire à celle de ox.c.BF/DA.

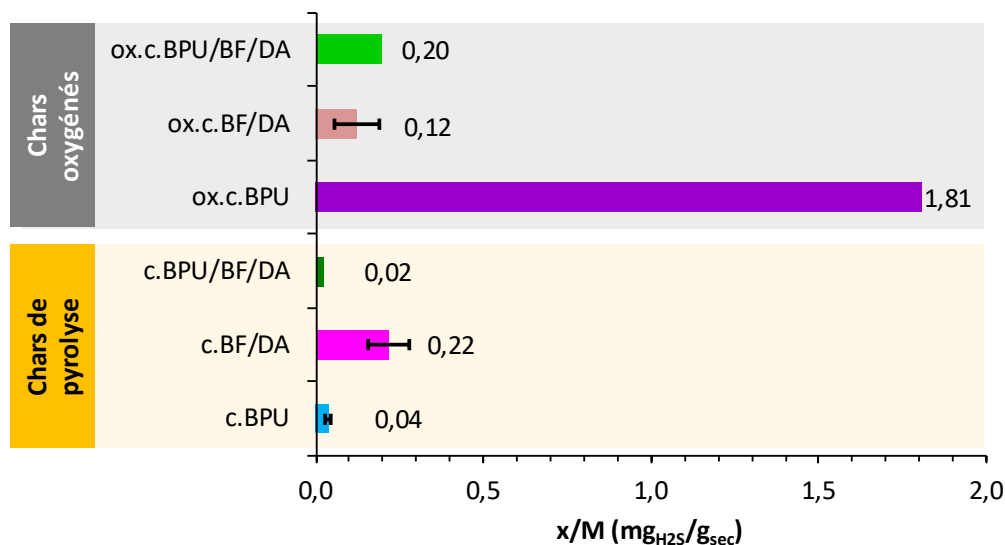


Figure 4.1 : Capacités d'épuration (mg_{H₂S}/g_{sec}) des chars de pyrolyse et des chars oxygénés (matrice gazeuse : N₂ : 99,98 %, H₂S : 200 ppm ; T=21-23 °C, τ=1,2 s).

La Figure 4.2 présente les capacités d'épuration des chars activés à la vapeur d'eau à 850 °C. Les courbes de percées obtenues avec les chars activés sont présentées en Annexe 4.1. Ces matériaux possèdent un potentiel épuratoire nettement supérieur à celui des autres chars. La capacité d'épuration des chars activés atteint 12,9 mg_{H₂S}/g pour ac.BPU et 66,6 mg_{H₂S}/g pour ac.BF/DA. Le procédé d'activation a donc permis de multiplier l'efficacité épuratoire des chars de pyrolyse par environ 320 (ac.BPU) et 300 (ac.BF/DA).

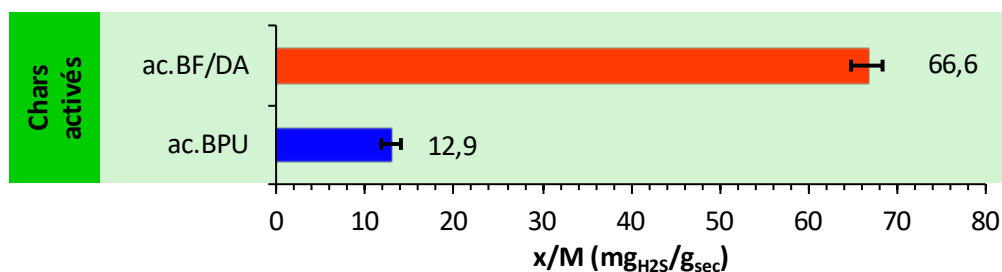


Figure 4.2 : Capacités d'épuration (mg_{H₂S}/g_{sec}) des chars activés (matrice gazeuse : N₂ : 99,98 %, H₂S : 200 ppm ; T=21-23 °C, τ=1,2 s).

Au moins deux répétitions ont été réalisées avec les chars c.BF/DA, c.BPU, ox.c.BF/DA, ac.BPU et ac.BF/DA. L'erreur de répétabilité est de 55 % pour le char

oxygéné ox.c.BF/DA, inférieure à 25 % pour les chars de pyrolyse et inférieure à 9 % pour les chars activés. L'hétérogénéité des propriétés physico-chimiques des chars avant activation ainsi que les très faibles capacités épuratoires expliquent ces erreurs de répétabilité relativement élevées.

Bien que nettement inférieure à celle de ac.BF/DA, l'efficacité épuratoire du char activé ac.BPU est comparable à la plupart des charbons actifs commerciaux de grande surface spécifique ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$) testés dans des conditions similaires de température et de composition de gaz dans la littérature. Pour *Xiao et al.* la capacité d'épuration d'un charbon actif produit à partir de charbon s'élevait à $9 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}$ en gaz sec [350]. Selon *Elsayed et al.*, trois charbons actifs produits à partir de noix de coco ont montré des capacités d'adsorption de 5, 15 et $31 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}$ [198]. Dans ces études, les capacités d'adsorption des charbons actifs avaient été significativement améliorées par différentes imprégnations. Pour *Xiao et al.*, le même charbon actif imprégné dans une solution à 6% de Na_2CO_3 montrait une capacité d'épuration environ cinq fois supérieure à celle du charbon actif brut (environ $50 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}$) [350]. Pour *Elsayed et al.*, l'imprégnation du charbon actif dans une solution composée d'une base forte et d'un oxydant permettait d'obtenir une capacité d'épuration de $113 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}$ [198]. Ces résultats montrent qu'une modification par imprégnation pourrait améliorer significativement la performance de ac.BPU pour l'élimination d' H_2S .

Le Tableau 4.3 présente les capacités d'épuration en H_2S de chars de boues de stations d'épuration publiées dans la littérature. Ces résultats ont été obtenus dans de l'air humide, dans des conditions opératoires plus favorables à l'adsorption d' H_2S que celles utilisées dans notre étude. La capacité d'épuration de ac.BF/DA est supérieure à toutes celles obtenues dans la littérature. Des valeurs relativement proches ont été obtenues par *Ros et al.* ($62 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}$) pour des boues de STEP gazéifiées à $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Mesurée en l'absence d'humidité, la capacité épuratoire de ac.BF/DA est donc très intéressante par rapport aux résultats de la littérature. Cependant, toutes les capacités d'adsorption issues de la littérature n'ont pas été déterminées à saturation totale de l'adsorbant, mais à différentes concentrations de percée précisées dans Tableau 4.3.

Les deux chars activés (ac.BF/DA et ac.BPU) ayant des efficacités épuratoires nettement supérieures à celles des chars non activés, la suite de l'étude se focalise sur ces deux matériaux.

Tableau 4.3 : Capacités d'épuration de quelques chars issus de boues de STEP.

Chars	Capacités d'adsorption (mg _{H₂S} /g)	Concentration de percée	Conditions opératoires	Réf.
Boues de STEP 1 gazéifiées à 700 °C	23	0,1 %vol	Air humide (40% HR) ; T=20 °C ; [H ₂ S]=0,1 %vol	[76]
Boues de STEP 2 gazéifiées à 700 °C	30	0,1 %vol		[76]
Boues de STEP 3 gazéifiées à 700 °C	62	0,1 %vol		[76]
Boues de STEP pyrolysées à 650 °C	9	0,035 %vol	Air humide (80% HR) ; T=25 °C ; [H ₂ S]=0,3 %vol	[77]
Boues de STEP pyrolysées à 950 °C	42	0,035 %vol		[77]
Boues de STEP pyrolysées à 950 °C	56	0,010 %vol	Air humide (80% HR) ; T=25 °C ; [H ₂ S]=0,3 %vol	[205]
Boues de STEP pyrolysées à 950 °C	44	0,010 %vol	Air humide (70% HR) ; T=25 °C ; [H ₂ S]=0,1 %vol	[351]
Boues de STEP activées au CO ₂ à 850 °C	6	0,010 %vol		[351]
Boues de STEP pyrolysées à 950 °C	19	0,010 %vol	Air humide (80% HR) ; T=25 °C ; [H ₂ S]=0,3 %vol	[184]
ac.BF/DA	63.7	0,020 %vol	Azote sec ; T=23 °C ; [H ₂ S]=0,020 %vol	Ce travail

4.2 Influence de la composition de la matrice gazeuse

En traitement des effluents gazeux, la composition du gaz peut jouer un rôle prépondérant. Des réactions parallèles entre constituants gazeux ainsi que des phénomènes d'adsorption compétitive peuvent avoir lieu. En plus de l'azote utilisé au cours du screening, l'air et un syngas modèle ont été choisis comme matrices gazeuses. La composition du syngas modèle a été déterminée en accord avec les résultats de l'étude bibliographique (Tableau 1.5). Le syngas utilisé est un gaz sec composé de 30 %vol d'H₂, 39,98 %vol de CO, 15 %vol de CH₄, 15 %vol de CO₂ et de 200 ppm d'H₂S. La troisième matrice gazeuse utilisée est un air synthétique composé de 200 ppm d'H₂S, de 78 %vol de N₂ et de 21,98 %vol d'O₂. Ces deux matrices ont été sélectionnées pour différentes raisons. D'une part, l'étude bibliographique a montré que l'oxygène contenu dans l'air est susceptible de favoriser les réactions d'oxydation de l'H₂S et donc d'augmenter la capacité d'épuration des chars activés [195]. D'autre part, cette étude

visé à épurer le syngas qui est un gaz complexe. Un syngas modèle a donc été utilisé afin d'étudier l'influence des composés du syngas, et principalement du CO_2 , sur l'adsorption d' H_2S . En effet, ces deux espèces sont des gaz acides susceptibles de s'adsorber de manière compétitive sur les mêmes sites d'adsorption. Rappelons que tous les essais sont réalisés en gaz sec.

4.2.1 Efficacité épuratoire de ac.BPU en présence de différentes matrices gazeuses

La Figure 4.3 présente l'évolution de la quantité cumulée d' H_2S éliminée par le char activé ac.BPU au cours du temps lors des trois essais d'adsorption dans différentes matrices gazeuses. La pente initiale de ces courbes peut varier sensiblement car les quantités d' H_2S adsorbées ($\text{H}_2\text{S}_{\text{ads}}$) sont données par unité de masse (par gramme de char sec) alors que les essais ont été réalisés à volume de char constant (et non à masse identique).

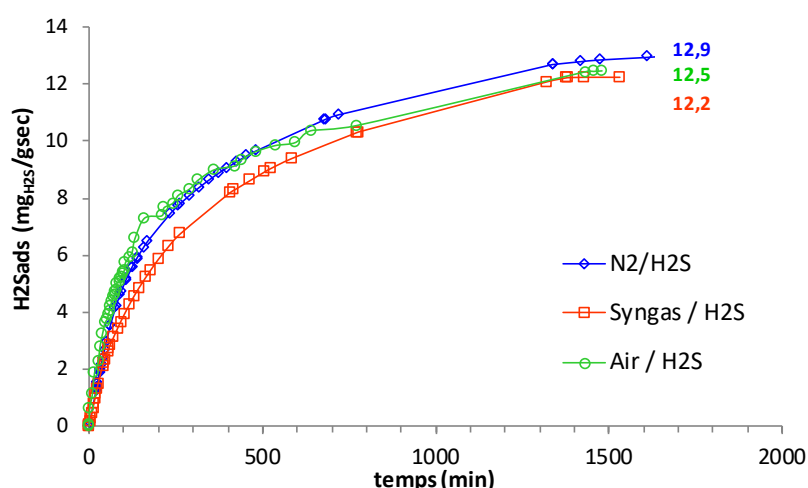


Figure 4.3 : Quantité cumulée d' H_2S éliminée par ac.BPU lors des essais d'adsorption d' H_2S dans différentes matrices gazeuses (H_2S : 200 ppm ; $T=21-23$ °C, $\tau=1,2$ s).

La composition de la matrice gazeuse n'affecte pas ou peu l'allure des courbes d'adsorption. L'efficacité épuratoire de ac.BPU diminue légèrement en présence d'air et de syngas. L'oxygène de l'air n'apporte ici aucun effet bénéfique. En revanche, le CO_2 du syngas peut expliquer la légère baisse de la capacité d'épuration d' H_2S par adsorption compétitive. Cependant, aucune variation notable de la concentration en CO_2 au cours du temps n'a été détectée par $\mu\text{-GC}$. La concentration en CO_2 (15 %vol) est suffisamment élevée pour masquer l'effet du lit d'adsorbant sur sa concentration en sortie. L'élimination d' H_2S par le char ac.BPU reste donc sélective dans la matrice syngas.

4.2.2 Efficacité épuratoire de ac.BF/DA en présence de différentes matrices gazeuses

L'influence de la composition de la matrice gazeuse sur la performance épuratoire du char activé ac.BF/DA est présentée sur la Figure 4.4. La présence de syngas n'influe que faiblement sur l'efficacité épuratoire de ce char, ce qui suggère que le phénomène d'adsorption compétitive entre CO₂ et H₂S n'est pas significatif. Ainsi, ac.BF/DA permet une séparation efficace et sélective de l'H₂S même en matrice syngas. En revanche, la capacité d'épuration de ac.BF/DA diminue fortement en présence d'air (57,6 mg_{H₂S}/g_{sec}). Ce résultat est en contradiction avec certaines études publiées ayant démontré l'effet bénéfique de l'oxygène pour l'adsorption d'H₂S sur des charbons actifs produits à partir de charbon [195]. Cependant, ces travaux avaient été menés en présence d'air humide (HR=80 %). Dans ces conditions, la dissolution et la dissociation de l'H₂S dans le film d'eau formé à la surface des chars est favorisée. L'oxygène du gaz peut ensuite oxyder les espèces soufrées dissoutes (S²⁻_{aq.}, HS⁻_{aq.}, H₂S_{aq.}). Dans notre étude, le gaz utilisé est sec ce qui limite ce phénomène. L'effet défavorable de l'oxygène pour l'élimination d'H₂S est expliqué plus précisément dans le paragraphe 4.7.3.

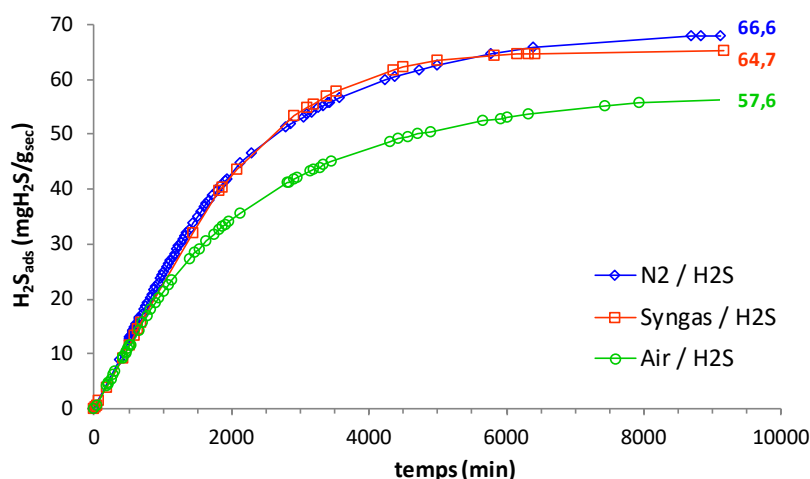


Figure 4.4 : Quantité cumulée d'H₂S éliminée par ac.BF/DA lors des essais d'adsorption d'H₂S dans différentes matrices gazeuses (H₂S : 200 ppm ; T=21-23 °C, τ=1,2 s).

Bien que les capacités d'épuration obtenues dans les différentes matrices gazeuses soient relativement proches, les mécanismes réactionnels peuvent différer selon la composition du gaz. Pour le déterminer, les chars activés ont été caractérisés après leur utilisation en élimination d'H₂S.

4.3 Mécanismes réactionnels

L'immobilisation de l'H₂S est due à un complexe mélange d'adsorption et de réactions nommé dans la littérature par le terme général « d'adsorption ».

L'identification des produits d'adsorption-réaction constitue un véritable verrou scientifique pour la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de l'élimination d' H_2S . De plus, l'influence de la composition de la matrice gazeuse sur les mécanismes de fixation d' H_2S à la surface de chars en conditions sèches n'a été que peu étudiée. Afin de comprendre ces mécanismes réactionnels, les chars activés ont été caractérisés avant et après élimination d' H_2S dans les différentes matrices gazeuses.

4.3.1 Evolution du pH

La Figure 4.5 présente l'évolution du pH des deux chars activés récupérés après l'élimination d' H_2S dans chacune des trois matrices gazeuses. Pour les deux chars, le pH s'acidifie davantage lors des essais réalisés en présence d'air, ce qui indique que la présence d'oxygène favorise sensiblement la formation de produits acides (comme par exemple l'acide sulfurique) par oxydation de l' H_2S . Quelle que soit la composition de la matrice gazeuse, la baisse du pH est toujours plus prononcée pour le char ac.BF/DA que pour ac.BPU.

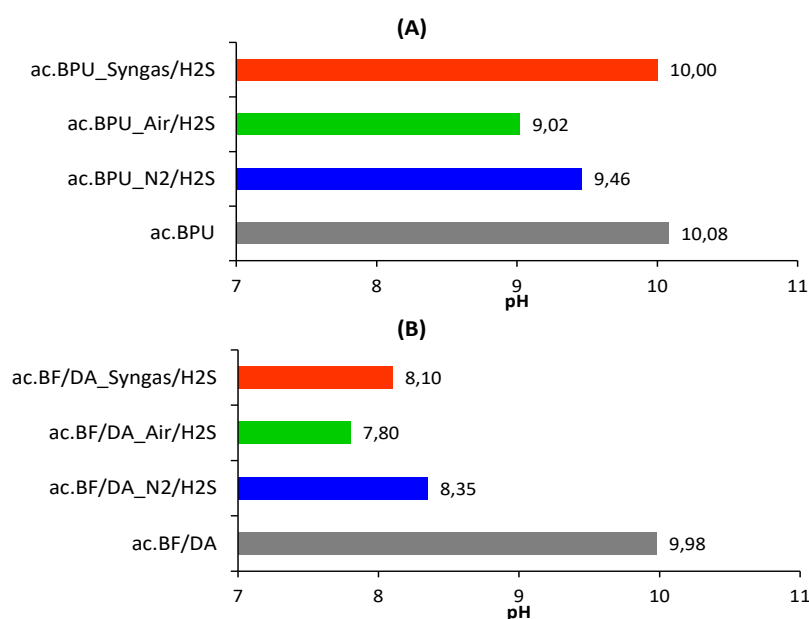
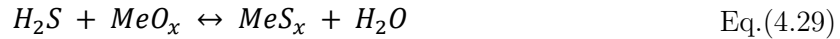


Figure 4.5 : Evolution du pH au cours de l'élimination d' H_2S dans différentes matrices gazeuses pour (A) ac.BPU, et (B) ac.BF/DA.

Cependant, ces diminutions de pH sont minimales comparativement aux tests publiés dans la littérature lors desquels de grandes quantités d'acide sulfurique étaient produites. *Bandosz* rapportait en 2002 des baisses de pH significatives de différents charbons actifs après l'adsorption d' H_2S contenu dans de l'air humide [199]. Par exemple, les pH de deux charbons actifs produits à partir de noix de coco et de bois passaient respectivement de 9,7 à 2,8 et de 7,7 à 2,0 après adsorption d' H_2S . Les auteurs expliquaient l'acidification des matériaux par la formation d'acide sulfurique au cours du traitement. Nos résultats indiquent donc que la quantité de produits acides

formés au cours de l'élimination d'H₂S est relativement faible, mais se trouve être favorisée par la présence d'oxygène.

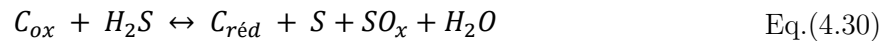
L'H₂S est une molécule polaire contenant deux protons (H⁺). Le mode de fixation de cette molécule à partir de la phase gazeuse sèche peut être simplement physique (liaisons de faible énergie du type de Van der Waals, ou électrostatique) ou chimique (liaisons de forte énergie du type métal-soufre ou oxyde métallique-soufre). Les espèces soufrées fixées ayant un degré d'oxydation de -II, peuvent ensuite être transformées par oxydation à des degrés d'oxydation plus élevés : S élémentaire (degré d'oxydation zéro), sulfite (degré d'oxydation +IV), sulfate (degré d'oxydation +VI). Dans tous les cas, la fixation de la molécule d'H₂S apporte des protons H⁺ à la surface du char ce qui explique la baisse du pH après le test d'adsorption. Cette baisse est plus ou moins importante, en fonction du mode de fixation d'H₂S. Pour la physisorption de la molécule d'H₂S [Eq.(4.28)] ou pour des réactions acido-basiques d'H₂S avec des espèces métalliques basiques à la surface des chars [Eq.(4.29)], le pH résultant est peu modifié. Avec les matrices inerte (N₂) et réductrice (syngas) utilisées, ces processus sont les plus probables.



Avec :

- * : site actif de la surface ;
- MeO_x : oxydes métalliques ayant une basicité ;

Dans la matrice oxydante d'air, en plus des processus décrits ci-dessus, les espèces soufrées peuvent être oxydées. Les produits d'oxydation ont des acidités plus élevées que celles des espèces soufrées initiales, ce qui conduit à une baisse plus importante du pH du char. Toutefois, la possibilité d'oxyder les espèces soufrées en atmosphère d'azote ou de syngas n'est pas exclue. En effet, les deux chars étudiés ont des teneurs en oxygène non négligeables (5,7 et 8,9 %m pour ac.BF/DA et ac.BPU, voir Tableau 3.5) et contiennent différents composés oxygénés organiques (groupes fonctionnels oxygénés) et inorganiques (oxydes métalliques) pouvant oxyder l'H₂S adsorbé. Comme montré dans le chapitre 1, l'oxydation de l'H₂S sur des groupes oxygénés C_{ox} est décrite par l'Eq.(4.30).



4.3.2 Propriétés texturales

L'évolution des propriétés texturales des matériaux peut également donner des informations sur les mécanismes épuratoires mis en jeu. Pour cette raison, des analyses BET (adsorption d'azote) ont été réalisées sur les chars avant et après leur utilisation

dans le procédé d'élimination d'H₂S. Pour rappel, les chars sont préalablement dégazés à 30 °C sous une pression de 1 µm Hg pendant au moins 16 heures avant analyse. Les propriétés texturales et la distribution de la taille des pores des différents échantillons sont données dans le Tableau 4.4 et la Figure 4.6, respectivement.

Les propriétés texturales du char **ac.BPU** ne sont que très peu modifiées au cours de l'élimination d'H₂S. La surface spécifique diminue de 2 à 8 % selon les échantillons. Ces variations sont du même ordre de grandeur que la barre d'erreur relative à la valeur de la surface spécifique initiale, donc l'élimination d'H₂S n'engendre pas de baisse significative de la surface spécifique. Ce résultat pourrait aussi être expliqué par la désorption des espèces soufrées lors du dégazage. Le volume microporeux du char **ac.BPU** diminue de 9 à 23 % et la distribution de la taille des pores (Figure 4.6-A) montre que la microporosité est déplacée vers des diamètres de pores plus petits au cours de l'adsorption d'H₂S. Cela se traduit également par la baisse sensible du diamètre modal des micropores ($d_{p,micro}$ - HK). Ces résultats révèlent que les espèces soufrées adsorbées sont localisées au sein des micropores de taille supérieure à 4,5 Å. Le volume mésoporeux de **ac.BPU** diminue au cours des essais en matrice N₂/H₂S et Air/H₂S, et le diamètre modal des mésopores baisse de 44 Å à 22 Å. Les espèces soufrées se fixent donc également au sein des mésopores inférieurs à 40 Å de diamètre. En revanche, une hausse du volume mésoporeux est observé en matrice Syngas/H₂S. Ce dernier peut s'expliquer par l'hétérogénéité du char ou par la formation de composés soufrés présentant eux-mêmes une mésoporosité.

Tableau 4.4 : Propriétés texturales des chars activés avant et après élimination d'H₂S dans différentes matrices gazeuses. (Avec V_{micro} HK : volume microporeux calculé par la méthode HK ; $V_{mésop}$ BJH : volume mésoporeux calculé par la méthode BJH).

Chars	S_{sp} BET (m ² /g)	V_{micro} HK (cm ³ /g)	$V_{mésop}$ BJH dés (cm ³ /g)	$d_{p,micro}$ - HK (Å)	$d_{p,mésop}$ - BJH (Å)
ac.BPU	625,4 ± 48,4	0,271 ± 0,003	0,047 ± 0,014	4,9	44,2
ac.BPU_N₂/H₂S	571,2	0,189	0,021	4,4	22,4
ac.BPU_Air/H₂S	596,6	0,198	0,017	4,4	22,0
ac.BPU_Syngas/H₂S	613,5	0,168	0,064	4,7	25,2
ac.BF/DA	220,5 ± 16,8	0,053 ± 0,009	0,099 ± 0,009	5,7	72,7
ac.BF/DA_N₂/H₂S	39,4	0,004	0,066	10,9	41,2
ac.BF/DA_Air/H₂S	35,5	0,000	0,049	12,0	50,1
ac.BF/DA_Syngas/H₂S	40,3	0,001	0,055	8,3	50,4

Contrairement à **ac.BPU**, la surface spécifique de **ac.BF/DA** diminue fortement au cours de l'élimination d'H₂S (environ 82 %). Le volume microporeux de ces

échantillons après test est quasiment nul, indiquant que des espèces soufrées sont localisées au sein de cette porosité ou bloquent l'accès au réseau microporeux. Le volume mésoporeux diminue lui aussi de 30 à 50 %, avec une baisse légèrement plus prononcée après les essais d'épuration en matrice Air/H₂S. Le diamètre modal des micropores est plus élevé après élimination d'H₂S ($d_{p,micro} - HK$) tandis que la taille des mésopores diminue ($d_{p,méso} - BJH$). Les espèces soufrées se fixent donc principalement dans les micropores de petites tailles ($< 10 \text{ \AA}$) et dans les mésopores de taille inférieure à 70 \AA . La distribution de la taille des pores (Figure 4.6-B) reflète cette évolution (pour des raisons de lisibilité, le volume poreux de ac.BF/DA avant adsorption d'H₂S est représenté sur l'axe de gauche). Les mésopores d'environ 40 \AA et 140 \AA sont en grande partie obstrués par la présence d'espèces soufrées.

La réduction de la surface spécifique et du volume poreux est plus importante pour le char ac.BF/DA que pour ac.BPU. Cela s'explique en partie par la capacité d'épuration de ce char qui est environ 5 fois plus élevée que celle de ac.BPU (Figure 4.3 et Figure 4.4).

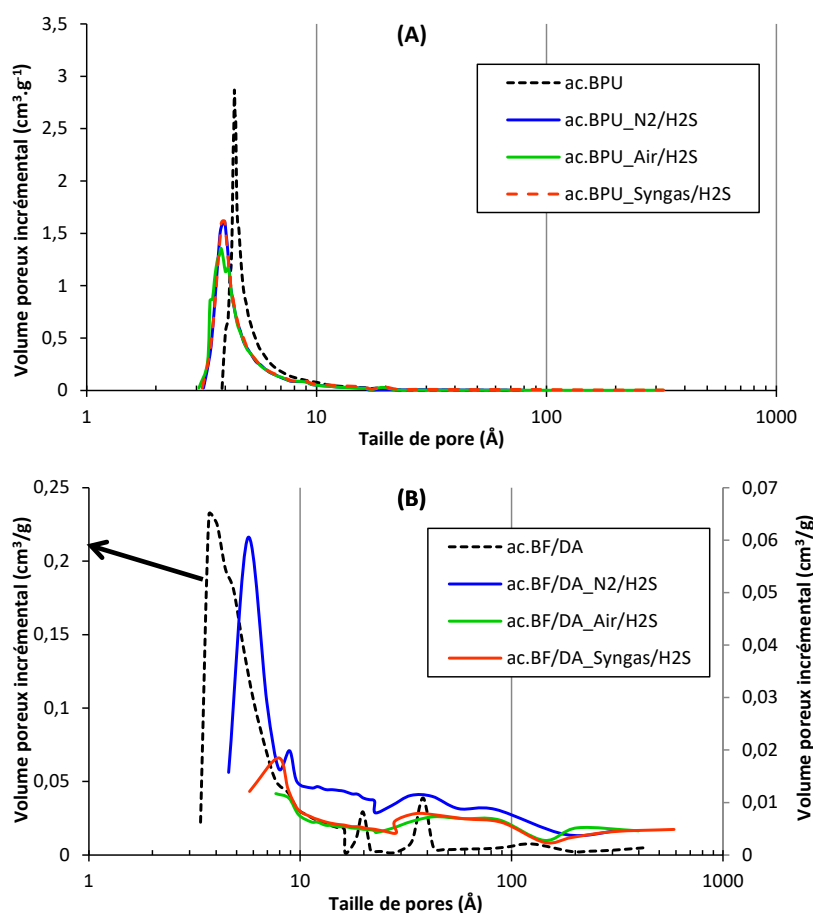


Figure 4.6 : Distribution de la taille des pores des chars activés ac.BPU (A) et ac.BF/DA (B) avant et après élimination d'H₂S dans différentes matrices gazeuses.

4.3.3 Identification des espèces adsorbées par Analyses Thermo-Gravimétriques couplées au Spectromètre de Masse (ATG-MS)

Après l'élimination d'H₂S, les chars sont analysés par ATG. Les températures auxquelles les pertes en masse sont observées ainsi que la composition des gaz produits (analysés par MS) renseignent sur la nature des espèces soufrées adsorbées. Deux pics sont généralement observés dans la littérature [183,185,207,210,214] :

- 200 < T < 350 °C : libération de SO₂ indiquant la désorption de SO₂ physisorbé ou d'espèces soufrées oxydées, ou libération d'H₂S venant de la décomposition de sulfures alcalins et/ou métalliques.
- 350 < T < 600 °C : libération de SO₂ venant de la décomposition des radicaux soufrés et du soufre élémentaire, ou désorption d'H₂S du fait de la décomposition des oxyacides et des polysulfures.

La température exacte de désorption des composés soufrés varie en fonction des propriétés physico-chimiques des matériaux et de la nature des liaisons adsorbat-adsorbant. La température de désorption du soufre élémentaire peut aussi varier en fonction des structures formées. En effet, l'empilement d'atomes de soufre élémentaire peut conduire à la formation de molécules soufrées plus stables (cycliques ou chaînes) telles que S₈ ou d'autres polysulfures [209].

a) Désorption des espèces soufrées après adsorption sur ac.BPU

Les courbes DTG (dérivée de la perte de masse) accompagnées de la composition des gaz produits en fonction de la température sont présentées dans la Figure 4.7. Aucune espèce soufrée n'est détectée dans les gaz produits lors de l'analyse du char avant élimination d'H₂S. Pour ac.BPU_N₂/H₂S, la première perte en masse observée à environ 60 °C correspond à l'élimination de l'humidité du char.

Deux pertes en masse significatives apparaissent à 285 et 370 °C. La première est la plus importante et s'accompagne d'une libération de SO₂, tandis que la seconde est caractérisée par la volatilisation conjuguée d'une grande quantité d'H₂S et d'une quantité plus faible de SO₂. La valeur de la perte en masse (TG) totale entre 150 et 480 °C correspond à la masse d'H₂S adsorbée par ce char (1,23 %m, contre 12,9 mg_{H₂S}/g_{sec}). La perte en masse n'est cependant pas uniquement due aux produits soufrés puisque du CO₂ est également éliminé sur cette gamme de température. Ces résultats indiquent toutefois que la physisorption d'H₂S est peu impliquée dans le mécanisme d'adsorption, et que les produits d'adsorption-réaction sont composés à 80 %m d'espèces soufrées oxydées (SO₂, H₂SO₄...) ou de sulfures alcalins et/ou métalliques, et à 20 % de radicaux soufrés ou de soufre élémentaire. Compte-tenu des conditions peu sévères de l'étape de dégazage préliminaire aux analyses BET par adsorption d'azote

(1 µm de Hg, 30 C), le soufre élémentaire ne devrait pas être volatilisé au cours de cette étape. La faible baisse de la surface spécifique de ac.BPU après élimination d'H₂S indique que la quantité de soufre élémentaire formée est faible, ce qui suggère que le second pic de DTG correspond principalement à des radicaux soufrés. La mesure de pH révèle que la formation d'acide sulfurique est peu importante. La première perte en masse peut donc être liée à des espèces soufrées oxydées (type SO₂) ainsi qu'à des sulfures alcalins et/ou métalliques.

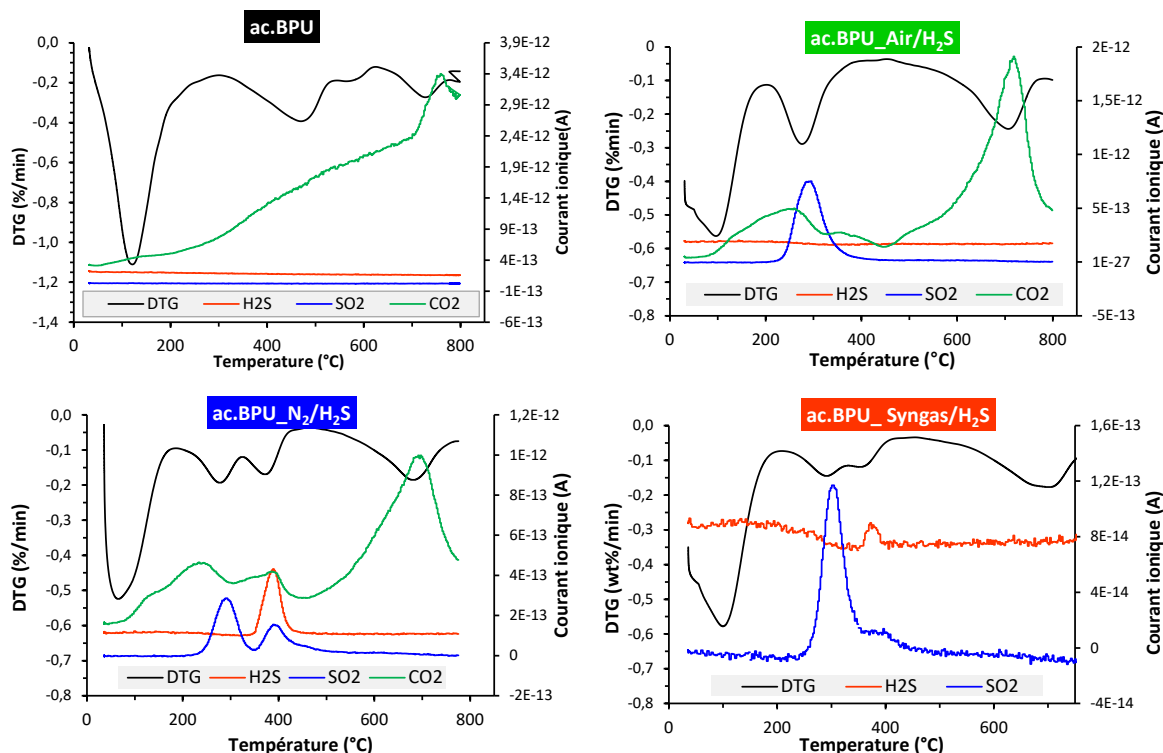


Figure 4.7 : Analyses ATG-MS de ac.BPU avant et après élimination d'H₂S dans différentes matrices gazeuses.

En matrice gazeuse Air/H₂S, une seule perte en masse liée aux espèces soufrées apparaît à 270 °C et s'accompagne d'une libération de SO₂. La perte en masse est plus importante que celle observée pour ac.BPU_N₂/H₂S et ac.BPU_Syngas/H₂S à la même température. Celle-ci est même supérieure à la capacité d'épuration du char (respectivement 1,34 %m contre 1,25 % [soit 12,5 mg_{H₂S}/g]). Cela s'explique par le fait que du CO₂ est également produit sur cette gamme de température, mais confirme que la physisorption d'H₂S est peu impliquée dans le mécanisme d'adsorption. Les composés soufrés adsorbés se trouvent sous la forme soit d'espèces soufrées oxydées, soit de sulfures alcalins et/ou métalliques. La baisse plus importante de pH indique une formation plus forte de composés acides. Comme attendu, la présence d'oxygène dans l'air favorise l'oxydation d'H₂S en différentes espèces, dont les espèces acides.

En présence de syngas, deux pertes en masse proches de celles observées en matrice N₂/H₂S apparaissent, bien que deux différences marquantes les distinguent.

D'une part, les deux pertes en masse sont sensiblement décalées vers les hautes températures (environ 5 °C) en matrice Syngas/H₂S. Des espèces soufrées de nature similaire mais plus fortement adsorbées sont présentes sur cet échantillon. D'autre part, la seconde perte en masse est plus importante en présence de syngas (37 %m contre 20 %m en matrice N₂/H₂S). La proportion de radicaux soufrés, de soufre élémentaire et/ou de polysulfures produits augmente donc en présence de syngas.

b) Désorption des espèces soufrées après adsorption sur ac.BF/DA

Les évolutions thermiques du char ac.BF/DA utilisé en élimination d'H₂S (Figure 4.8) sont dissemblables de celles observées pour ac.BPU (Figure 4.7). En effet, les courbes DTG se caractérisent par une faible perte en masse entre 230 et 270 °C au cours de laquelle du SO₂ est libéré, et par une seconde beaucoup plus importante s'étalant entre 340 et 530 °C (centrée sur 480 °C). Cette dernière s'accompagne d'une libération conjuguée de SO₂ (majoritaire) et d'H₂S (minoritaire). Le maximum du pic d'H₂S libéré apparaît à environ 450 °C alors que le pic de SO₂ est approximativement centré sur 500 °C. La proportion SO₂/H₂S dans le gaz libéré lors de ce pic DTG est comparable pour les essais en matrice N₂ et air, mais semble augmenter significativement pour l'essai en matrice syngas. Une autre perte en masse propre aux chars ac.BF/DA après adsorption d'H₂S apparaît entre 550 et 620 °C et se caractérise par une désorption importante de CO₂ et de petites quantités de SO₂. Enfin, une perte en masse à 730 °C est observée pour ac.BF/DA_Syngas/H₂S et s'accompagne d'une libération de SO₂.

La distribution des pertes en masses est comparable pour les essais réalisés en matrices N₂/H₂S et Air/H₂S. La première perte en masse entre 230 et 270 °C associée à la libération de SO₂ représente 27,5 et 32,0 %m des pertes en masse totales de ac.BF/DA_N₂/H₂S et ac.BF/DA_Air/H₂S. Les mesures de pH montrent que les espèces soufrées acides sont plus concentrées en matrice Air/H₂S, ce qui est confirmé par la première perte en masse supérieure observée sur cet échantillon. Ce pic peut aussi être lié à la présence de sulfures alcalins et/ou métalliques dont la formation peut être favorisée par le taux d'espèces inorganiques élevé de ac.BF/DA (59,4 %m). Le second pic de DTG à 480 °C est le plus important et représente 53 % de la perte en masse totale pour les deux échantillons (en matrice gazeuse N₂ et Air). Comme le montrent les analyses de gaz, cette perte en masse semble être liée à deux espèces soufrées distinctes qui peuvent être de l'H₂S physisorbé, des radicaux soufrés, du soufre élémentaire, des polysulfures ou des sulfures alcalins et/ou métalliques. Les mêmes espèces peuvent être responsables du troisième pic observé à environ 600 °C. Celui-ci représente 15 %m de la perte en masse totale de ac.BF/DA_Air/H₂S et 20 %m pour ac.BF/DA_N₂/H₂S.

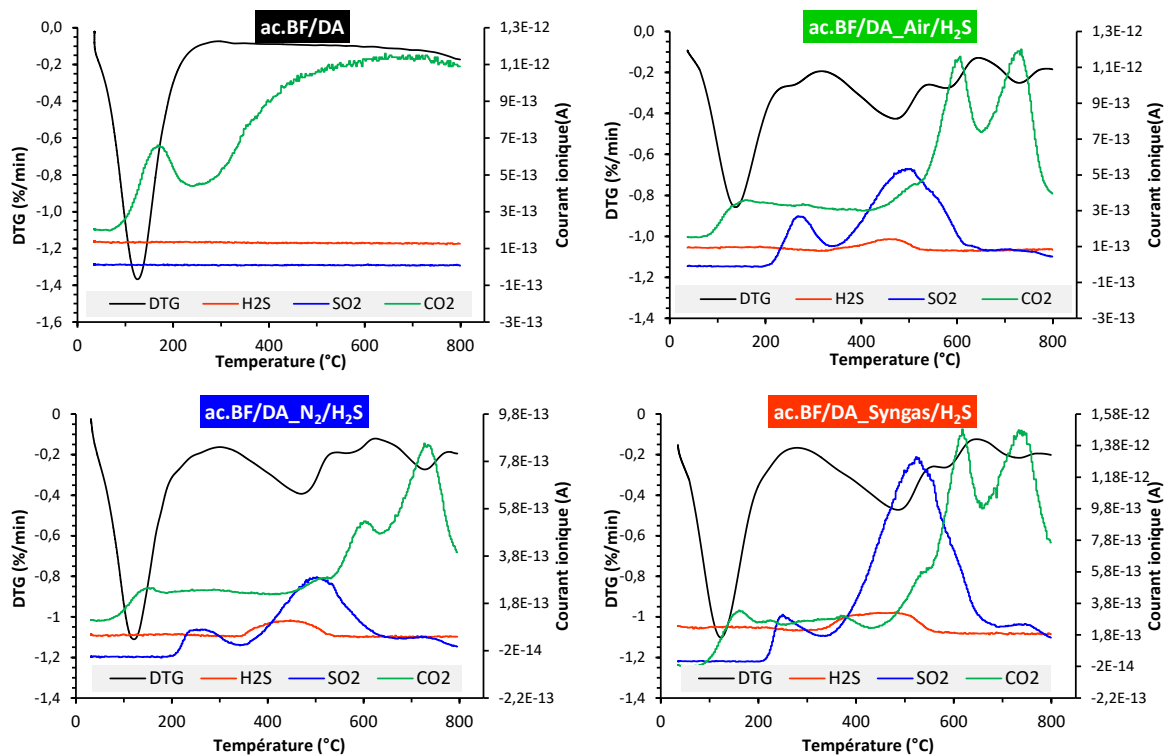


Figure 4.8 : Analyses ATG-MS de ac.BF/DA avant et après élimination d'H₂S dans différentes matrices gazeuses.

En présence de syngas, la répartition des produits soufrés est sensiblement différente. La première et la troisième perte en masse (respectivement à 250 et 600 °C) ne représentent que 14 % chacune de la perte en masse totale. La majorité des produits soufrés sont libérés entre 560 et 625 °C (61 %). Ces résultats indiquent que la quantité de soufre élémentaire, de radicaux soufrés, de polysulfures ou/et de sulfures métalliques augmente significativement en présence de syngas. Des analyses complémentaires doivent être réalisées afin d'identifier ces différentes phases. Enfin, la dernière perte en masse à 730 °C représente 11 % de la perte en masse totale, et correspond soit au soufre élémentaire, soit à des sulfures métalliques.

Les analyses ATG-MS montrent donc que l'élimination de l'H₂S par les chars activés s'effectue par un mécanisme d'adsorption-réaction produisant différents produits soufrés.

c) Oxydation des espèces soufrées en atmosphère N₂ et syngas

Les analyses par MS précédentes ont montré que pour ac.BF/DA, des produits d'oxydation tels que SO₂ ou du soufre élémentaire sont formés, quelle que soit la matrice gazeuse utilisée. Dans le cas de la matrice gazeuse Air, la formation de ces produits peut être expliquée par la réaction des espèces soufrées avec l'oxygène de la matrice. Par contre, dans le cas des matrices N₂ et syngas, la présence d'oxydant est respectivement nulle (N₂) et faible devant la quantité de gaz réducteur (15 %vol de CO₂

contre 30 %vol d'H₂ dans la matrice syngas). Deux hypothèses sont proposées pour expliquer la formation des produits d'oxydation dans ces deux matrices :

- ✓ D'une part, ces produits peuvent être formés par réaction d'oxydation entre les espèces soufrées et les composés oxygénés organiques ou inorganiques initialement présents dans les deux chars. Sachant que la teneur en oxygène des deux chars est de 5,7 et 8,9 % en masse pour ac.BF/DA et ac.BPU (Tableau 3.5 ; chapitre 3), ces composés oxygénés peuvent être nombreux.
- ✓ D'autre part, les composés soufrés oxydés peuvent résulter de l'oxydation des espèces soufrées adsorbées sur la surface des chars lorsqu'elles entrent en contact avec de l'air ambiant lors du stockage après le test d'adsorption (donc en présence d'humidité et d'oxygène). En effet, les chars récupérés après les tests ont été conservés dans des flacons fermés sous air avant d'être analysés. La durée de cette conservation varie mais peut atteindre plusieurs jours voire plusieurs semaines (seules les mesures de pH ont été réalisées dès que les essais d'adsorption prennent fin, section 4.3.1). Cette durée de conservation est suffisante pour que les espèces soufrées adsorbées sur la surface du char soient oxydées par l'air contenu dans le flacon de stockage.

Pour vérifier cette dernière hypothèse, deux échantillons du char ac.BF/DA après élimination d'H₂S dans la matrice syngas ont été étudiés. Le premier a été analysé après deux semaines de stockage (Figure 4.9-A) tandis que le deuxième a été analysé dès la fin de l'essai d'épuration (Figure 4.9-B). La distribution des pertes en masse obtenue lors de ces deux essais est présentée dans le Tableau 4.5. Ces résultats montrent que la distribution des pertes en masse n'est que peu affectée par la durée de stockage du char. Le stockage tendrait uniquement à diminuer légèrement la proportion d'espèces soufrées désorbées à environ 470 °C.

Tableau 4.5 : Distribution des pertes en masses (en %) associées aux pics de DTG de ac.BF/DA_Syngas/H₂S analysé après 2 semaines de stockage et dès la fin du test d'épuration.

Température des pics de DTG (°C)	Distribution des pertes en masse (%)	
	Après 2 semaines	Après test d'épuration
260	14,0	12,5
470	61,5	66,0
600	13,5	11,2
730	11,0	10,3

Cependant, la Figure 4.9 met en lumière d'importantes différences quant à la composition du gaz libéré au cours de cette perte en masse. Après deux semaines de stockage (Figure 4.9-A), le gaz analysé entre 350 et 650 °C est principalement constitué de SO₂ et contient de faible quantité d'H₂S. En revanche, pour l'échantillon analysé dès

la fin du test épuration (Figure 4.9-B), cette perte en masse s'accompagne d'une libération d'H₂S nettement supérieure et d'une plus faible désorption de SO₂.

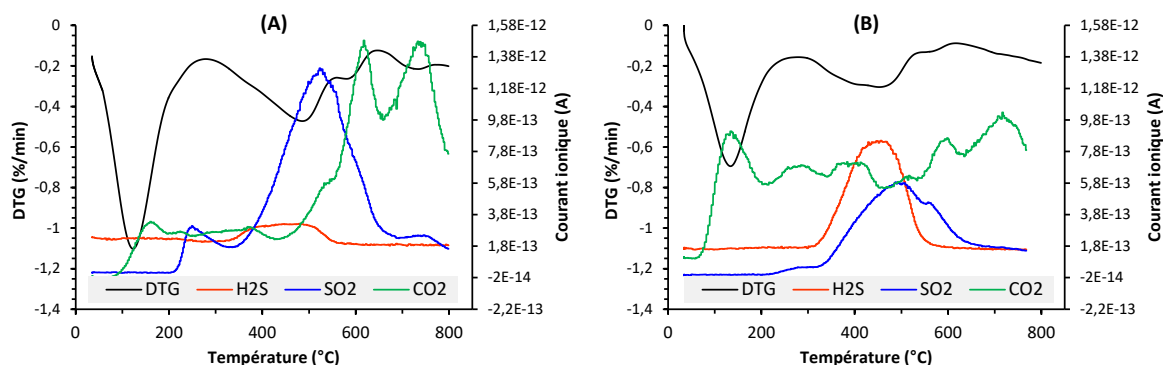


Figure 4.9 : Comparaison des analyses ATG-MS de ac.BF/DA après élimination d'H₂S dans une matrice syngas réalisées (A) après deux semaines de stockage, et (B) directement après la fin du test d'épuration.

Selon les données disponibles dans la littérature, une libération d'H₂S à cette température traduit la présence de polysulfures. Ces derniers semblent donc évoluer au cours du stockage dans l'air pour former des composés soufrés qui se décomposent sur la même gamme de température en libérant, non plus de l'H₂S, mais du SO₂. Selon la littérature, ces composés seraient des radicaux soufrés ou du soufre élémentaire. Ces résultats valident la seconde hypothèse formulée précédemment et indiquent qu'une partie des espèces adsorbées (polysulfures) évolue au cours du stockage des échantillons. Cependant, la distribution des pertes en masse n'est que très faiblement affectée par l'étape de stockage, ce qui ne modifie pas l'interprétation générale des résultats d'ATG-MS. La seule différence apportée par ce résultat concerne le pic DTG observé à environ 500 °C. En effet, le rapport H₂S/SO₂ du gaz libéré lors de cette perte en masse pourrait être plus important que celui observé dans les analyses réalisées.

4.3.4 Identification des phases minérales par spectroscopie Raman

Les analyses ATG-MS ont permis de montrer que la quantité d'H₂S physisorbée est faible. Cependant, il est difficile à partir de ces résultats de distinguer la présence d'espèces soufrées oxydées (de type SO₂) de celle de sulfures alcalins ou métalliques, car les températures de désorption/décomposition sont proches. La spectroscopie Raman a été utilisée afin de répondre à cette question en recherchant la présence de sulfures alcalins ou métalliques formés au cours de l'élimination d'H₂S. La spectroscopie Raman étant une analyse locale, au moins trois zones différentes sur deux particules de chaque échantillon ont été étudiées. Les résultats présentés ici ne sont donc pas représentatifs de l'ensemble des chars mais illustrent la présence d'espèces soufrées présentes localement à la surface des chars activés.

a) *ac.BF/DA*

Les spectres des échantillons *ac.BF/DA* après élimination d' H_2S possèdent des pics qui ne sont pas présents sur le char brut (Figure 4.10). Le pic principal est localisé à 1010 cm^{-1} et des pics moins intenses sont observés à 425, 495, 620 et 1115 cm^{-1} . Ces pics sont présents quelle que soit la composition de la matrice gazeuse et ont été détectés sur chaque zone analysée, ce qui indique une présence homogène de ce(s) composé(s). Les vues 3D de l'intensité des pics sur les surfaces analysées montrent qu'ils appartiennent à la même espèce minérale. Par exemple, les vues 3D de l'intensité des pics à 420, 620 et 1010 cm^{-1} observés sur *ac.BPU_Syngas/H₂S* sont présentées sur la Figure 4.11. Les trois pics sont répartis de manière homogène à la surface de l'échantillon, bien que le pic à 1010 cm^{-1} soit particulièrement intense dans le coin supérieur gauche de l'image (Figure 4.11).

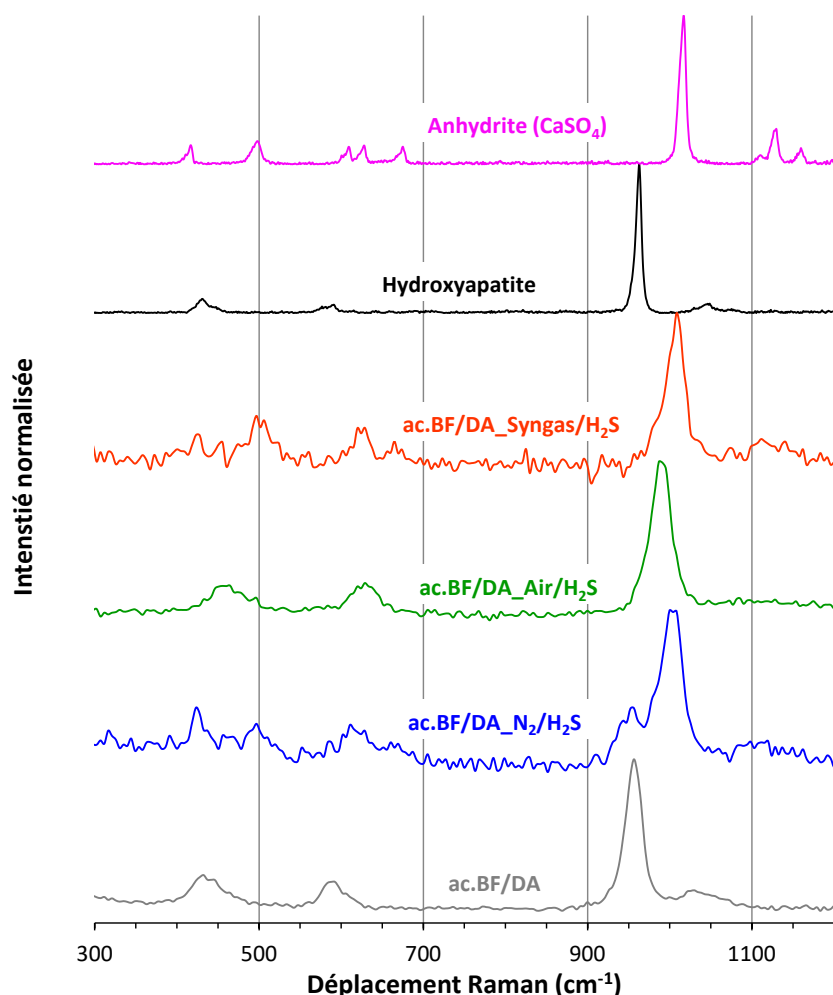


Figure 4.10 : Spectres Raman normalisés des chars *ac.BF/DA* après élimination d' H_2S dans différentes matrices gazeuses ainsi que les spectres de référence d'une hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) et de l'anhydrite (CaSO_4).

Les spectres expérimentaux ont été comparés à la base de données RRUFF [329]. La phase minérale formée durant l'élimination d' H_2S est identifiée comme étant un

sulfate naturel de calcium anhydre : l'anhydrite, de formule chimique CaSO₄ qui est un produit d'oxydation des espèces sulfurées (Figure 4.10). La formation de cette phase minérale ne dépend pas de la nature de la matrice gazeuse utilisée puisque les pics sont observés sur ac.BF/DA après élimination d'H₂S dans toutes les matrices gazeuses. La forte présence de calcium dans ac.BF/DA (20 %m) favorise l'immobilisation de l'H₂S par la formation d'anhydrite. Le calcium est initialement présent sous forme de petites particules d'oxyde (1-10 μm) bien distribuées à la surface, et d'hydroxyapatite Ca₅(PO₄)₃(OH). Pour mieux comprendre le mécanisme de formation de l'anhydrite, le spectre de ac.BF/DA_N₂/H₂S est étudié plus en détails.

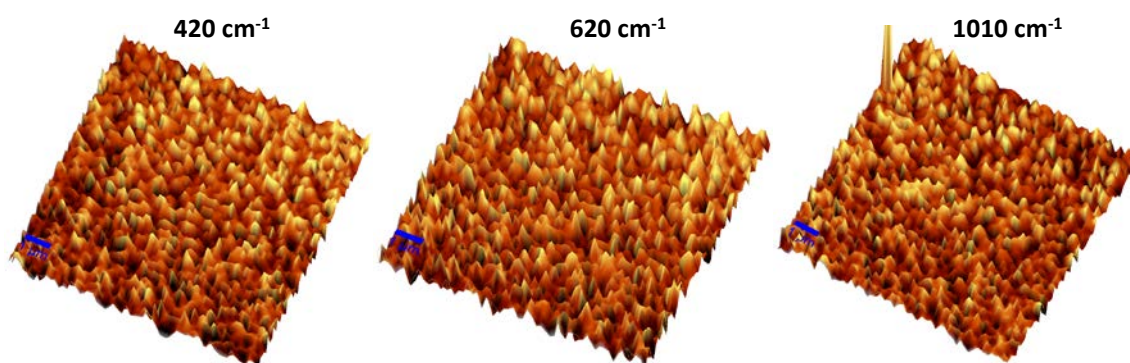


Figure 4.11 : Vues 3D des intensités des pics à 420, 620 et 1010 cm⁻¹ à la surface de ac.BF/DA_N₂/H₂S.

Le spectre de ac.BF/DA_N₂/H₂S (Figure 4.10) possède les pics de l'anhydrite ainsi que le pic caractéristique de l'hydroxyapatite à 960 cm⁻¹, d'intensité plus faible. Pour approfondir la compréhension de la chimie de ce char, des vues 3D de l'intensité des pics caractéristiques de ces deux espèces sont réalisées (Figure 4.12). Ces données montrent clairement que l'hydroxyapatite (960 cm⁻¹) et l'anhydrite (1010 cm⁻¹) sont concentrées en des points distincts. Cette observation indique que l'anhydrite est préférentiellement formée sur les petites particules d'oxyde de calcium bien distribuées à la surface du char, plutôt que sur les particules d'hydroxyapatite.

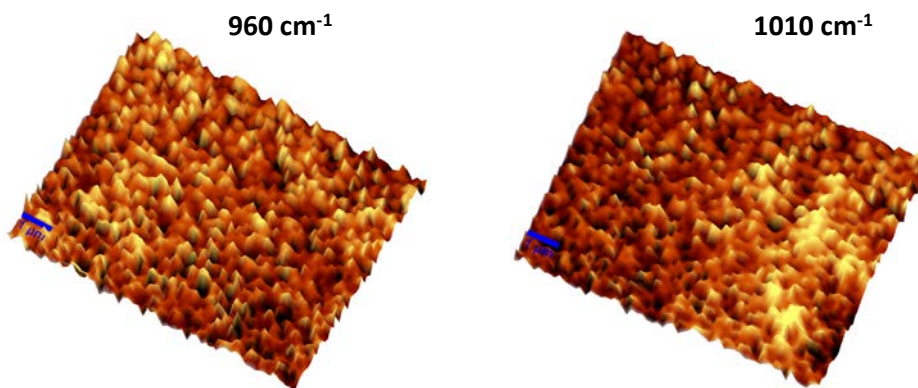


Figure 4.12 : Vues 3D des pics caractéristiques de l'hydroxyapatite (960 cm⁻¹) et de l'anhydrite (1010 cm⁻¹) à la surface de ac.BF/DA_N₂/H₂S.

b) *ac.BPU*

Des analyses ont été réalisées avec les chars *ac.BPU* récupérés après le test d'épuration dans la matrice N_2 et syngas (Figure 4.13). Sous atmosphère d'azote, malgré de nombreuses analyses réalisées sur six zones différentes, aucune zone riche en composés soufrés n'a été repérée et les deux spectres avant et après test d'épuration étaient caractéristiques des matériaux carbonés. Le char *ac.BPU* contient beaucoup plus de carbone et beaucoup moins de minéraux que *ac.BF/DA*. Sa surface spécifique et son volume microporeux sont nettement plus élevés que ceux du char *ac.BF/DA* et sa capacité d'épuration est environ 5 fois plus faible. Pour toutes ces raisons, il est plus difficile de repérer localement des zones riches en composés soufrés.

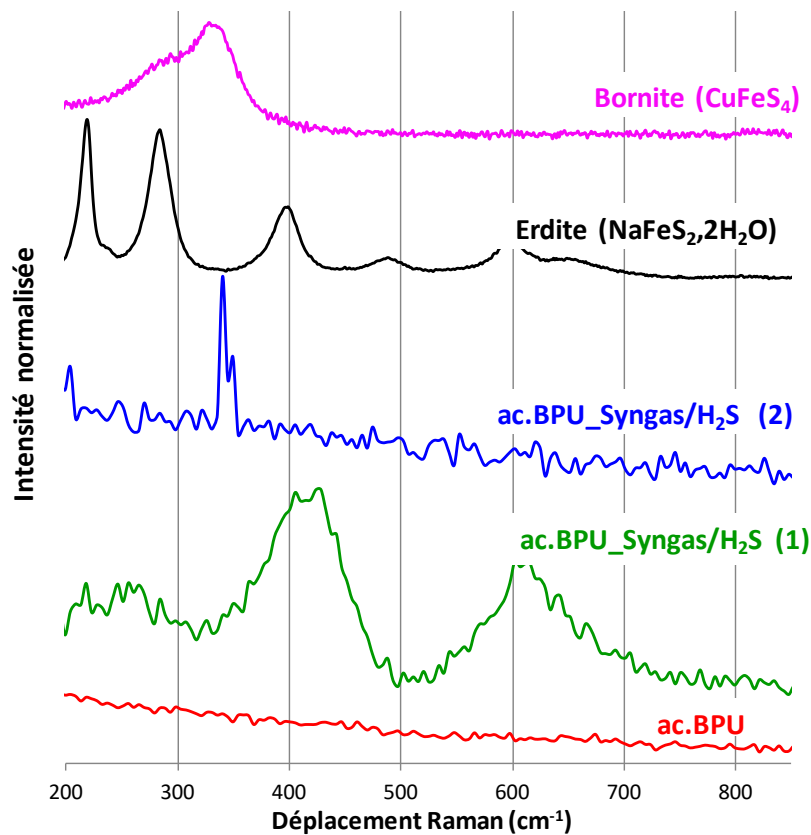


Figure 4.13 : Spectres Raman normalisés des chars *ac.BPU* après élimination d' H_2S dans différentes matrices gazeuses ainsi que les spectres de référence de la Bornite et de l'Erdite.

Sous atmosphère de syngas, parmi les quatre particules de char étudiées, deux spectres minéraux différents sont observés (Figure 4.13). Le premier (*ac.BPU_Syngas/H₂S* 1) est caractérisé par des pics à 240, 420 et 610 cm^{-1} , et le second (*ac.BPU_Syngas/H₂S* 2) par deux pics à 210 et 340 cm^{-1} . Ces pics ne sont pas observés sur le char initial, ce qui indique que ces nouvelles phases sont formées durant le test d'épuration. La grande diversité d'espèces minérales présentes dans le Bois de Palettes Usagées (BPU) explique la variété de phases soufrées formées lors de l'élimination d' H_2S et détectées par spectroscopie Raman.

La Figure 4.14 présente les vues 3D réalisées sur le premier spectre (ac.BPU_Syngas/H₂S 1). Les trois pics sont localisés au même endroit (dans le coin inférieur gauche de l'image) bien que les pics à 420 et 610 cm⁻¹ présentent une zone de forte intensité dans le coin inférieur droit de l'image (Figure 4.14). Ces résultats indiquent que les pics détectés par spectroscopie Raman proviennent d'une même espèce minérale.

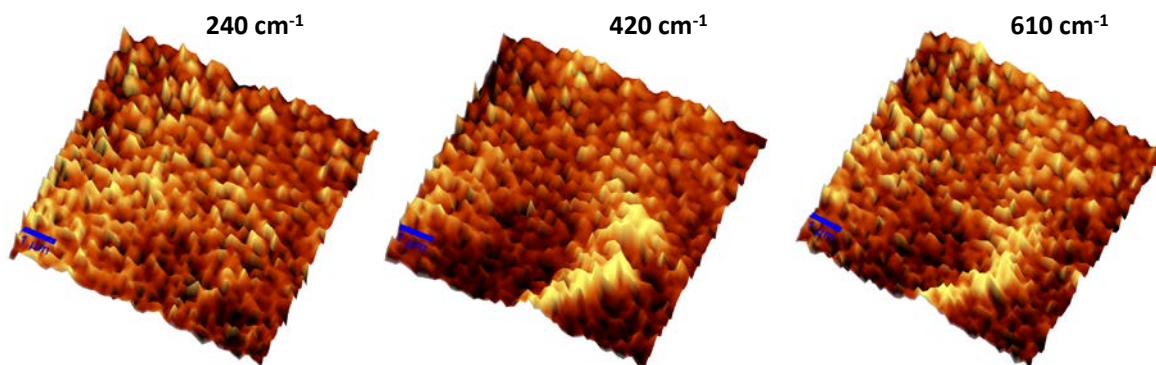


Figure 4.14 : Vues 3D des intensités des pics Raman à 240, 420 et 610 cm⁻¹ à la surface de ac.BPU_N₂/H₂S.

En comparant ce spectre avec la base de données RRUFF, aucune correspondance précise n'a pu être trouvée. Cependant, les minéraux contenant une liaison Fe-S présentent des pics dans les mêmes régions que ceux observés sur les spectres expérimentaux. Ainsi, le premier spectre expérimental (ac.BPU_Syngas/H₂S_1) présente de fortes similarités avec celui de l'Erdite (NaFeS₂·2H₂O), tandis que le second spectre (ac.BPU_Syngas/H₂S_2) contient un pic à 340 cm⁻¹ proche de celui observé sur le spectre de la Bornite (Cu₅FeS₄) (Figure 4.13). Ces deux phases minérales sont celles qui correspondent le mieux aux spectres expérimentaux, ce qui indique que des liaisons Fe-S sont formées au cours de l'adsorption-réaction d'H₂S sur ac.BPU. Ces résultats sont en accord avec les analyses de cendres réalisées par spectrométrie de fluorescence X (Tableau 3.7) et MEB/EDX ayant montré une quantité significative de fer dans la matrice carbonée de ac.BPU (3,6 %m).

4.3.5 Identification des phases minérales par DRX

Comme expliqué dans le chapitre 2, des DRX à haute énergie ont été réalisées par synchrotron à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) afin d'étudier la nature des espèces sulfurées adsorbées. Pour cela, une analyse par fonction de distribution de paires a été appliquée aux diffractogrammes. Cette fonction, nommée $G(r)$ et définie par l'Eq.(2.29), exprime la probabilité de localiser un atome à une distance r d'un atome pris comme origine. Contrairement à la spectroscopie Raman qui est une analyse locale, la DRX fournit une information à l'échelle globale.

Les chars ac.BPU et ac.BF/DA avant et après élimination d'H₂S dans l'azote ont été analysés (Figure 4.15). Aucune différence significative n'est observée entre les fonctions de distribution de paires des chars avant et après élimination d'H₂S. Ces résultats indiquent qu'aucune espèce soufrée adsorbée n'est présente en quantité suffisante pour être observée à l'échelle globale. Seules les techniques locales (telles que la spectroscopie Raman) permettent d'identifier une partie des espèces soufrées.

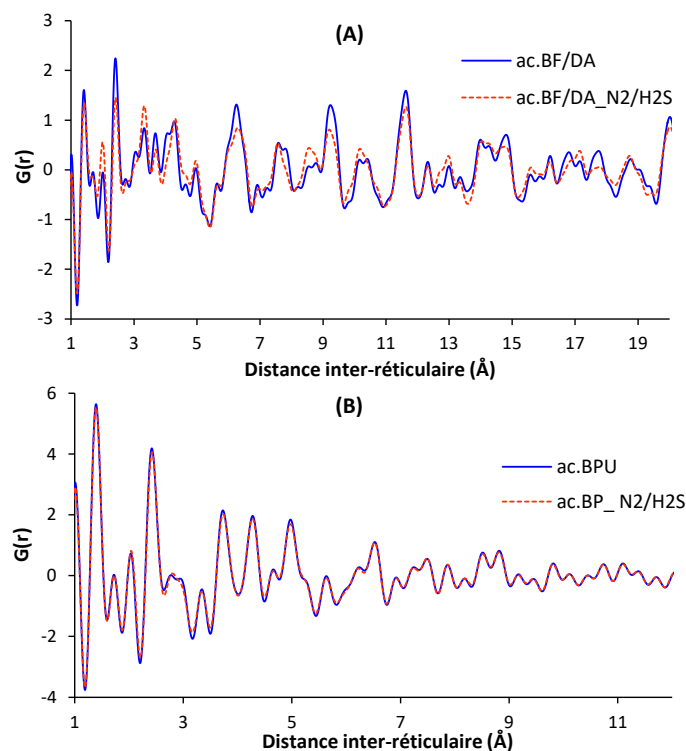


Figure 4.15 : Fonctions de distribution de paires appliquées aux diffractogrammes avant et après élimination d'H₂S dans l'azote de : (A) ac.BF/DA, et (B) ac.BPU.

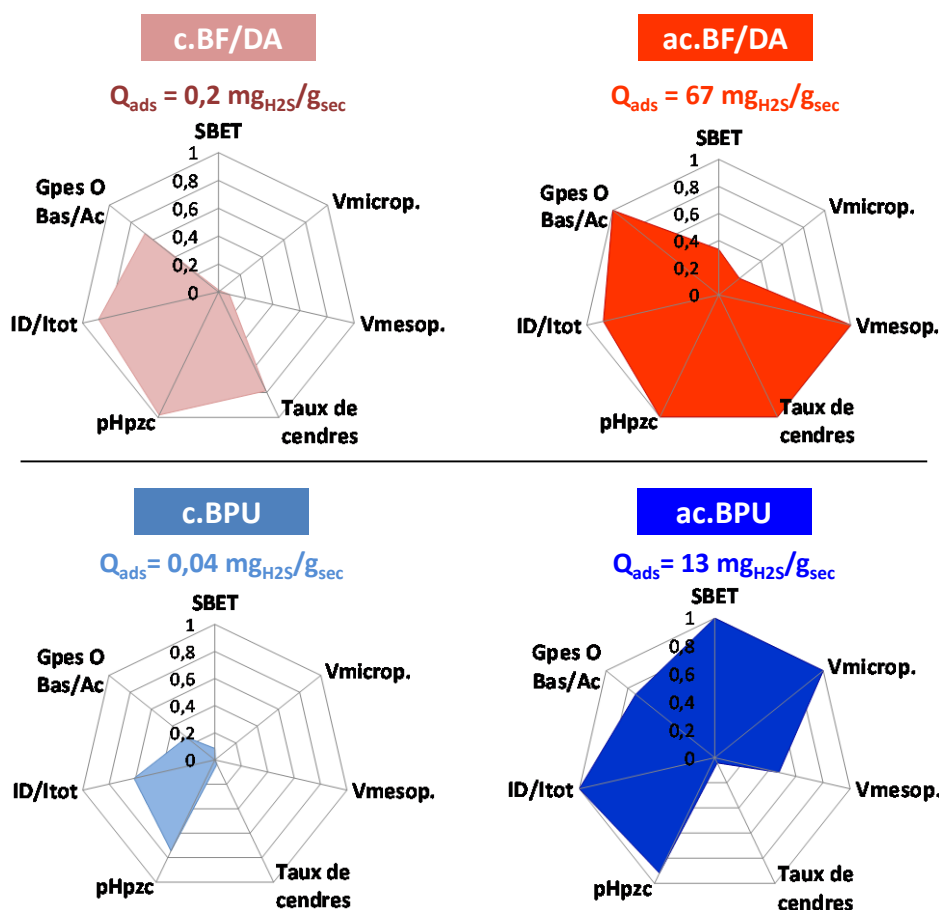
4.4 Influence des propriétés physico-chimiques

Le char de pyrolyse **c.BF/DA** possède une capacité d'épuration supérieure à celle de **c.BPU**. Son pH plus basique (9,6 contre 7,3 pour **c.BPU**, Tableau 3.5) peut favoriser l'adsorption et la dissociation de l'H₂S. De plus, sa teneur plus élevée en espèces minérales (47,0 contre 2,1 %m) est également susceptible d'immobiliser l'H₂S par la formation de sulfures alcalins et/ou métalliques, notamment grâce à la présence de particules d'oxyde de calcium (1-10 µm) bien distribuées à sa surface. Enfin, la structure carbonée de **c.BF/DA** est plus riche en structures désordonnées (principalement en structures de type graphène avec des défauts dans le plan) que le char **c.BPU**. Ces imperfections peuvent être liées aux groupes oxygénés qui, selon leur nature, peuvent favoriser l'oxydation (groupes basiques) [183,199–201], ou l'adsorption dissociative (groupe hydroxyle) de l'H₂S [213]. Enfin, malgré la quantité importante de

groupes oxygénés basiques (pyrones et quinone) présents à la surface de c.BF/DA (environ 1 mmol/g, Figure 3.30), la capacité d'épuration de ce char demeure très faible. Ces résultats montrent que l'impact isolé des groupes oxygénés sur la capacité d'épuration des chars n'est pas significatif. Notons que sous atmosphère d'azote, les deux chars de pyrolyse n'ont que de faibles capacités d'épuration (0,04 à 0,22 mg_{H₂S}/g_{sec}).

L'effet antagoniste de l'**oxygénation** peut trouver son explication dans les modifications des propriétés physico-chimiques des chars subies au cours de cette étape. Le char **ox.c.BPU** possède un taux de cendres et un pH plus élevés que c.BPU (Tableau 3.5). La teneur en structures carbonées désordonnées (bande I_D du spectre Raman) est également supérieure à celle du char de pyrolyse c.BPU (Tableau 3.10). La hausse de la concentration en groupes oxygénés peut aussi contribuer à la plus forte capacité d'épuration de ox.c.BPU (+ 37 %). A l'inverse, le char oxygéné **ox.c.BF/DA** possède un taux de cendres identique à celui du char initial c.BF/DA alors que sa concentration en groupes oxygénés est nettement inférieure (0,45 contre 2,2 mmol/g). Les raisons avancées pour expliquer la diminution de son efficacité épuratoire sont la baisse des structures carbonées désordonnées (bande I_D du spectre Raman), la réduction du volume microporeux (- 50 %) (Tableau 3.15) ainsi que la perte de groupes oxygénés. Les structures de type graphène avec des imperfections dans le plan semblent jouer un rôle important dans l'efficacité épuratoire des chars de pyrolyse et des chars oxygénés [182,213,218]. Les micropores sont quant à eux connus pour constituer des sites d'adsorption privilégiés. La baisse du volume microporeux durant l'oxygénation peut aussi contribuer à diminuer la capacité d'épuration de ox.c.BF/DA.

Comme montré dans le Chapitre 3, les **chars activés** à la vapeur d'eau à 850 °C se singularisent des autres chars par une porosité nettement plus développée en termes de surface spécifique et de volumes poreux. Les résultats d'élimination d'H₂S montrent donc que la hausse importante des capacités d'épuration des chars activés est fortement corrélée à leurs propriétés texturales. En revanche, cette caractéristique seule est insuffisante pour expliquer leurs performances. En effet, le char le plus efficace (**ac.BF/DA**) développe une surface spécifique 2,8 fois inférieure à celle de **ac.BPU** et un volume microporeux environ 3 fois plus faible. La Figure 4.16 compare les principales propriétés des chars BPU et BF/DA avant et après activation. Chaque propriété est normalisée par rapport à la valeur maximale obtenue sur les chars étudiés.



Valeurs à pleine échelle :

S_{BET} : 625m²/g ; $V_{\text{microp.}}$: 0,271 cm³/g ; $V_{\text{mesop.}}$: 0,053 cm³/g ;

Taux de cendres : 59,7 %m ; **pHpzc** : 9,8 ; **ID/I_{tot}** : 36,3 % ; **Gpes O Bas/Ac** : 72,8 %

Figure 4.16 : Comparatif des principales propriétés normalisées des chars BPU et BF/DA avant et après activation.

Pour **ac.BF/DA**, l'étape d'activation a permis d'augmenter sensiblement la concentration en cendres, la quantité de défauts dans les structures de type graphène, la proportion de groupes oxygénés basiques (quinone, pyrones) ainsi que le pH_{pzc}. De plus, le développement de la structure poreuse permet une bonne distribution des espèces minérales présentes à la surface du char, créant ainsi de nombreux sites d'adsorption-réaction. La combinaison de toutes ces propriétés est responsable de la bonne performance épuratoire de **ac.BF/DA**. Les sites actifs (principalement les particules de CaO) permettent de chimisorber une partie de l'H₂S (de 13 à 30 %), ce qui résulte en la formation d'anhydrite (CaSO₄). Une autre information intéressante concerne l'influence de la taille des pores. Alors que les micropores sont présentés dans la littérature comme des sites d'adsorption privilégiés, les espèces soufrées sont fixées sur **ac.BF/DA** au sein des micropores inférieurs à 10 Å et des mésopores de diamètre inférieur à 70 Å. Ces résultats sont cohérents avec la dimension des molécules d'H₂S (1,9 Å). Ainsi, ces résultats montrent qu'un char mésoporeux peut avoir une bonne

efficacité de traitement. Enfin, la grande capacité épuratoire de ce char activé par rapport aux données de la littérature pour des matériaux similaires s'explique principalement par sa plus grande surface spécifique (220 m²/g). En effet, les chars produits à partir de boues de STEP et utilisés pour l'adsorption d'H₂S présentent des surfaces spécifiques inférieures à 100 m²/g [76,351]. Dans notre étude, la surface spécifique élevée développée par activation à la vapeur d'eau peut s'expliquer par la teneur en carbone relativement importante des déchets initiaux BF et DA (40 et 41 %m, respectivement). Cependant, d'autres études utilisant les charbons actifs formés à partir de boues d'épuration comme adsorbants dans le traitement des eaux ont montré que des surfaces spécifiques encore plus élevées peuvent être obtenues [352].

Pour **ac.BPU**, la hausse significative du pH au cours de l'activation (de 7,3 à 9,0) et de la quantité de structures carbonées de type graphène avec des défauts dans le plan (la bande I_D du spectre Raman augmente de 14,1 %) favorisent l'élimination de l'H₂S. Ces deux évolutions peuvent s'expliquer par la formation de groupes oxygénés basiques au cours de l'activation. De plus, la surface spécifique importante (625 m²/g) et le grand volume microporeux (0,27 cm³/g) de ce char sont aussi des caractéristiques favorables à l'adsorption d'H₂S. En effet, les micropores constituent des sites d'adsorption privilégiés par effet de confinement tandis que le développement de la surface spécifique améliore la distribution des espèces minérales. Cela augmente la surface d'échange et mène à la chimisorption d'H₂S sur les particules à base de fer. Le soufre se retrouve en partie immobilisé par des liaisons Fe-S proches de celles rencontrées dans l'Erdite (NaFeS₄·2H₂O) ou la Bornite (Cu₅FeS₄).

La Figure 4.16 montre que les deux chars activés partagent un p*H*_{pzc} basique, une surface spécifique élevée, un grand ratio de groupes oxygénés basiques sur groupes oxygénés acides. Ces trois propriétés sont donc fondamentales pour la capacité épuratoire des chars par adsorption-réaction. Toutefois, la différence d'efficacité observée entre ces deux matériaux est élevée, de l'ordre de cinq fois plus importante pour ac.BF/DA quelle que soit la matrice gazeuse étudiée. Cela peut s'expliquer par la teneur élevée d'espèces minérales du char ac.BF/DA ainsi que par son volume mésoporeux important. En effet, l'élimination d'H₂S est nettement favorisée par les espèces minérales, en particulier les composés métalliques Ca, Mg, Fe, Al [353]. L'H₂S est alors partiellement immobilisé par la formation de sulfates alcalins (CaSO₄) et de sulfures métalliques (liaisons Fe-S). Le sodium (non quantifié par fluorescence X) ne semble pas intervenir directement dans le mécanisme d'immobilisation de l'H₂S puisqu'aucun sulfure ou sulfate de sodium n'a été détecté après les tests d'épuration. La mésoporosité favorise quant à elle le stockage des produits soufrés.

4.5 Influence du temps de passage

Bien que l'impact des cinétiques d'adsorption soit généralement moins important que celui des équilibres thermodynamiques, son étude peut fournir des renseignements sur les mécanismes épuratoires mis en jeu. Pour des réactions de physisorption, la cinétique apparente de la réaction est limitée par le processus de transport. Pour des réactions de chimisorption, la réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat constitue généralement l'étape limitante.

Pour ces raisons, l'influence du temps de passage du gaz au sein du lit d'adsorbant (τ) sur la capacité épuratoire des chars activés a été étudiée. Pour chaque matériau, les capacités d'adsorption sont déterminées pour trois temps de passage distincts qui ont été modifiés en ajustant le débit de gaz. La hauteur de lit est quant à elle conservée dans tous les essais à 2,35 cm. Les conditions opératoires sont listées dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Conditions opératoires des tests étudiant l'influence du temps de passage.

Q_v (L/min)	Hauteur de lit (cm)	τ (s)	Matrice gazeuse	Chars	Prétraitement	$C_{\text{percée}}$ (ppm)
0,18	2,35	1,2	N ₂ /H ₂ S	ac.BPU et ac.BF/DA	non	200
0,72	2,35	0,3	N ₂ /H ₂ S	ac.BPU et ac.BF/DA	non	200
0,14	2,35	2,0	N ₂ /H ₂ S	ac.BPU	non	200
0,29	2,35	0,75	N ₂ /H ₂ S	ac.BF/DA	non	200

La matrice gazeuse N₂/H₂S (200 ppmv) est utilisée pour chaque essai et les chars ne subissent aucun prétraitement préalable. Les essais s'arrêtent quand la concentration de percée ($C_{\text{percée}}$) atteint 200 ppmv. Des temps de passage inférieurs ou égaux à 1,2 s ont été employés pour ac.BF/DA afin de réduire la durée des essais (durée de 6,3 jours pour $\tau=1,2$ s).

La Figure 4.17-A présente le cumul des quantités d'H₂S éliminées au cours du temps (H_2S_{ads}) pour les trois essais réalisés avec ac.BPU. Ces résultats montrent que l'efficacité épuratoire du matériau dépend fortement du temps de passage du gaz au sein du lit. Lorsque le temps de passage passe de 0,3 à 2 secondes, la capacité d'épuration augmente de 84 %. Des résultats similaires sont obtenus avec le char activé ac.BF/DA (Figure 4.17-B). Une hausse du temps de passage du gaz au sein du lit de char de 0,3 à 1,2 s permet d'améliorer sa capacité d'épuration de 163 %.

Pour les deux chars activés, les capacités épuratoires varient linéairement avec le temps de passage sur la gamme étudiée (Figure 4.18). La pente des droites indique que les performances de ac.BF/DA varient plus fortement avec les conditions

hydrodynamiques que celles de ac.BPU. Ces résultats suggèrent que l'étape limitante de ce processus d'adsorption est l'étape de transport (ou de diffusion) des polluants au sein du milieu poreux. Aussi, des tests d'optimisation du temps de passage permettraient de maximiser la capacité d'épuration des matériaux.

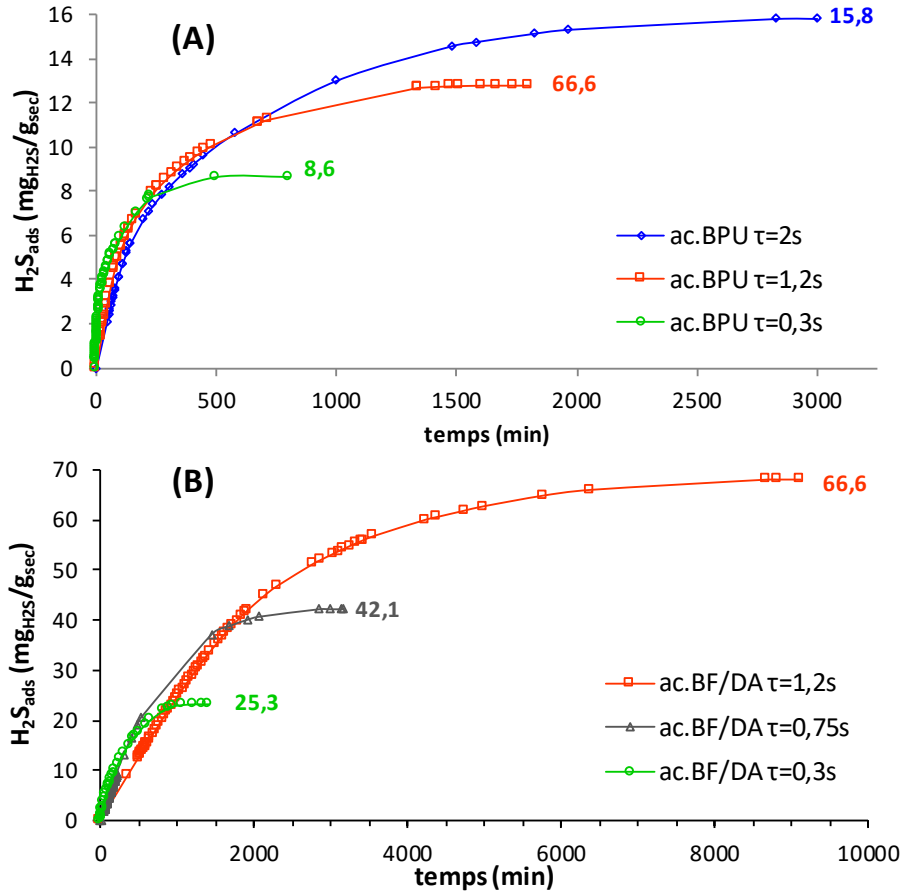


Figure 4.17 : Influence du temps de passage sur la quantité cumulée d'H₂S éliminée par (A) ac.BPU, et (B) ac.BF/DA (matrice : N₂ : 99,98 %, H₂S : 200 ppm ; T=21-23 °C).

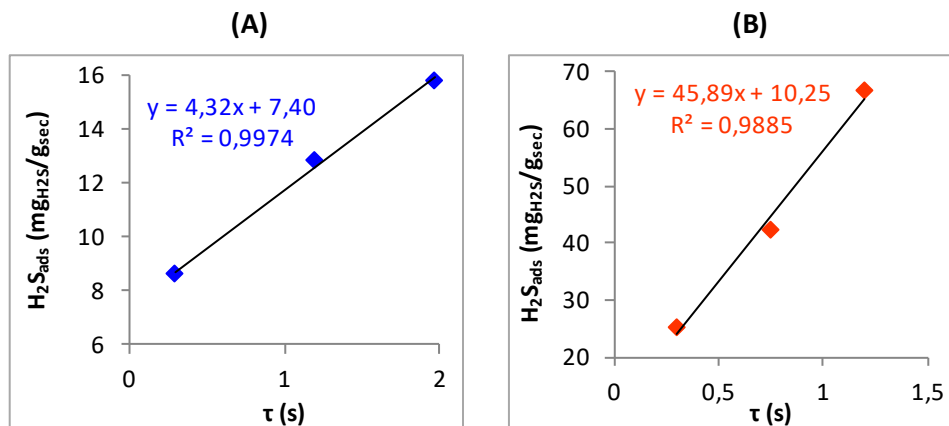


Figure 4.18 : Relation entre le temps de passage du gaz au sein du lit d'épuration (τ) et la capacité d'épuration de (A) ac.BPU, et (B) ac.BF/DA.

Le coefficient de transfert de matière externe et l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle ont été calculés (voir Annexe 4.1) et les résultats sont résumés dans le Tableau 4.7. L'épaisseur de la couche limite diffusionnelle (δ_C) diminue de 0,58 à 0,27 mm pour des temps de passage de 2,0 et 0,3 s respectivement. Pour ces mêmes temps de passage, le rapport $\delta_C/\sqrt{2D_{H_2S-N_2}}$ varie entre 10 et 21, ce qui indique que la résistance au transfert de matière externe est relativement faible ($D_{H_2S-N_2}$ correspond au coefficient de diffusion moléculaire de l' H_2S dans l'azote, voir Annexe 4.1).

Tableau 4.7 : Evaluation des coefficients de transfert de matière externe et de l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle en fonction du temps de passage.

Q_v (L/min)	τ (s)	u_0 (m/s)	Re	Sh	k_C (m/s)	δ_C (m)
0,14	2,0	$1,52 \cdot 10^{-2}$	1,52	2,66	$2,92 \cdot 10^{-2}$	$5,83 \cdot 10^{-4}$
0,18	1,2	$1,95 \cdot 10^{-2}$	1,96	2,75	$3,01 \cdot 10^{-2}$	$5,64 \cdot 10^{-4}$
0,29	0,75	$3,14 \cdot 10^{-2}$	3,15	4,12	$4,52 \cdot 10^{-2}$	$3,76 \cdot 10^{-4}$
0,72	0,3	$7,80 \cdot 10^{-2}$	7,82	5,66	$6,21 \cdot 10^{-2}$	$2,74 \cdot 10^{-4}$

4.6 Tests de régénération

La régénération des matériaux est un point clé pour leur utilisation industrielle. Trop souvent négligée, la capacité d'un adsorbant à se régénérer efficacement et à moindre coût détermine la viabilité économique de son utilisation. Pour des contraintes de quantité de gaz disponibles et de temps, ces essais se sont principalement concentrés sur le char ac.BPU. Différentes méthodes de régénération ont été testées : des régénérations thermiques sous azote d'une durée de 1h30 à 105, 550 et 750 °C, ainsi qu'un lavage à l'eau à température ambiante sous agitation durant 24 heures. Les tests d'épuration ont été réalisés dans la matrice gazeuse N_2/H_2S .

L'efficacité de la régénération est calculée selon l'Eq.(2.11) :

$$\eta_{\text{régé}} = \frac{Q_{\text{ads après régénération}}}{Q_{\text{ads avant régénération}}} * 100 \quad \text{Eq.(4.31)}$$

Les résultats obtenus pour le char ac.BPU sont présentés sur la Figure 4.19. L'efficacité du lavage à l'eau est très faible (8 %) ce qui suggère que les composés soufrés formés durant l'adsorption ne sont pas solubles dans l'eau, et/ou la surface lavée devient moins réactive. Ce résultat conforte l'identification de la nature des phases soufrées réalisée à l'aide des analyses Raman et ATG-MS. Comme observé sur ces analyses, des espèces soufrées se décomposent jusqu'à 650 °C. C'est pourquoi, l'efficacité des régénérations thermiques augmente avec la hausse de la température. Cependant, malgré une température de régénération supérieure à celle de désorption des espèces soufrées (750 °C), l'efficacité de régénération n'excède pas 80 % lors du second cycle d'adsorption. Cette tendance indique que le char ac.BPU peut subir des modifications

au cours de la régénération (telles que la dégradation des groupes oxygénés ou des structures de type graphène avec des imperfections dans le plan), où qu'une partie du soufre est trop fortement chimisorbée pour être désorbée à 750 °C.

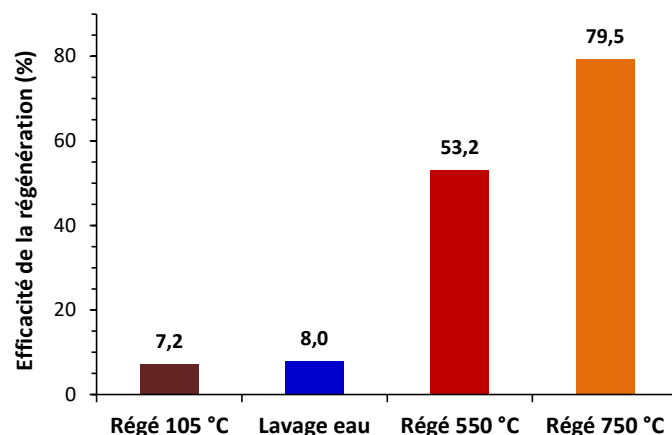


Figure 4.19 : Efficacité des régénérations du char ac.BPU en termes de capacité d'épuration.

La même méthode de régénération a ensuite été appliquée au char activé ac.BF/DA. Après une régénération thermique à 750 °C, ac.BF/DA recouvre intégralement sa capacité d'épuration initiale (Figure 4.20). Toutes les espèces soufrées adsorbées sont éliminées de la surface du char au cours du traitement thermique. D'autres cycles adsorption/régénération devront être réalisés sur ce matériau pour déterminer le nombre total de cycles pouvant être réalisés sans réduire l'efficacité épuratoire du char.

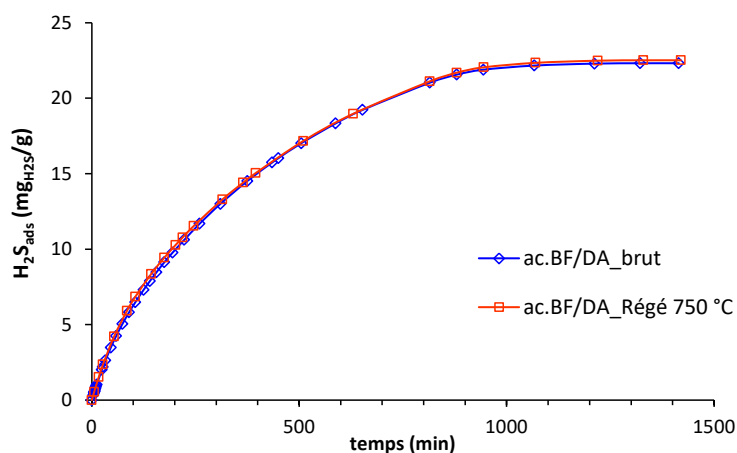


Figure 4.20 : Quantité cumulée d'H₂S éliminée au cours du temps par ac.BF/DA brut et après une régénération thermique à 750 °C.

4.7 Influence du taux d'humidité

Comme démontré dans le Chapitre 1, l'humidité peut jouer un rôle déterminant dans le mécanisme d'adsorption-réaction de l'H₂S. Certaines études ont montré le rôle bénéfique de l'humidité pour la capacité d'épuration des chars tandis que d'autres ont

constaté un effet préjudiciable. Des essais ont été réalisés dans trois conditions d'humidité différentes : **(a)** chars non séchés avant le test d'adsorption, **(b)** chars séchés à l'étuve à 105 °C au moins 24 h avant les tests d'adsorption, et **(c)** chars pré-humidifiés dans une étuve à humidité contrôlée (HR=80 % à 30 °C) durant au moins 24 h. Deux matrices gazeuses différentes ont été utilisées : N₂/H₂S et Air/H₂S dans le but d'étudier l'influence de l'oxygène en présence d'humidité. Les conditions opératoires choisies sont listées dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Conditions opératoires utilisées pour les tests relatifs à l'étude de l'humidité sur l'élimination d'H₂S.

Q _v (L/min)	Hauteur du lit (cm)	τ (s)	Composition du gaz (%vol)	C _{percée} (ppm)
0,72	2,35	0,3	N ₂ (99,98) ; H ₂ S (0,0002)	100
0,72	2,35	0,3	Air (99,98) ; H ₂ S (0,0002)	100

Un débit élevé (0,72 L/min) est utilisé de manière à réduire la durée des essais. Pour des contraintes de ressources disponibles, les capacités d'épuration ont été déterminées à une concentration de percée (C_{percée}) de 100 ppmv.

4.7.1 Humidité des chars activés

Le Tableau 4.9 présente les pertes ou gains en masse des chars activés au cours des prétraitements (séchage ou pré-humidification). Le char ac.BF/DA contient initialement 4,3 %m d'humidité contre 5,1 %m pour ac.BPU. L'étape de séchage permet d'éliminer cette humidité. Au cours de la pré-humidification, l'eau captée par le char représente respectivement 28,6 % et 15,7 % de la masse initiale de ac.BF/DA et ac.BPU. La quantité d'H₂O captée par le char riche en espèces minérales (ac.BF/DA) est nettement supérieure à celle captée par ac.BPU, malgré sa surface spécifique plus faible. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature indiquant que les charbons actifs à base de bois possèdent une surface plutôt hydrophobe [109].

Tableau 4.9 : Evolution de la masse des chars au cours des prétraitements.

Chars	Δm prétraitement (%m)
ac.BF/DA séché à 105 °C	- 4,3
ac.BF/DA pré-humidifié	+ 28,6
ac.BPU séché à 105 °C	- 5,1
ac.BPU pré-humidifié	+ 15,7

4.7.2 Adsorption en matrice N₂/H₂S

Le Tableau 4.10 présente la capacité d'épuration en H₂S des chars activés en matrice N₂/H₂S après différents prétraitements influençant leur taux d'humidité. Les

capacités sont données pour une concentration de percée de 100 ppmv. Les résultats montrent que la présence d'humidité modifie significativement l'efficacité épuratoire de ac.BPU. En effet, ce char contient initialement 5,1 %m d'humidité. La présence de cette humidité permet d'améliorer de 110 % la quantité d'H₂S éliminée (2,2 mg_{H₂S}/g contre 1,0 mg_{H₂S}/g après séchage).

Le taux d'humidité de ac.BFDA est abaissé de 4,3 à 0 % après séchage, ce qui diminue la capacité d'épuration de 7,0 à 2,1 mg_{H₂S}/g_{sec}. Comme pour ac.BPU, le taux d'humidité du char non prétraité permet d'améliorer l'efficacité épuratoire de ac.BF/DA. Lorsque le taux d'humidité de ac.BF/DA augmente au cours de la pré-humidification (de 4,3 à 28,6 %m), la capacité d'épuration du matériau passe de 7,0 à 7,2 mg_{H₂S}/g_{sec}. L'effet bénéfique de l'humidité est nettement plus prononcé lorsqu'elle passe de 0 à 4,3 %m (hausse de la capacité d'épuration de 255 %) que lorsqu'elle augmente de 4,3 à 28,6 %m (hausse de la capacité d'épuration de 3 %). Des phénomènes d'adsorption compétitive entre l'eau et l'H₂S ont déjà été démontrés dans la littérature dans une matrice gazeuse composée d'hélium [203]. L'eau adsorbée à la surface peut également limiter la vitesse de diffusion de l'H₂S vers les sites actifs. La solubilité de l'H₂S dans l'eau à 20 °C est de 3980 mg/L [196]. Pour le cas du matériau ayant le plus fort taux d'humidité (ac.BF/DA après humidification : 28,6 %m), la dissolution de l'H₂S dans l'eau représente au maximum 0,11 mg_{H₂S}/g_{sec}. L'effet bénéfique de l'humidité pour l'élimination d'H₂S s'explique donc par l'apparition d'autres mécanismes.

Tableau 4.10 : Capacité d'épuration des chars activés en matrice N₂/H₂S pour différents prétraitements.

Chars	Q _{ads} (mg _{H₂S} /g _{sec}) (pour C _{percée} =100 ppm)
ac.BPU séché à 105 °C	1,0
ac.BPU	2,2
ac.BF/DA séché à 105 °C	2,1
ac.BF/DA	7,0
ac.BF/DA pré-humidifié	7,2

4.7.3 Adsorption en matrice Air/H₂S

Les tests d'épuration réalisés sans prétraitement ont précédemment montré que l'air (plus précisément l'oxygène de l'air) avait un effet défavorable sur la capacité d'épuration du char activé ac.BF/DA (Figure 4.4). Or, si les mécanismes proposés dans la littérature se vérifient, la présence d'oxygène doit augmenter la quantité d'H₂S éliminée en favorisant son oxydation [195]. Pour le vérifier, la capacité d'épuration des

chars activés séchés, bruts et pré-humidifiés ont été déterminées dans une matrice Air/H₂S.

Les capacités d'adsorption de ac.BPU sont exposées dans le Tableau 4.11. L'efficacité épuratoire de ac.BPU augmente significativement avec la présence d'humidité. En effet, la capacité d'épuration du char sec est multipliée par 2,7 pour le char sans prétraitement, et par 5 après l'étape de pré-humidification. L'humidité joue donc un rôle bénéfique pour la capacité d'épuration du char activé ac.BPU en présence d'oxygène. Pour ac.BPU séché, les capacités d'adsorption en matrices gazeuses Air/H₂S et N₂/H₂S sont comparables (respectivement 0,9 et 1,0 mg_{H₂S}/g_{sec}). La présence de 5,1 %m d'humidité dans le char non prétraité permet d'augmenter sa capacité d'épuration de 10 % en matrice Air/H₂S. Cela suggère que l'oxygène favorise l'élimination d'H₂S uniquement en présence d'eau.

Les résultats présentés dans le Tableau 4.11 montrent que la capacité d'épuration du char ac.BF/DA est significativement améliorée par la présence d'oxygène. En effet, les capacités d'épuration obtenues en matrice Air/H₂S sont nettement supérieures à celles déterminées lors des essais N₂/H₂S. L'effet isolé de l'oxygène est observé en l'absence d'humidité, durant les essais réalisés avec le char ac.BF/DA séché à 105 °C. En matrice Air/H₂S, cette capacité d'épuration est de 6,0 mg_{H₂S}/g_{sec} contre seulement 2,1 mg_{H₂S}/g_{sec} en matrice N₂/H₂S.

Tableau 4.11 : Capacité d'épuration des chars activés en matrice Air/H₂S pour différents prétraitements.

Chars	Capacités d'épuration x/M (pour $C_{percée}=100$ ppm)
	(mg _{H₂S} /g _{sec})
ac.BPU séché à 105 °C	0,9
ac.BPU	2,4
ac.BPU pré-humidifié	4,5
ac.BF/DA séché à 105 °C	6,0
ac.BF/DA	8,6
ac.BF/DA pré-humidifié	14,4

Contrairement aux essais réalisés en matrice gazeuse N₂/H₂S, la hausse du taux d'humidité augmente significativement la capacité d'épuration de ac.BF/DA (Tableau 4.11). Lorsque le taux d'humidité du char passe de 4,3 à 28,6 %m, la capacité d'épuration (sur base sèche) augmente de 67 % (contre seulement 17 % en matrice N₂). Ces résultats montrent que l'effet bénéfique de l'humidité est nettement plus prononcé en présence d'oxygène.

L'effet positif de l'humidité sur l'élimination d'H₂S, en particulier en présence simultanée de l'oxygène de la matrice air, peut être expliqué par les phénomènes suivants :

- L'H₂S est soluble dans l'eau. La présence d'humidité renforce donc l'élimination de l'H₂S par absorption.
- Une fois dissoute dans l'eau, la molécule d'H₂S peut être dissociée en d'autres espèces sulfurées (HS⁻ et S²⁻) en fonction du pH du milieu. L'oxydation des espèces sulfurées est fortement accélérée dans le milieu aqueux par rapport au milieu sec. Ceci a récemment été mis en évidence par d'autres études de notre équipe de recherche à Mines Albi [190,197].
- La présence d'humidité peut permettre de disperser les produits d'oxydation, en particulier les protons. Chaque molécule d'H₂S contient deux protons (H⁺) et certains processus d'oxydation libèrent ces deux protons, comme par exemple l'oxydation d'H₂S en soufre élémentaire, SO₂ ou SO₃... La dispersion des protons dans le film d'eau est décisive pour le maintien des processus d'oxydation d'H₂S dans le temps, car elle évite l'acidification du milieu. Cependant, ce processus est principalement rencontré dans les milieux aqueux ou lorsque l'H₂S est contenu dans de l'air humide balayant continuellement le lit d'adsorption.

La capacité d'épuration de ac.BF/DA non prétraité en matrice Air/H₂S est nettement supérieure à celle obtenue en matrice N₂/H₂S pour une concentration de percée de 100 ppmv (8,6 contre 7,0 mg_{H₂S}/g_{sec}). Ces résultats sont en désaccord avec ceux présentés sur la Figure 4.4 qui montrent le rôle néfaste de l'air sur l'efficacité épuratoire de ac.BF/DA pour une concentration de percée de 200 ppmv. Ainsi, l'oxygène semble favoriser l'élimination d'H₂S au début du traitement (jusqu'à C_{percée}=100 ppmv), puis jouer un rôle néfaste au cours de la seconde moitié du test (entre 100 < C_{percée} < 200 ppmv). Couplée aux analyses de pH et d'ATG, cette observation indique que l'oxygène favorise l'oxydation de l'H₂S en espèces acides au début d'essai, puis l'acidification progressive du char réduit l'adsorption d'H₂S.

4.8 Schéma réactionnel

Sur la base des résultats obtenus dans cette étude et des données de la littérature, un schéma réactionnel général de l'élimination d'H₂S a pu être proposé (Figure 4.21). Celui-ci tient compte des conditions opératoires (humidité, oxygène) ainsi que des propriétés physico-chimiques des chars. Le pH des chars activés étant toujours supérieur à 7, les réactions en milieu acide n'ont pas été retenues. Ce mécanisme complexe d'adsorption-réaction inclut de nombreuses réactions menant à la formation de divers produits sulfurés.

Dans un premier temps, les molécules d'H₂S sont fixées au char par des réactions acido-basiques ainsi que par sorption (adsorption et absorption). La quantité d'H₂S fixée par ces réactions augmente lorsque la basicité du char est importante. Selon les

propriétés physico-chimiques des chars, l' H_2S est immobilisé sous forme d'ions HS^- et S^{2-} , de sulfures métalliques (Me_yS_x) ou simplement physisorbé sous forme d' H_2S . Les ions HS^- sont formés soit par dissolution de l' H_2S dans l'humidité du char formant un film d'eau à la surface, soit par adsorption dissociative. Pour que l' H_2S se dissolve en HS^- dans le film d'eau, le pH du char doit être supérieur à la première constante de dissociation de l' H_2S (7,2). En effet, le diagramme de prédominance (Figure 1.8) montre que les ions HS^- sont majoritaires sur la gamme de pH présentée par les chars au cours du traitement (le pH des chars varie entre 8,0 et 11,5) [197]. L'adsorption dissociative de l' H_2S à la surface des chars est favorisée par les groupes oxygénés hydroxyles et les pH basiques [184,213,214].

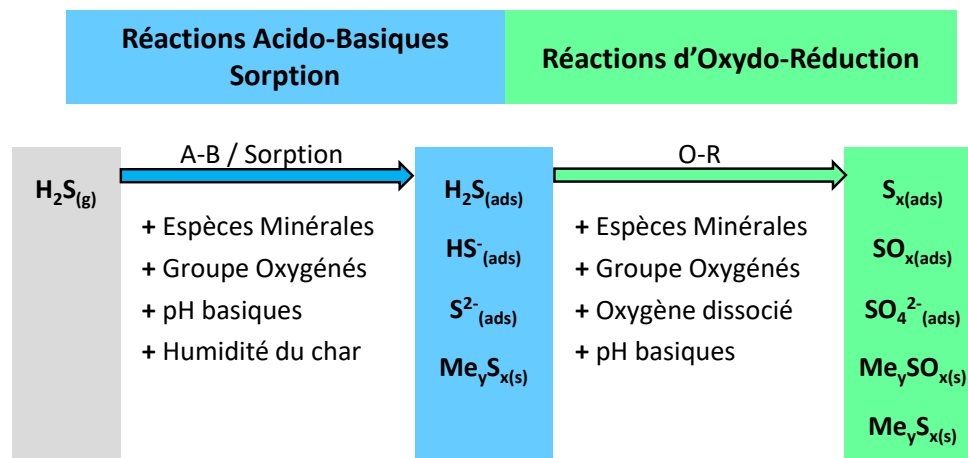


Figure 4.21 : Schéma réactionnel proposé pour l'élimination d' H_2S sur les chars activés en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et des conditions opératoires.

Dans un deuxième temps, différentes réactions d'oxydo-réduction ont lieu. Celles-ci peuvent former une grande variété d'espèces soufrées (S_x , SO_x , SO_4^{2-} , Me_ySO_x et Me_yS_x). Le soufre élémentaire et/ou le polysulfure peuvent être formés par oxydation des ions HS^- par les groupes oxygénés (notamment les groupes basiques de type quinone et pyrones) présents en quantité importante à la surface des chars activés (Figure 3.30). Cette réaction est favorisée par les pH basiques. Pour des pH locaux inférieurs à 7, l'oxydation de l' H_2S par les groupes fonctionnels peut former des SO_x voire des ions sulfates SO_4^{2-} . La sulfuration des espèces métalliques peut être favorisée par la présence d'hydrogène et mener à la formation de sulfures métalliques (Me_yS_x). La contribution de l'hydrogène dans ce mécanisme de sulfuration peut expliquer pourquoi les liaisons (Fe-S) n'ont été détectées sur ac.BPU qu'après adsorption d' H_2S en matrice syngas (contenant 30 % d' H_2) et non en matrice N_2 (paragraphe 4.3.4.b). Enfin, les sulfures alcalins produits par des réactions acido-basiques peuvent être oxydés en sulfates alcalins au contact des groupes oxygénés ou de l'oxygène dissocié. L'anhydrite (CaSO_4) détecté sur les spectres Raman du char ac.BF/DA peut être formé par ces réactions.

Conclusion

Ce chapitre s'est intéressé à l'élimination d'H₂S présent dans diverses matrices gazeuses (azote, air, syngas) par différents chars produits à partir de déchets. L'H₂S est un des polluants principaux du syngas issu de la pyro-gazéification et se trouve à une concentration variant généralement entre 100 et 200 ppmv. Pour pouvoir être valorisé comme combustible dans les moteurs à gaz, le syngas doit présenter une teneur en H₂S inférieure à 70 ppmv. Pour les autres applications du syngas (turbine à gaz, synthèse de méthanol, Fischer-Tropsch...), la concentration en H₂S doit être inférieure à 1 ppmv. Trois chars de pyrolyse sans post-traitement (c.BPU, c.BF/DA, c.BPU/BF/DA), trois chars de pyrolyse fonctionnalisés par oxygénation (ox.c.BPU, ox.c.BF/DA, ox.c.BPU/BF/DA), et deux chars de pyrolyse activés à la vapeur d'eau à 850 °C (ac.BPU, ac.BF/DA) ont été étudiés dans cette thèse.

Les chars de pyrolyse, peu poreux, présentent de très faibles capacités d'épuration ($< 0,22 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{sec}}$). L'oxygénation a permis d'améliorer l'efficacité épuratoire du char de bois en augmentant la quantité de groupes oxygénés et de structures carbonées de type graphène contenant des défauts dans le plan. Les chars activés à la vapeur d'eau possèdent quant à eux une capacité d'épuration nettement supérieure à celle des autres chars : 67 et 13 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{sec}}$ pour ac.BF/DA et ac.BPU, respectivement. Cette étude a mis en évidence les propriétés physico-chimiques essentielles aux chars pour leur utilisation en élimination d'H₂S. Ces dernières sont : une surface spécifique élevée, un pH alcalin, une forte teneur en espèces minérales, un ratio élevé de groupes oxygénés basiques sur groupes oxygénés acides et une grande quantité de structures de type graphène avec défauts dans le plan. Le développement de la surface spécifique des chars durant l'activation à la vapeur d'eau a permis d'améliorer la disponibilité des espèces minérales accessibles à la surface. De plus, la proportion de structures de types graphène contenant des imperfections dans le plan est plus importante pour les chars activés. Ces défauts peuvent constituer des sites d'adsorption d'H₂S. Contrairement aux données de la littérature qui indiquent que l'adsorption d'H₂S s'effectue principalement dans la microporosité, les résultats obtenus avec le char activé ac.BF/DA montrent que les espèces soufrées sont fixées au sein des micropores de taille supérieure à 10 Å ainsi que dans les mésopores de moins de 70 Å. L'identification des produits soufrés a montré que la quantité et la composition des espèces minérales sont des éléments essentiels pour la capacité épuratoire des chars. Enfin, les groupes oxygénés basiques permettent d'élever le pH du char ce qui favorise l'adsorption d'H₂S. La Figure 4.22 représente une particule de char idéale pour l'élimination d'H₂S.

D'une façon globale, il y a peu d'effet de la matrice gazeuse (azote, air ou syngas) sur la capacité épuratoire des chars activés, pour un temps de passage du gaz au sein

du lit d'épuration typique de ceux utilisés en industrie (environ 1,2 s). L'adsorption concurrentielle entre le CO_2 et l' H_2S de la matrice syngas n'a pas ou peu lieu, quelle que soit la nature du char utilisé. **Cette thèse montre que ac.BF/DA permet une élimination importante ($67 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{sec}}$) et sélective de l' H_2S en matrice syngas.** En revanche, l'efficacité de ac.BF/DA décroît fortement en matrice sèche composée d'air. L'effet néfaste de l'oxygène s'explique par une oxydation plus importante de l' H_2S en composés acides, qui résulte en une baisse plus prononcée du pH. Cette acidification progressive du milieu défavorise l'adsorption d' H_2S . L'humidité, parfois présente dans le syngas, joue un rôle important pour l'adsorption-réaction d' H_2S sur les deux chars activés. L'humidité initiale des chars non séchés améliore significativement leur efficacité de traitement. La pré-humidification de ac.BF/DA augmente nettement ses performances épuratoires en matrice air, alors que peu d'améliorations sont observées en matrice N_2 . La présence conjuguée d'oxygène et d'humidité dans le milieu réactionnel favorise donc l'élimination d' H_2S par adsorption-réaction. Des tests réalisés à différents temps de passage ont montré que l'efficacité épuratoire de ac.BF/DA dépend plus fortement des conditions hydrodynamiques que celle de ac.BPU. Enfin, un traitement thermique à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ sous azote permet aux chars activés ac.BPU et ac.BF/DA de recouvrer 80 et 100 % de leur efficacité épuratoire, respectivement.

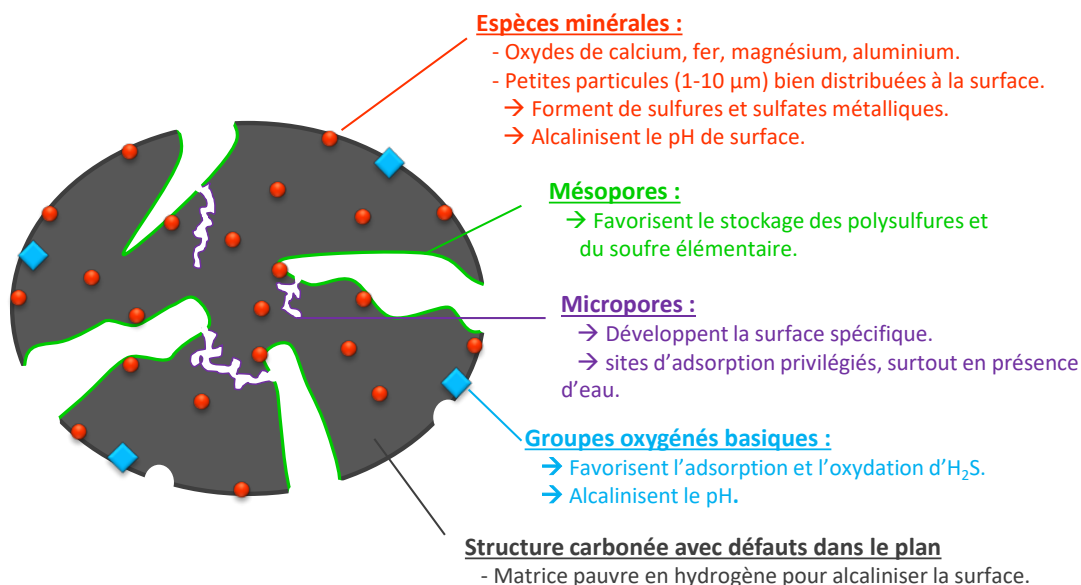


Figure 4.22 : Représentation schématique d'un char idéal pour l'élimination d' H_2S .

Afin de répondre à un verrou scientifique majeur pour la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de l'élimination d' H_2S , une attention particulière s'est portée sur l'identification des produits d'adsorption. Les analyses ATG-MS ont montré que la physisorption d' H_2S n'est pas prédominante et que les produits d'adsorption-réaction sont multiples : sulfures et sulfates métalliques, soufre élémentaire, radicaux soufrés, polysulfures et composés acides. Des essais ont montré

que les polysulfures peuvent évoluer en soufre élémentaire ou en radicaux soufrés durant la période de stockage des chars entre la fin des tests d'élimination d'H₂S et l'analyse des matériaux.

Une découverte importante de cette étude a été réalisée grâce aux analyses par spectroscopie Raman. En effet, les petites particules (1-10 µm) d'oxydes de calcium bien distribuées à la surface de ac.BF/DA contribuent à l'élimination d'H₂S en formant un sulfate de calcium identifié par spectroscopie Raman : l'anhydrite (CaSO₄). Ce sulfate alcalin a été détecté à la surface de ac.BF/DA quelle que soit la matrice gazeuse utilisée (azote, air ou syngas). Cette technique a également prouvé que des liaisons Fe-S sont formées localement à la surface de ac.BPU, et que la présence d'hydrogène dans la matrice gazeuse favorise la réaction de sulfuration des particules d'oxydes de fer. Le soufre se retrouve en partie immobilisé sous forme de structures minérales de type Erdite (NaFeS₂.2H₂O) ou Bornite (Cu₅FeS₄).

Cette étude a montré que le char activé ac.BPU présente une capacité épuratoire comparable à celle de la plupart des charbons actifs commerciaux non imprégnés. Le char activé produit à partir du mélange de déchets alimentaire (DA) et de boues de coagulation-floculation (BF) est un matériau performant pour l'élimination sélective de l'H₂S du syngas à température ambiante.

Chapitre 5 : Elimination des goudrons

Sommaire

Introduction	202
5.1 Craquage de l'éthylbenzène (EB)	203
5.1.1 Craquage catalytique.....	203
5.1.2 Schéma réactionnel.....	208
5.1.3 Phénomènes de désactivation	210
5.1.4 Influence des propriétés physico-chimiques des chars.....	213
5.2 Craquage du benzène	216
5.2.1 Craquage thermique	216
5.2.2 Craquage catalytique.....	216
5.2.3 Phénomènes de désactivation	221
5.2.4 Influence des propriétés physico-chimiques	225
5.2.5 Comparaison avec la littérature.....	226
Conclusion	226

Introduction

Depuis plusieurs années, l'utilisation de matériaux carbonés pour le craquage catalytique des goudrons du syngas est une thématique de plus en plus étudiée. Cependant, les chars et charbons actifs utilisés sont souvent produits dans l'optique de cette application. Leurs propriétés physico-chimiques sont donc contrôlées afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles. Ces matériaux carbonés sont aussi fréquemment employés comme support de catalyseurs où ils sont imprégnés de différents métaux (nickel, fer, cobalt...). Le chapitre 1 a montré que de nombreuses propriétés physico-chimiques des chars sont susceptibles de jouer un rôle dans leur activité catalytique pour le craquage des goudrons. Cependant, le rôle précis de ces propriétés n'est pas encore bien établi. De plus, le manque d'études relatives à l'utilisation de chars et charbons actifs pour le craquage des composés aromatiques légers autres que le toluène ne permet pas d'évaluer le potentiel épuratoire de ces matériaux.

Ce chapitre vise à étudier la valorisation de chars issus de pyrolyse de différents déchets et biomasses pour le craquage catalytique des goudrons du syngas. Pour cela, deux molécules modèles ont été sélectionnées pour représenter les goudrons : l'éthylbenzène et le benzène. Ces molécules sont des représentants de la famille majoritaire des goudrons du syngas : les composés aromatiques légers. Moins étudiées que le toluène, ces molécules sont sélectionnées afin d'apporter des données originales et innovantes à la communauté scientifique. Le benzène est étudié car il constitue un produit de craquage de l'éthylbenzène et est connu pour être une molécule réfractaire aux traitements thermo-chimiques.

Les performances épuratoires des chars et chars activés pour le craquage de l'éthylbenzène à 400 °C en matrice gazeuse de type syngas, et à 650 °C dans une matrice N₂/CO, ont été étudiées. Puis, les chars les plus performants ont été sélectionnés pour les essais de craquage du benzène à 850 et 950 °C. Les produits de craquage ont été analysés à l'aide d'une micro-chromatographie en phase gazeuse (μ -GC) et d'une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). L'efficacité catalytique des chars est évaluée sur deux critères : le taux de conversion moyen des goudrons sur une période donnée, et les sélectivités en produits de craquage. Les sélectivités sont préférées aux compositions des gaz en sortie car elles expriment uniquement la composition des gaz produits par les réactions de craquage. Si une molécule déjà présente dans la matrice gazeuse est également produite par les réactions de craquage, sa sélectivité n'exprimera que la quantité produite par ces réactions. L'identification des produits de craquage a permis de proposer un schéma réactionnel pour le craquage de l'éthylbenzène. Enfin, les chars après tests de craquage

ont été caractérisés afin de déterminer les mécanismes responsables de leur désactivation au cours du craquage de l'éthylbenzène et du benzène.

5.1 Craquage de l'éthylbenzène (EB)

Préalablement aux tests de craquage catalytique de l'éthylbenzène, une étude s'est intéressée à l'influence de la température et de la matrice gazeuse sur le craquage thermique de l'éthylbenzène. Ces résultats sont présentés en Annexe 5.1.

5.1.1 Craquage catalytique

Comme expliqué précédemment, l'activité catalytique des chars a été étudiée à 400 °C en matrice de type syngas (H_2 : 30 %, CO : 40 %, CO_2 : 15 % et N_2 : 15 %) et à 650 °C dans une matrice gazeuse moins réactive composée d'un mélange N_2/CO (60/40 %). La concentration en éthylbenzène est fixée à 40 g/Nm³ dans tous les essais.

a) Craquage catalytique à 400 °C

La Figure 5.1 présente l'évolution du taux de conversion de l'éthylbenzène (X_{EB}) durant les essais de craquage catalytique à 400 °C. Peu de différences sont observées entre l'essai blanc (craquage thermique) et les tests de craquage réalisés avec les chars de pyrolyse, ce qui indique que l'activité catalytique des chars pour le craquage de l'EB est relativement faible à cette température. Les deux chars activés (ac.BPU et ac.BF/DA) présentent un abattement significatif au cours des 5 premières minutes. L'efficacité de ac.BPU diminue rapidement et devient nulle après 55 minutes alors que ac.BF/DA maintient une activité épuratoire durant plus de 90 minutes. Face aux faibles efficacités épuratoires obtenues à 400 °C, les chars oxygénés ont été préservés pour les applications suivantes.

Pour comparer les potentiels épuratoires des différents matériaux, les taux de conversions moyens de l'éthylbenzène (Figure 5.2) et les sélectivités molaires des produits de craquage (Figure 5.3) ont été calculés près 80 minutes. Le taux de conversion moyen obtenu lors des tests de craquage thermique (en réacteur vide) est représenté par la ligne horizontale noire (Figure 5.2). L'activité catalytique des chars correspond donc à la partie située au-dessus de cette ligne. Les taux de conversion obtenus avec les chars de pyrolyse (10,9 % pour c.BPU et 13,3 % pour c.BF/DA) sont proches de celui observé lors de l'essai blanc (11,0 %), ce qui confirme la faible activité catalytique de ces matériaux (Figure 5.2). Les chars activés présentent quant à eux un taux de conversion plus élevé (16,6 % pour ac.BPU et 21,6 % pour ac.BF/DA). Il peut être noté que pour des conditions de production similaires, les chars à base de BF/DA présentent une activité catalytique supérieure à celle des chars à base de BPU. Les

matériaux les plus performants dans ces conditions de traitement sont (dans l'ordre décroissant) : ac.BF/DA, ac.BPU, c.BF/DA et c.BPU. Deux répétitions ont été réalisées avec ac.BF/DA et ac.BPU. Les écarts entre chaque essai restaient inférieurs à 20 % pour ac.BPU, et inférieur à 2 % pour ac.BF/DA.

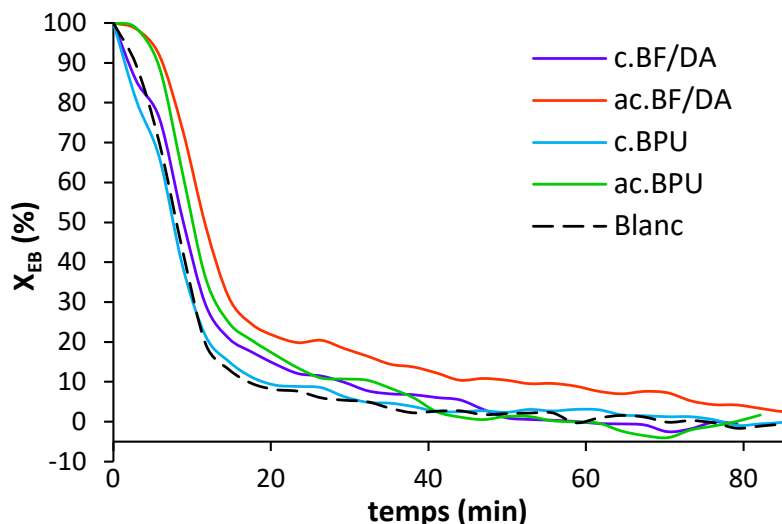


Figure 5.1 : Evolution du taux de conversion de l'éthylbenzène en fonction du temps pour les différents matériaux à 400 °C en matrice gazeuse de type syngas (H_2 : 30 %, CO : 40 %, CO_2 : 15 %, N_2 : 15 %, EB : 40 g/Nm³).

La conversion de l'éthylbenzène en présence de c.BPU est légèrement plus faible que celle obtenue par craquage thermique. Ce type de résultat a déjà été observé dans la littérature avec des chars de bois utilisés pour le craquage de goudrons de biomasse [299], de naphthalène [295] et de benzène [354]. Dans cette thèse, ce phénomène s'explique par le fait que les chars de bois présentent une activité catalytique très faible et que leur présence dans le réacteur catalytique réduit le volume, et donc le temps de passage des gaz au sein du système chauffé. Ainsi, la quantité de goudrons craquée sous l'effet catalytique des chars est inférieure à la diminution du craquage thermique résultant de la réduction du temps de passage des gaz au sein du système chauffé. Trois réplicas ont été réalisés pour ac.BPU et ac.BF/DA. L'écart relatif le plus élevé entre les taux de conversion moyens de l'éthylbenzène sur 80 minutes est de 7,5 %.

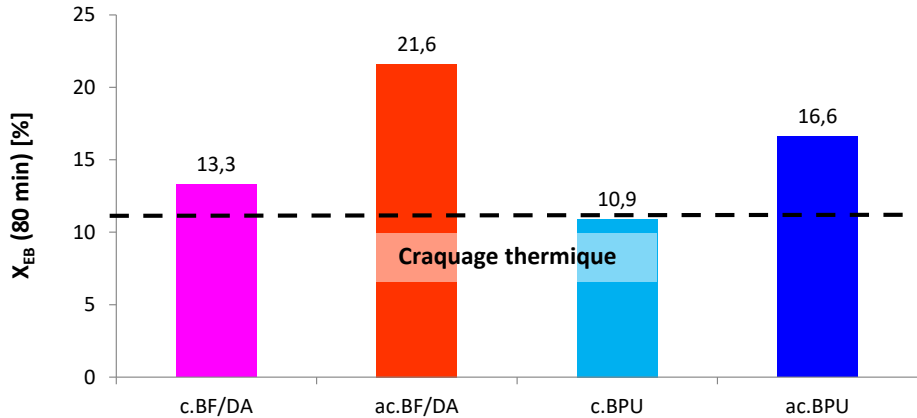


Figure 5.2 : Taux de conversion moyens obtenus lors des essais de craquage de l'EB à 400 °C après 80 min (matrice gazeuse : H₂ : 30%, CO : 40%, CO₂ : 15%, N₂ : 15%, EB : 40 g/Nm³).

Les sélectivités des réactions de craquage de l'éthylbenzène diffèrent selon les chars utilisés, ce qui indique que les matériaux ne catalysent pas les mêmes réactions (Figure 5.3). En effet, le styrène est le principal produit de craquage pour tous les chars excepté c.BF/DA, pour qui l'hydrogène est le produit majoritaire (85,9 %). En présence des chars activés, la hausse du taux de conversion s'accompagne d'une sensible augmentation de la quantité de toluène produit, principalement au cours des 30 premières minutes de test. Bien que les taux de conversion obtenus lors des essais blanc et en présence de c.BPU soient similaires, la composition des produits de craquage est différente. Ce résultat montre que c.BPU possède une activité catalytique non nulle et confirme l'explication présentée ci-dessus inculquant un phénomène compétitif entre l'activité catalytique de c.BPU et la diminution du craquage thermique par réduction du temps de passage des gaz au sein du système chauffé.

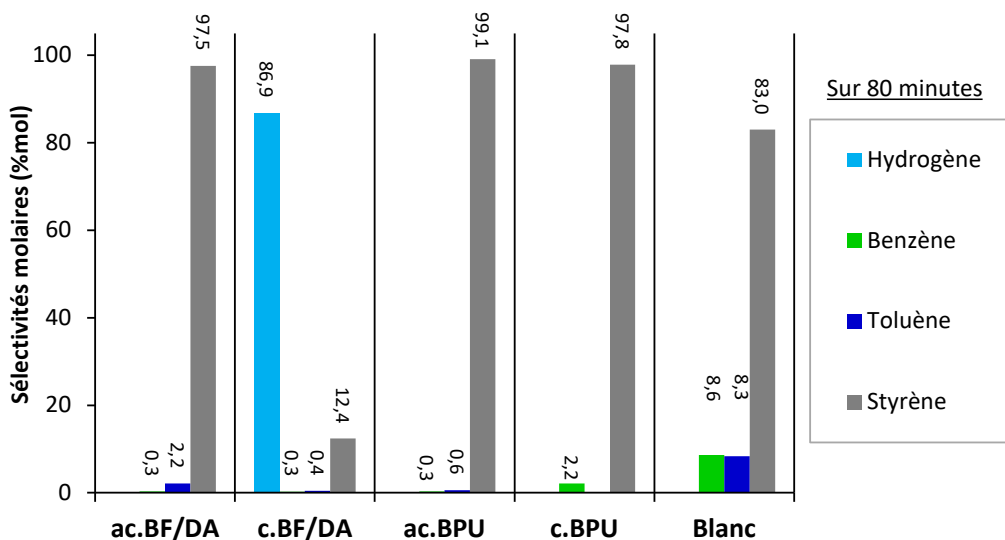


Figure 5.3 : Sélectivité molaires des produits de craquage obtenues lors des essais de craquage de l'EB à 400 °C après 80 min (matrice gazeuse : H₂ : 30%, CO : 40%, CO₂ : 15%, N₂ : 15%, EB : 40 g/Nm³).

b) Craquage catalytique à 650 °C

La Figure 5.4 présente l'évolution du taux de conversion de l'éthylbenzène (X_{EB}) durant le craquage thermique (Blanc) et les essais de craquage catalytique à 650 °C. Contrairement aux essais menés à 400 °C, les chars présentent une activité catalytique significative qui se traduit par un taux de conversion plus important que lors de l'essai blanc. Trois chars conservent une activité catalytique sur une durée supérieure à 160 minutes : ac.BF/DA, ac.BPU et c.BF/DA. Le char le moins efficace (ox.c.BPU) est entièrement désactivé après 85 minutes. Afin de pouvoir comparer les performances des matériaux, les bilans ont donc été réalisés après 85 minutes de test.

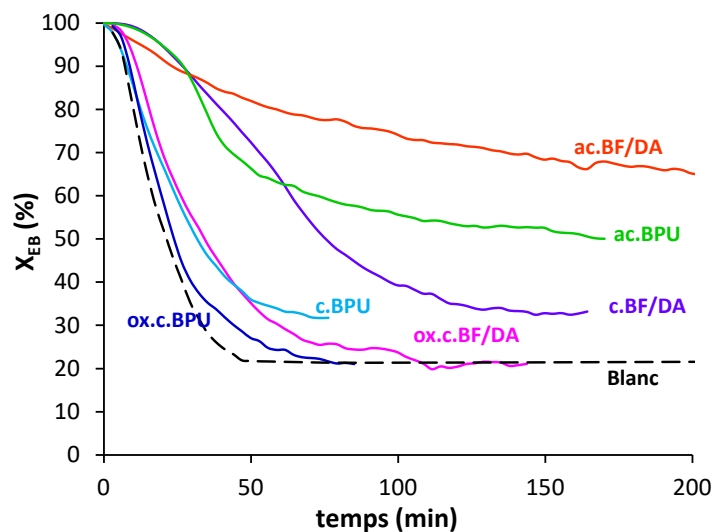


Figure 5.4 : Evolution du taux de conversion de l'éthylbenzène en fonction du temps pour les différents matériaux à 650 °C (matrice gazeuse : N_2 : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/ Nm^3).

Les résultats des bilans présentés sur la Figure 5.5 montrent que pour des conditions de production identiques, les chars à base de BF/DA sont plus efficaces que les chars à base de BPU. L'étape d'oxygénation réduit la capacité épuratoire des deux matériaux (de 53,2 à 41,3 % pour ox.c.BPU, et de 77,2 à 48,9 % pour ox.c.BF/DA). Au contraire, l'activation permet d'améliorer significativement l'activité catalytique des deux types de chars (de 53,2 à 77,3 % pour ac.BPU, et de 77,2 à 85,8 % pour ac.BF/DA). Après 85 minutes, le taux de conversion moyen obtenu avec le char de pyrolyse c.BF/DA est similaire à celui du char activé ac.BPU. Le char c.BF/DA est donc un matériau intéressant puisqu'il présente une activité catalytique significative sans qu'aucune modification supplémentaire ne soit nécessaire.

En revanche, pour des durées supérieures, le taux de conversion obtenu avec c.BF/DA devient nettement inférieur à celui des chars activés. Après 170 minutes de test, le taux de conversion moyen est de 57,0 % pour c.BF/DA contre 65,4 % pour ac.BPU et 78,5 % pour ac.BF/DA (Tableau 5.1). Pour ac.BF/DA, un test de craquage prolongé a montré que le taux de conversion de l'EB était encore de 60 % après

310 minutes de craquage, soit un taux de conversion moyen de 71,6 %. Les chars activés possèdent donc une activité catalytique significative sur de longues durées. Les chars les plus efficaces à 650 °C sont les suivants : ac.BF/DA, ac.BPU, c.BF/DA, c.BPU, ox.c.BF/DA et ox.c.BPU.

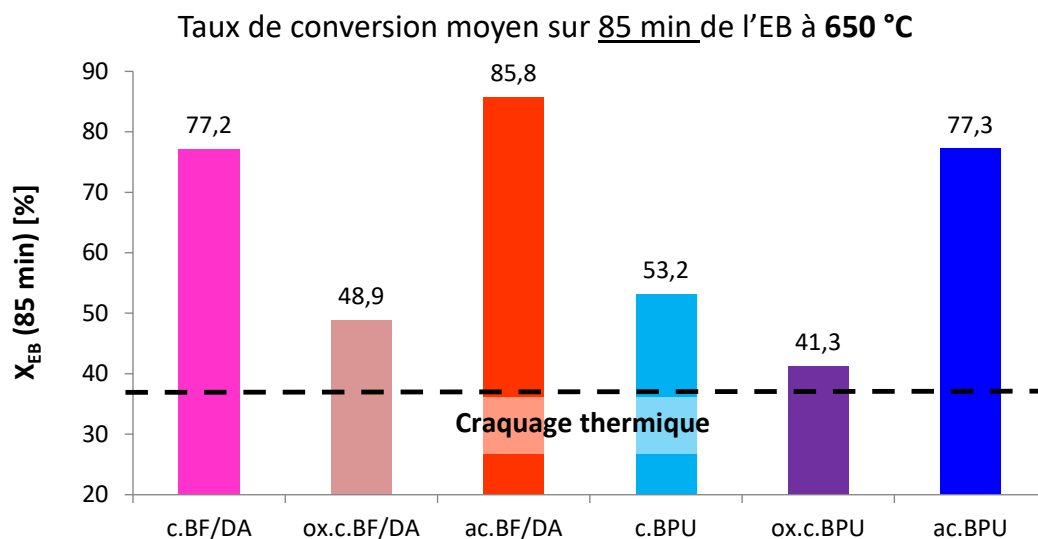


Figure 5.5 : Taux de conversion moyen obtenus lors des essais de craquage de l'EB à 650 °C après 85 min (matrice gazeuse : N₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm³).

Alors que le taux de conversion varie fortement en fonction des chars utilisés, la composition des produits de craquage est relativement stable (Figure 5.6). Ces produits se composent très majoritairement de styrène (>62 %) alors que l'hydrogène, le dioxyde de carbone, le benzène, l'éthylène et le toluène complètent ces produits de craquage. Comme observé à 400 °C, le char c.BF/DA donne la plus grande sélectivité en hydrogène (24 %). Enfin, même si ce dispositif expérimental ne permet pas de quantifier précisément le coke formé au cours des réactions de craquage, ce dernier a été clairement observé au cours des opérations de déchargement du réacteur après tests.

Tableau 5.1 : Taux de conversion moyens de l'éthylbenzène sur 170 minutes de test à 650 °C (matrice gazeuse : N₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm³).

Chars	$X_{EB}^{170'}$ (%)
c.BF/DA	57,0
ac.BF/DA	78,5
ac.BPU	65,4

Deux répétitions ont été réalisées avec les chars activés ac.BPU et ac.BF/DA. L'écart obtenu entre les taux de conversion moyen sur 85 minutes n'excédait pas 10 %, ce qui démontre une bonne répétabilité des essais.

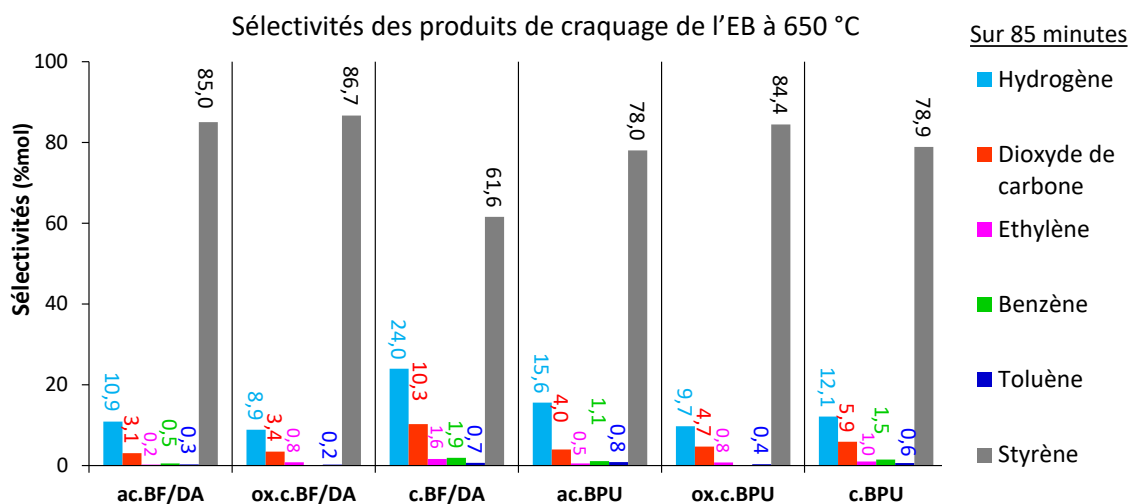


Figure 5.6 : Sélectivités molaires des produits de craquage obtenues lors des essais de craquage de l'EB à 650 °C après 85 min (matrice gazeuse : N₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm³).

c) Comparaison avec les résultats de la littérature

Le craquage catalytique de l'éthylbenzène sur des matériaux carbonés n'a été que peu étudié dans la littérature. En revanche, de nombreuses études se sont intéressées au craquage catalytique du toluène sur différents catalyseurs bien que les températures utilisées soient souvent supérieures à celles mises en œuvre dans cette thèse. *Mani et al.* ont obtenu un taux de conversion moyen du toluène d'environ 20 % à 650 °C avec un char à base d'écorce de pin pyrolysé à 950 °C [342]. Dans une autre étude, du panic érigé (plante herbacée) activé chimiquement au KOH (température d'activation : 700 °C) a donné un taux de conversion moyen (après 4 h) de 86 % à 700 °C [355]. *Fuentes-Cano et al.* ont étudié l'activité catalytique d'un char issu de pyrolyse de boues d'épuration et d'un charbon actif produit à partir de coque de noix de coco. Le taux de conversion moyen du toluène après 75 minutes à 750 °C dans une matrice gazeuse N₂/H₂O était de 45 % pour le char de pyrolyse de boues d'épuration, et de 55 % pour le charbon actif de coque de noix de coco [241]. Ces résultats montrent que l'activité catalytique des chars produits dans cette thèse est intéressante par rapport aux résultats de la littérature. Le char activé ac.BF/DA semble donc un matériau prometteur pour le craquage catalytique des goudrons.

5.1.2 Schéma réactionnel

A partir des données de la littérature et de la composition des produits de craquage, un schéma réactionnel des principales réactions a pu être proposé (Figure 5.7). Le principal produit de craquage est le styryène. Celui-ci est formé par réaction de déshydrogénation oxydante (ODH) ou par craquage (C). Les matériaux testés semblent catalyser la réaction ODH. Cette réaction nettement prédominante produit également

des quantités importantes d'hydrogène. Celui-ci peut ensuite être impliqué dans les réactions d'hydrogénolyse telles que la déméthylation de l'éthylbenzène (DM1 et DM2). Ces réactions peuvent expliquer la présence de toluène et de benzène dans les produits de craquage. Le méthane est également formé par ces réactions mais ne se retrouve pas dans les produits de craquage. Cette absence peut s'expliquer par sa consommation par les réactions de reformage à sec (RSM) produisant de l' H_2 et du CO, à condition que du CO_2 soit présent dans le milieu réactionnel. Le CO_2 peut résulter des réactions de craquage (C).

La formation de toluène et de benzène peut également s'expliquer par les réactions de craquage (C). De nombreux autres produits peuvent être formés par ces réactions de craquage, comme le CO_2 , le C_2H_4 ou le coke. L'éthylène (C_2H_4) présent dans les produits de craquage peut être formé par des réactions d'ouverture de cycle aromatique à partir de l'éthylbenzène, du styrène, du toluène ou du benzène, ainsi que par scission des groupes éthyle et méthyle liés au noyau benzénique de ces molécules.

A 400 °C, la forte sélectivité en styrène (>87 %) et l'absence d'hydrogène dans les produits de craquage obtenues avec tous les matériaux, excepté c.BF/DA, indiquent que les réactions de craquage prédominent sur la réaction de déshydrogénation oxydative (ODH). A 650 °C, les chars semblent catalyser fortement cette réaction. Ce schéma réactionnel est en accord avec les données de la littérature relatives au craquage thermique de l'éthylbenzène [275,301,316,319,320,356].

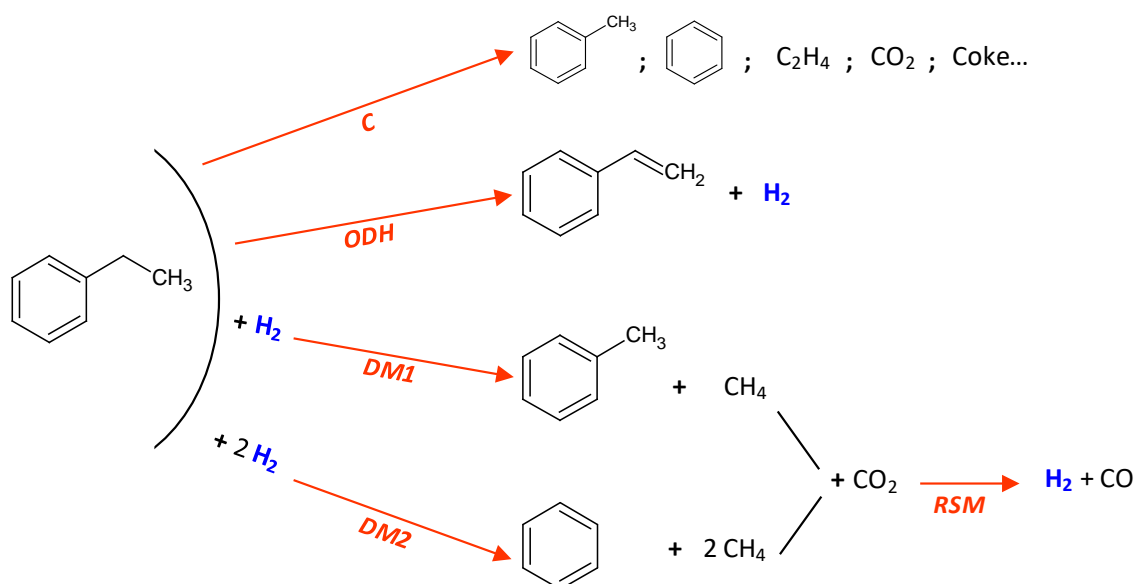


Figure 5.7 : Schéma réactionnel de décomposition catalytique de l'éthylbenzène.

5.1.3 Phénomènes de désactivation

La caractérisation des matériaux après craquage de l'éthylbenzène est réalisée dans le but d'identifier les propriétés des matériaux impliquées dans le mécanisme réactionnel ou dans le phénomène de désactivation. Ces caractérisations post-craquage se concentrent sur les deux matériaux les plus performants : ac.BPU et ac.BF/DA. Les chars après tests sont nommés avec le suffixe **_EB-650** pour indiquer leur utilisation antérieure dans les essais de craquage de l'éthylbenzène à 650 °C.

Comme démontré précédemment, les propriétés texturales jouent un rôle important dans l'activité catalytique des matériaux. C'est pourquoi, la porosité des chars activés a été étudiée après les tests de craquage de l'EB par adsorption d'azote à 77 K. Les résultats listés dans le Tableau 5.2 révèlent une forte diminution de la surface spécifique (S_{sp}) des deux chars activés au cours du craquage de l'EB (-71 % pour ac.BPU et -94 % pour ac.BF/DA). La surface spécifique de ac.BF/DA est très faible après les tests d'épuration, et s'explique par la réduction conjointe des volumes microporeux et mésoporeux. Le char ac.BPU conserve quant à lui une surface spécifique relativement élevée après 180 minutes de test (181,3 m²/g) alors que son volume microporeux diminue de 74 %. La surface poreuse de ac.BPU_EB-650 est principalement développée par l'apparition de mésopores non présents sur le char activé initial.

Tableau 5.2 : Propriétés texturales des chars activés avant et après les tests de craquage de l'éthylbenzène à 650 °C dans une matrice gazeuse N₂/CO déterminées par adsorption d'azote à 77 K. (Avec S_{sp} BET : surface spécifique déterminée par méthode BET, V_{micro} HK : volume microporeux déterminé par la méthode HK, $V_{més0}$ BJH : volume mésoporeux déterminé par la méthode BJH).

Chars	S_{sp} BET (m ² /g)	V_{micro} HK (cm ³ /g)	$V_{més0}$ BJH dés (cm ³ /g)
ac.BPU	625,4 ± 48,4	0,271 ± 0,003	0,047 ± 0,014
ac.BPU_EB-650	181,3	0,072	0,366
ac.BF/DA	220,5 ± 16,8	0,100 ± 0,006	0,099 ± 0,009
ac.BF/DA_EB-650	13,1	0,008	0,008

La distribution de la taille des pores (Figure 5.8) montre que cette mésoporosité est composée de deux classes de pores : une distribution fine centrée sur un diamètre de pores de 20 Å et une seconde, plus large, centrée sur 92 Å. Aucun gaz oxydant n'étant présent dans la matrice gazeuse, ce développement de mésoporosité ne peut pas s'expliquer par gazéification/activation du carbone. Des analyses complémentaires ont donc été réalisées pour expliquer ce phénomène.

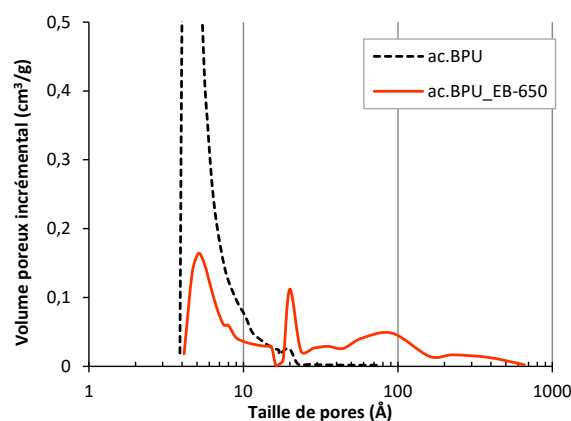


Figure 5.8 : Distribution de la taille des pores de ac.BPU avant et après tests de craquage de l'éthylbenzène à 650 °C (matrice gazeuse : N₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm³).

Pour expliquer la baisse significative de la surface spécifique des deux chars activés au cours du craquage de l'éthylbenzène, des analyses MEB ont été réalisées. Les images présentées sur la Figure 5.9 dévoilent que la surface carbonée des chars semble recouverte d'une couche de matière désorganisée. La température de craquage utilisée étant nettement inférieure à la température de production des chars activés (650 contre 850 °C), la surface du char ne peut pas être modifiée de cette manière sous le seul effet thermique. L'apparition de cette couche de matière désorganisée ainsi que la forte baisse de la surface spécifique des chars peuvent s'expliquer par le dépôt de coke formé au cours des réactions de craquage. Ce coke est connu pour désactiver les catalyseurs en se déposant à leur surface [255,261]. Pour le vérifier, la chimie de surface de ces deux chars a été analysée par spectroscopie Raman et spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

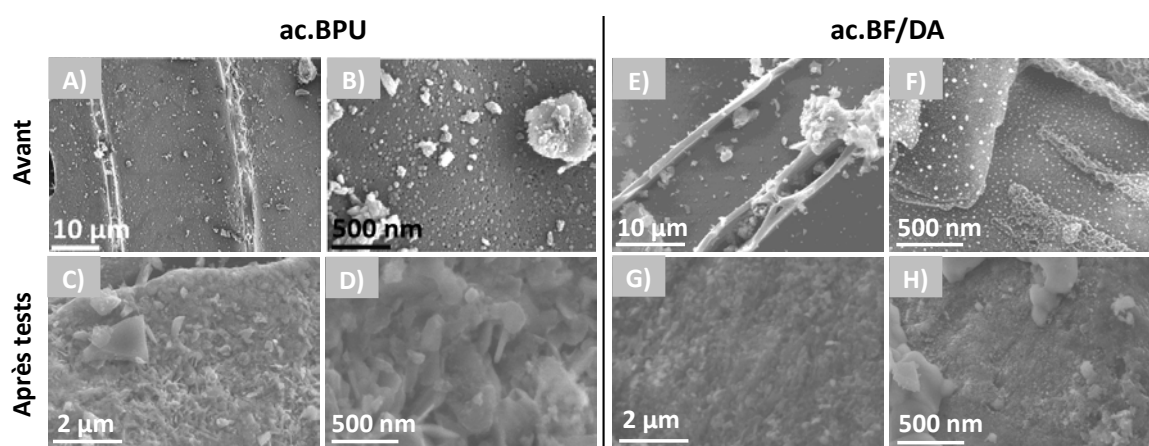


Figure 5.9 : Images MEB des chars activés ac.BPU et ac.BF/DA avant et après les tests de craquage de l'éthylbenzène à 650 °C (matrice gazeuse : N₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm³).

Trois particules de ac.BPU_EB-650 ont été analysées sur plusieurs zones en surface par spectroscopie Raman. Les ratios calculés à partir des déconvolutions des spectres Raman sont listés dans le Tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Ratios calculés à partir de la déconvolution des spectres Raman de ac.BPU avant et après les tests de craquage de l'éthylbenzène à 650 °C (matrice gazeuse : N₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm³).

Ratios (%)	ac.BPU	ac.BPU_EB-650-1	ac.BPU_EB-650-2	ac.BPU_EB-650-3
I_G/I_{tot}	24,4	12,8	16,7	12,8
I_D/I_{tot}	36,3	26,3	25,6	26,9
$(I_{Gr}+I_{V1}+I_{Vr})/I_{tot}$	23,3	36,4	28,7	38,6
I_S/I_{tot}	10,0	12,8	13,6	12,3
$(I_{G1}+I_{S1}+I_{Sr}+I_r)/I_{tot}$	6,0	11,7	15,4	9,4
$(I_G+I_D)/I_{tot}$	60,7	39,1	42,4	39,7
$I_D/(I_{Gr}+I_{V1}+I_{Vr})$	156,0	72,3	89,4	69,8

Les trois particules de chars après craquage présentent des structures comparables qui se distinguent nettement de la structure initiale du matériau. Le carbone présent en surface possède une structure moins organisée que ac.BPU avec une baisse d'environ 40 % des structures graphène (I_G/I_{tot}), et de 33 % des structures de type graphène ($(I_G+I_D)/I_{tot}$). Au contraire, les proportions de systèmes à petits cycles aromatiques ($(I_{G1}+I_{S1}+I_{Sr}+I_r)/I_{tot}$) et de structures carbonées sp²-sp³ de type aliphatiques (I_S/I_{tot}) augmentent significativement après les tests de craquage. Cette modification de la structure carbonée couplée au dépôt de matière observé par MEB et à la baisse de la surface spécifique valide l'hypothèse de désactivation des chars par dépôt de coke. L'apparition de mésoporosité à la surface de ac.BPU après craquage de l'éthylbenzène peut être liée à ce dépôt de coke. En effet, la fine distribution mésoporeuse (20 Å) pourrait correspondre à la porosité intra-particulaire des particules de coke alors que la distribution plus large centrée sur 92 Å pourrait être liée à la porosité inter-particulaire (entre les particules de coke).

La composition chimique des chars après craquage d'éthylbenzène a aussi été analysée par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). La Figure 5.10 montre que les spectres en transmission des deux chars sont significativement modifiés au cours du traitement. De nouveaux pics apparaissent après les tests de craquage pour ac.BPU_EB-650 (Figure 5.10-A). Le principal pic est situé à 1050 cm⁻¹ et trois pics moins intenses sont présents à 870, 1240 et 1380 cm⁻¹. Sur la base des données disponibles dans la littérature, ces pics sont attribués à la déformation hors du plan de liaisons C-H des composés aromatiques (870 cm⁻¹), au pont éther entre les cycles aromatiques (1240 cm⁻¹) ainsi qu'aux liaisons C-O des éthers aliphatiques (1050 cm⁻¹). Ces modifications traduisent la présence de coke dont la structure carbonée désordonnée diffère de celle du char initial (ac.BPU). Les données IRTF confirment donc les résultats de Raman et montrent que le coke produit durant le craquage de l'éthylbenzène à 650 °C se déposant sur la surface de ac.BPU est de nature aliphatique.

La désactivation par dépôt de coke à la surface de ac.BF/DA est également confirmée par la diminution de l'intensité du signal minéral (hydroxyapatite) du spectre ac.BF/DA_EB-650 (Figure 5.10-B).

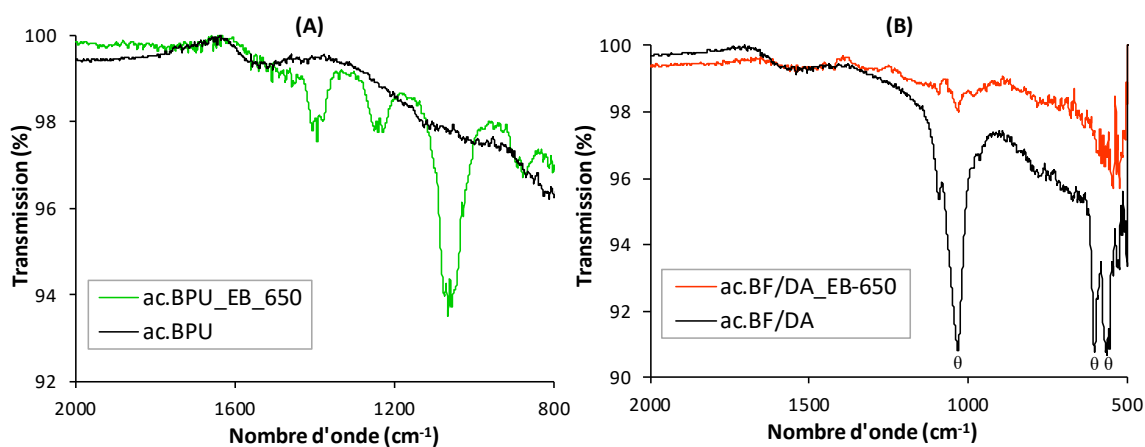


Figure 5.10 : Spectres infrarouges en transmission des chars avant et après craquage de l'éthylbenzène à 650 °C (matrice gazeuse : N₂ : 60%, CO : 40%, EB : 40 g/Nm³) : (A) ac.BPU, et (B) ac.BF/DA (θ représente les pics de l'hydroxyapatite).

Contrairement au char ac.BPU, ac.BF/DA ne présente aucune mésoporosité formée à la surface de par le dépôt de coke et sa surface spécifique après test est très faible. Ces résultats indiquent que la forte mésoporosité initiale du char ac.BF/DA pourrait favoriser le stockage du coke au sein du réseau poreux, évitant ainsi le recouvrement rapide de la surface. Ces différences texturales peuvent en partie expliquer la durée d'activité supérieure de ac.BF/DA. En effet, la microporosité de ac.BPU est plus rapidement colmatée par le dépôt de coke qui s'accumule ensuite en surface du char. Ce dépôt empêche la diffusion des goudrons vers les sites actifs présents dans les micropores de ce char activé.

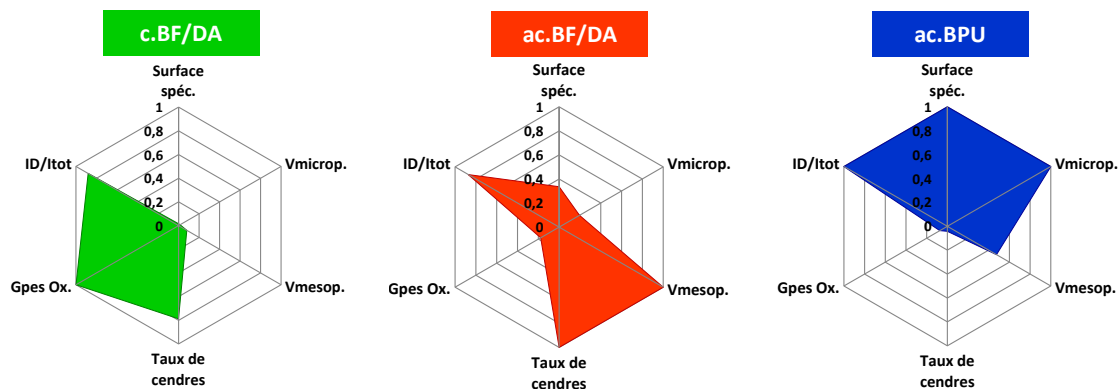
5.1.4 Influence des propriétés physico-chimiques des chars

Le chapitre 1 a montré que l'activité catalytique des chars pour le craquage des goudrons dépend de quatre types de propriétés physico-chimiques : (i) la présence de métaux alcalins, alcalino-terreux ou de transition, (ii) les propriétés texturales, (iii) la présence de groupes oxygénés, et (iv) l'ordre de la structure carbonée.

De manière générale et pour des conditions de production similaires, les chars issus du mélange BF/DA présentent une efficacité supérieure à ceux issus de BPU pour le craquage de l'éthylbenzène. Sur la base des propriétés évoquées ci-dessus et des caractérisations réalisées, la quantité importante d'espèces minérales est certainement responsable de la plus grande activité catalytique de ces matériaux. Le Chapitre 3 a mis en évidence la présence d'espèces minérales connues pour leur activité catalytique dans le craquage des goudrons (K, Ca, Fe, Cu) à la surface des différents chars. Pour les

chars à base de BF/DA, de petites particules (1-10 μm) d'oxydes de calcium bien distribuées à la surface ont été observées. Celles-ci pourraient contribuer significativement à l'activité catalytique de ces matériaux [235,302]. Présentes en quantité inférieure dans les chars à base de BPU, les particules de K et Fe sont aussi susceptibles de catalyser les réactions de décomposition de l'éthylbenzène. La présence de particules d'hydroxyapatite au sein de la matrice carbonée des chars à base de BF/DA contribuent également à leur activité catalytique importante pour le craquage des goudrons [357].

La Figure 5.11 compare les principales propriétés des trois chars les plus actifs. Sur cette figure, chaque propriété est normalisée par rapport à la valeur maximale obtenue sur les chars étudiés. Les chars c.BF/DA et ac.BPU présentent des propriétés physico-chimiques très différentes mais des taux de conversion moyens d'éthylbenzène comparables après 85 minutes. La Figure 5.11 suggère que l'activité de c.BF/DA provient principalement de son taux de cendres élevé et de sa forte teneur en groupes oxygénés (2,2 mmol/g). En effet, les groupes basiques quinones et pyrones sont connus pour favoriser les réactions de déshydrogénation oxydative de l'éthylbenzène [276,277,301] et représentent 49 % des groupes oxygénés de c.BF/DA. Les groupes hydroxyles sont d'importants donneurs d'électrons qui peuvent interagir avec les cycles aromatiques, ces derniers devenant des systèmes riches en électrons π . L'adsorption et le craquage des composés aromatiques sont alors favorisés par les interactions d'empilement des liaisons $\pi-\pi^*$ [298,299]. Les groupes hydroxyles représentent 4,6 % des groupes oxygénés de c.BF/DA.



Valeurs à pleine échelle :

Surface spéc. : 625m²/g ; Vmicrop. : 0,271 cm³/g ; Vmesop. : 0,053 cm³/g ; Taux de cendres : 59,7 %m ; Gpes Ox.: 2,2 mmol/g ; I_D/I_{tot} : 36,3 %

Figure 5.11 : Comparaison des principales propriétés normalisées des chars les plus efficaces pour le craquage de l'éthylbenzène à 650 °C.

L'oxygénation réduit de manière importante l'efficacité épuratoire des matériaux. Cela peut s'expliquer par la baisse des structures de type graphène avec défauts dans le plan (ratio I_D/I_{tot} des spectres Raman) ainsi que par l'oxydation des espèces minérales, ce qui suggère que les espèces minérales sont plus actives sous des formes réduites.

Quelle que soit la nature des entrants, l'activation à la vapeur d'eau à 850 °C améliore nettement l'efficacité épuratoire des chars en développant les volumes poreux et la surface spécifique. Pour ac.BPU, la grande surface spécifique, le volume microporeux important et la présence d'espèces minérales actives, même à faible quantité (K, Fe, Ca), expliquent son activité catalytique significative. Le char ac.BF/DA est nettement plus performant que les autres matériaux et combine à la fois une forte teneur en espèces minérales (notamment Ca) et une surface spécifique relativement élevée (220,5 m²/g). L'activation à la vapeur d'eau permet également d'augmenter la proportion de groupes oxygénés basiques (quinone, pyrone). Ces groupes sont connus pour leur activité dans les réactions de déshydrogénation oxydative de l'éthylbenzène [301], qui constitue la réaction principale du mécanisme réactionnel de décomposition de l'éthylbenzène.

Les propriétés texturales jouent un rôle dans l'activité catalytique des matériaux en favorisant les surfaces d'échange entre polluants et catalyseurs ainsi qu'en augmentant le nombre de sites actifs disponibles en distribuant les espèces minérales à la surface du char. Cependant, leur influence sur les phénomènes de désactivation est encore plus importante.

Bien que très peu poreux ($S_{sp}=10$ m²/g), le char c.BF/DA présente une activité intéressante au cours des 85 premières minutes de test à 650 °C. Du fait de sa faible porosité, ce char est rapidement désactivé par un dépôt de coke qui recouvre la surface et empêche la diffusion des goudrons vers les sites actifs. La surface spécifique élevée des chars activés est responsable de leur durée d'activité plus importante. En effet, le coke produit est « stocké » au sein de la surface poreuse, ce qui augmente le temps nécessaire au recouvrement total de la surface et prolonge la durée d'activité des matériaux. Cette conclusion est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs [292]. La taille des pores est également une caractéristique essentielle dans le phénomène de désactivation par dépôt de coke. Alors que le volume poreux de ac.BPU est constitué à 85 % de micropores, la porosité du char activé ac.BF/DA est formée à 65 % de mésopores. De fait, la microporosité de ac.BPU est plus rapidement colmatée par les petites particules de coke que la mésoporosité de ac.BF/DA. Ainsi, la cinétique de désactivation de ac.BF/DA est plus lente que celle de ac.BPU [292,294,358].

Ces résultats montrent que les propriétés les plus importantes pour l'activité catalytique des chars pour le craquage de l'éthylbenzène sont :

- La présence de petites particules d'espèces minérales bien distribuées à la surface (notamment Ca, Cu, Fe et K) ;
- Une surface spécifique élevée ;
- Une forte teneur en groupes oxygénés (notamment basiques : quinone et pyrones) ;

- Une matrice carbonée riche en structures de type de graphène avec des défauts dans le plan.

Ces résultats révèlent aussi que les surfaces spécifiques élevées et les grands volumes mésoporeux favorisent la durée d'activité des matériaux en réduisant la vitesse de désactivation des chars par dépôt de coke.

5.2 Craquage du benzène

Parmi les produits de craquage de l'éthylbenzène, une molécule connue pour sa stabilité thermique est présente : le benzène. La quantité de benzène produite par craquage de l'éthylbenzène dépend de la nature du char. Plus petit représentant des goudrons, le benzène n'est constitué que d'un noyau aromatique ne comportant ni hétéroatomes, ni groupes éthyle ou méthyle. Ce type de molécule est connu pour être difficilement converti par craquage [241,278,287,359]. De plus, l'efficacité catalytique des chars et charbons actifs pour le craquage du benzène n'a été que très peu étudiée. Pour répondre aux manques de la littérature et étudier le potentiel épuratoire des chars pour le craquage des noyaux aromatiques, les trois chars les plus efficaces dans le craquage de l'éthylbenzène (ac.BF/DA, ac.BPU et c.BF/DA) sont mis en œuvre pour le craquage catalytique du benzène. Ces essais se déroulent en présence d'un syngas modèle dont la composition déterminée à partir de la littérature (voir Chapitre 1, partie 1.2) est la suivante : H₂ (30 %), CO (40 %), CO₂ (15 %), CH₄ (10 %) et N₂ (5 %). La concentration du benzène en entrée est de 35 g/m³.

5.2.1 Craquage thermique

La décomposition thermique du benzène (sans catalyseur) à une concentration de 35 g/m³ dans un flux de syngas modèle a été étudiée à des températures comprises entre 500 et 950 °C. Jusqu'à 950 °C, aucune conversion n'a été observée indiquant que le benzène est thermiquement stable sur cette gamme de température.

5.2.2 Craquage catalytique

a) Tests à 850 °C

La Figure 5.12 présente l'évolution du taux de conversion du benzène (X_B) au cours des essais de craquage catalytique à 850 °C. Comme pour le craquage de l'éthylbenzène, le char ac.BF/DA est le matériau le plus performant. En effet, celui-ci conserve une activité catalytique pendant 110 minutes alors que c.BF/DA et ac.BPU se désactivent en seulement 60 minutes. La Figure 5.12 révèle également que l'activité catalytique de ac.BPU décroît linéairement alors que celles de c.BF/DA et ac.BF/DA suivent une loi de décroissance exponentielle. Afin de comparer les performances

épuratoires des matériaux, le taux de conversion moyens (Figure 5.13) et les sélectivités moyennes (Figure 5.14) ont été calculées après 60 minutes (désactivation des premiers chars).

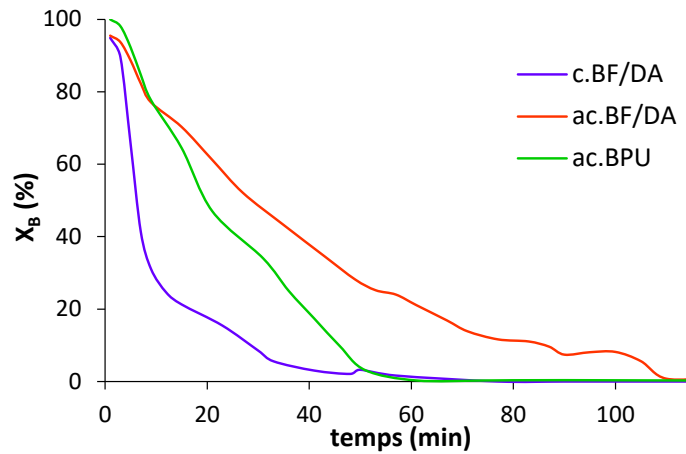


Figure 5.12 : Evolution du taux de conversion de benzène en fonction du temps pour les différents matériaux à 850 °C en matrice syngas (H_2 : 30%, CO : 40%, CO_2 : 15%, CH_4 : 10%, N_2 : 5%, B : 35 g/Nm³).

La désactivation rapide de c.BF/DA se traduit par un faible taux de conversion sur les 60 minutes de test (16,6 %). Ayant une durée d'activité comparable, ac.BPU présente un taux de conversion supérieur (34,3 %) du fait de sa désactivation linéaire. Enfin, le char ac.BF/DA est nettement plus efficace que les deux autres matériaux avec un taux de conversion moyen de 48,4 % après 60 minutes, et 31,1 % au moment de sa désactivation (110 minutes). Le Tableau 5.4 montre que les chars à base de BF/DA subissent une perte en masse importante entre le début et la fin du test (-20 % pour c.BF/DA et -8 % pour ac.BF/DA). A l'inverse, la masse de ac.BPU augmente de 2,4 %. Cette évolution sera discutée plus en détails dans la section 5.2.3. Les chars les plus efficaces sont donc : ac.BF/DA, ac.BPU et c.BF/DA.

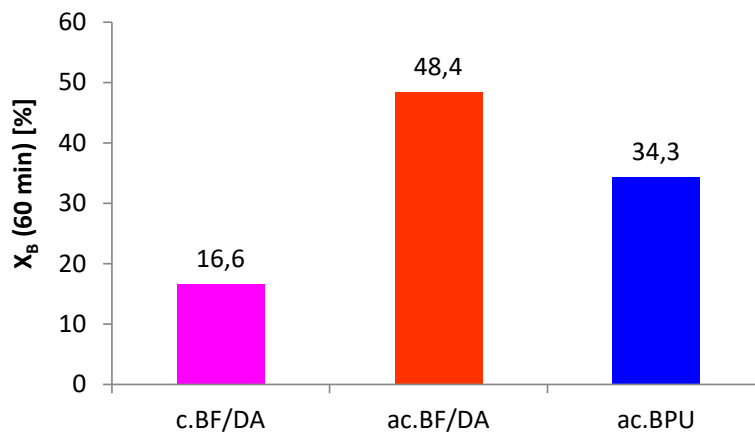


Figure 5.13 : Taux de conversion moyen obtenus lors des essais de craquage du benzène à 850 °C après 60 min en matrice syngas (H_2 : 30%, CO : 40%, CO_2 : 15%, CH_4 : 10%, N_2 : 5%, B : 35 g/Nm³).

Les composés produits au cours des réactions de craquage du benzène ont été étudiés (Figure 5.14). Trois produits de craquage ont été identifiés et quantifiés à l'aide de la μ -GC : le monoxyde de carbone (CO), l'éthylène (C₂H₄) et l'éthane (C₂H₆). Trois autres composés ont été détectés par μ -GC mais n'ont à ce jour pas été identifiés malgré des analyses par GC-MS.

Tableau 5.4 : Evolution de la masse des matériaux au cours de l'essai de craquage à 850 °C (matrice gazeuse : H₂ : 30%, CO : 40%, CO₂ : 15%, CH₄ : 10%, N₂ : 5%, B : 35 g/Nm³).

Chars	Δm (%m)
c.BF/DA	- 20,0
ac.BF/DA	- 8,0
ac.BPU	+ 2,4

La Figure 5.14 présente les sélectivités molaires moyennes des produits de craquage calculées sur 60 minutes de test. Le CO est le principal produit de craquage et sa sélectivité s'élève à environ 99,9 %mol. Les atomes de carbone et d'hydrogène présents en quantités équimolaires dans les molécules de benzène ne sont donc pas présents en quantité similaire dans les produits de craquage identifiés. De plus, le craquage de molécules aromatiques (comme le benzène) sur des chars est connu pour ne pas produire d'autres composés aromatiques [287].

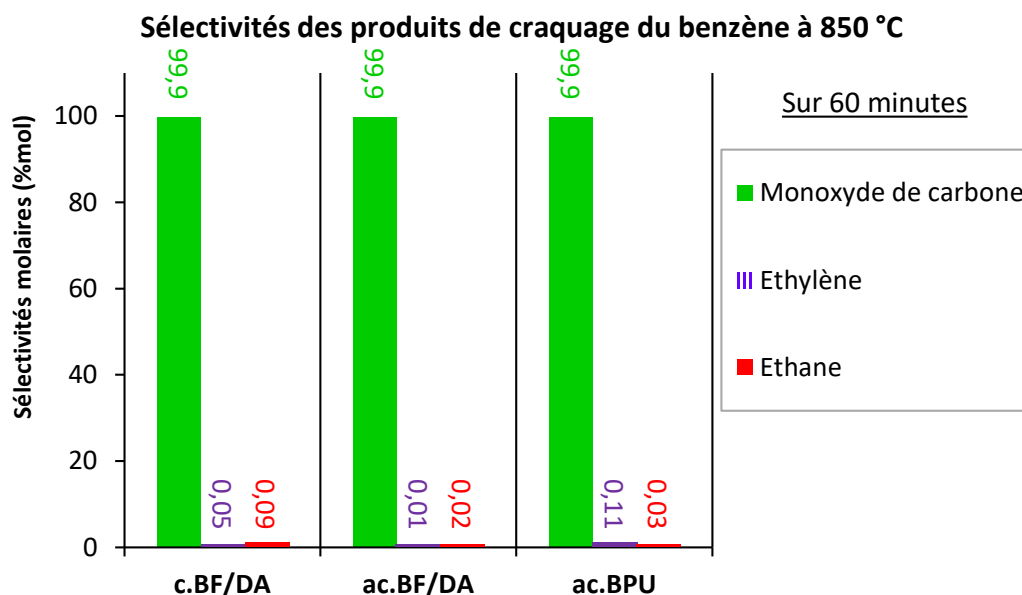


Figure 5.14 : Sélectivités molaires moyennes obtenues lors des essais de craquage du benzène à 850 °C après 60 min en matrice syngas (H₂ : 30%, CO : 40%, CO₂ : 15%, CH₄ : 10%, N₂ : 5%, B : 35 g/Nm³).

Ces éléments suggèrent que les trois produits de craquage non identifiés sont majoritairement composés d'atomes d'hydrogène (molécules de type alcane C_nH_{2n+2}). Les analyses μ -GC montrent que le CO₂ et le CH₄, présents initialement dans le syngas, sont partiellement consommés au cours du traitement. En effet, leurs concentrations en

sortie du réacteur varie entre 7 et 9 %vol, contre 15 et 10 %vol en entrée pour CO_2 et CH_4 , respectivement. Cela suppose que le CH_4 est craqué ou reformé par le CO_2 *via* les réactions de reformage à sec, et que le CO_2 est impliqué dans d'autres réactions (gazéification du char ou autres).

b) Tests à 950 °C

La Figure 5.15 présente l'évolution du taux de conversion du benzène (X_B) au cours des essais de craquage catalytique à 950 °C. Ces allures sont très différentes de celles observées à 850 °C.

Le char ac.BF/DA se désactive linéairement jusqu'à devenir inactif après 210 minutes. A l'inverse, ac.BPU - qui présente une désactivation linéaire à 850 °C - montre une baisse rapide de l'activité catalytique sur les 70 premières minutes, puis une désactivation plus lente jusqu'à 230 minutes. Enfin, le char c.BF/DA est celui qui conserve une activité catalytique le plus longtemps. En effet, ce char présente une première phase de désactivation rapide (jusqu'à 60 minutes), puis une seconde phase assez longue de désactivation progressive. Après 520 minutes de test, le taux de conversion obtenu avec c.BF/DA est toujours de 3,4 %.

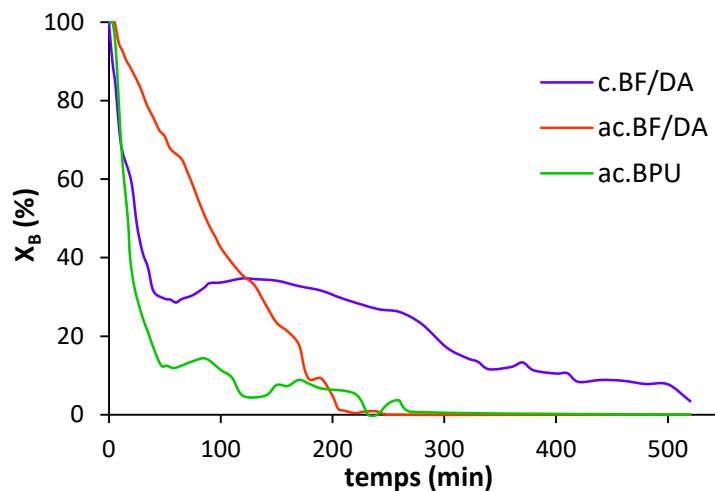


Figure 5.15 : Evolution du taux de conversion de benzène en fonction du temps pour les différents chars à 950 °C en matrice syngas (H_2 : 30%, CO : 40%, CO_2 : 15%, CH_4 : 10%, N_2 : 5%, B : 35 g/Nm³).

Les performances épuratoires des matériaux ont été comparées en calculant le taux de conversion moyen après 200 minutes (désactivation des premiers chars) (Figure 5.16) et après 500 minutes (désactivation du char le plus performant) (Tableau 5.5).

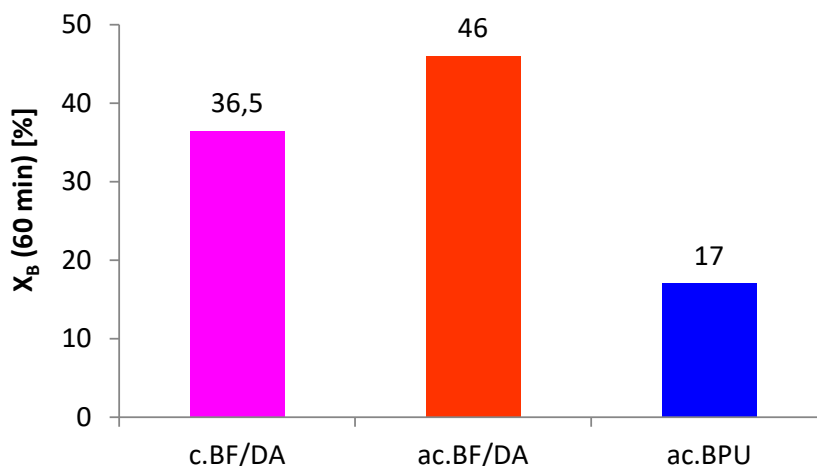


Figure 5.16 : Taux de conversion moyens obtenus lors des essais de craquage du benzène à 950 °C après 200 min en matrice syngas (H_2 : 30%, CO : 40%, CO_2 : 15%, CH_4 : 10%, N_2 : 5%, B : 35 g/Nm³).

Le char ac.BPU est le moins efficace des matériaux à 950 °C avec un taux de conversion moyen de 17 % après 200 minutes. L'autre char activé (ac.BF/DA) possède une durée d'activité similaire mais présente le taux de conversion moyen le plus important après 200 minutes : 46,0 % contre 36,5 % pour c.BF/DA (Figure 5.16). En revanche, après 500 minutes de test, le char c.BF/DA devient le matériau le plus efficace avec un taux de conversion de 23,0 %, contre 18,5 % pour ac.BF/DA (Tableau 5.5). Bien que l'efficacité des matériaux soit différente à 950 °C, l'évolution de la masse des lits de char est très proche de celle observée à 850 °C (Tableau 5.5). Les chars à base de BF/DA subissent une perte en masse importante alors que la masse de ac.BPU est stable. Cette évolution sera discutée plus en détails dans la section 5.2.3.

Tableau 5.5 : Taux de conversion moyens du benzène calculés après 500 minutes de test et évolution de la masse des matériaux au cours du craquage du benzène à 950 °C en matrice syngas (H_2 : 30%, CO : 40%, CO_2 : 15%, CH_4 : 10%, N_2 : 5%, B : 35 g/Nm³).

Chars	$X_B^{500'}$ (%)	Δm (%m)
c.BF/DA	23,0	- 23,0
ac.BF/DA	18,5	- 8,0
ac.BPU	6,9	0,0

La Figure 5.17 présente les sélectivités molaires moyennes des produits de craquage calculées après 200 minutes de test. Comme à 850 °C, le CO est le principal produit de craquage alors que C_2H_4 et C_2H_6 sont présents en faibles quantités. La différence majeure avec les tests réalisés à 850 °C réside dans la formation de quantités significatives d' H_2 . Sa sélectivité est comprise entre 10 et 29 %mol. Ce résultat indique qu'à 950 °C, les réactions d'ouverture de cycle aromatique catalysées par les chars mènent principalement à la formation d' H_2 et de CO. Les groupes éthyle, méthyle ainsi

que les hydrocarbures légers (C_2 , C_3 , C_4) pouvant être formés lors des réactions d'ouverture du cycle benzénique sont à leur tour décomposés en H_2 et en CO à 950 °C .

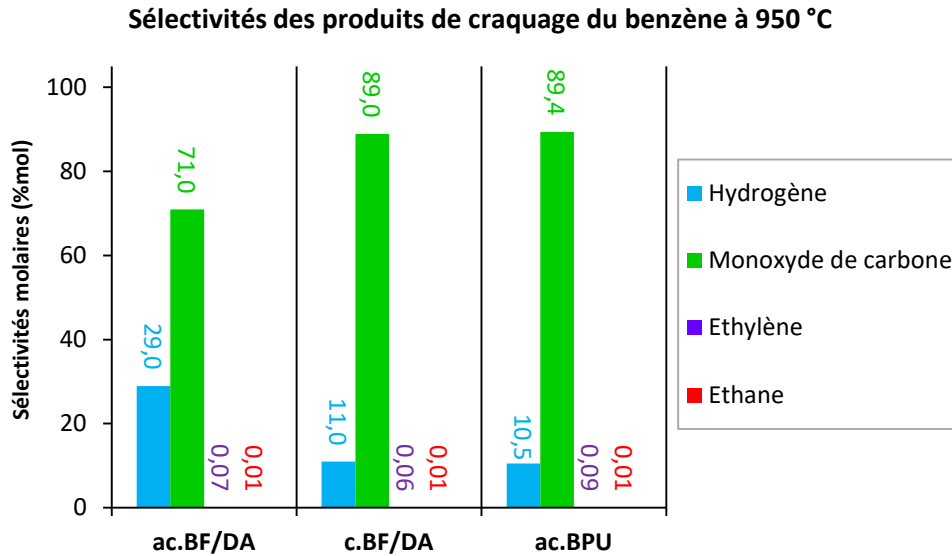


Figure 5.17 : Sélectivités molaires obtenues lors des essais de craquage du benzène à 950 °C après 200 min en matrice syngas (H_2 : 30%, CO : 40%, CO_2 : 15%, CH_4 : 10%, N_2 : 5%, B : 35 g/Nm^3).

Similairement aux tests réalisés à 850 °C , le CH_4 et le CO_2 sont partiellement consommés au cours des essais (leurs concentrations en sortie du réacteur varient entre 6 et 9 %vol), et les trois produits de craquage non identifiés sont détectés. Comme pour les essais réalisés à 850 °C , les atomes de carbone et d'hydrogène ne sont donc pas présents en quantité similaire dans les produits de craquage du benzène identifiés, ce qui suggère que les trois produits de craquage non identifiés peuvent être majoritairement composés d'hydrogène (molécules de type alcane C_nH_{2n+2}).

5.2.3 Phénomènes de désactivation

La caractérisation des matériaux après craquage du benzène est réalisée afin de mieux comprendre les causes de leur désactivation. Les chars après tests sont nommés avec les suffixes suivants : _B-850 et _B-950 pour les chars après tests de craquage du benzène à 850 °C et 950 °C , respectivement.

a) *Evolution des propriétés texturales des matériaux*

D'abord, les propriétés texturales des différents chars avant et après craquage du benzène ont été analysées par BET (adsorption d'azote à 77 K) (Tableau 5.6).

Tableau 5.6 : Evolution des propriétés texturales des chars au cours du craquage du benzène à 850 et 950 °C en matrice gazeuse de type syngas déterminées par adsorption d'azote à 77 K. (Avec S_{sp} BET : surface spécifique calculée par méthode BET, V_{micro} HK : volume microporeux calculé par la méthode HK, $V_{mésop}$ BJH : volume mésoporeux calculé par la méthode BJH).

Chars	S_{sp} BET (m ² /g)	V_{micro} HK (cm ³ /g)	$V_{mésop}$ BJH dés (cm ³ /g)
c.BF/DA	9,7 ± 2,3	0,008 ± 0,001	0,016 ± 0,001
c.BF/DA_B-850	117	0,056	0,127
c.BF/DA_B-950	122	0,059	0,098
ac.BF/DA	220,5 ± 16,8	0,100 ± 0,006	0,099 ± 0,009
ac.BF/DA_B-850	80	0,038	0,096
ac.BF/DA_B-950	101	0,049	0,102
ac.BPU	625,4 ± 48,4	0,271 ± 0,003	0,047 ± 0,014
ac.BPU_B-850	45	0,025	0,002
ac.BPU_B-950	71	0,036	0,016

Les résultats montrent que la surface spécifique des chars activés diminue significativement au cours des essais de craquage. Cette diminution est plus prononcée pour ac.BPU (90%) que pour ac.BF/DA (60%). Pour ac.BPU, les volumes micro- et mésoporeux diminuent fortement alors que seul le volume microporeux décroît pour ac.BF/DA. A l'inverse des deux autres chars, la surface spécifique de c.BF/DA augmente nettement après les deux tests de craquage du benzène. Celle-ci passe de 9,7 à environ 120 m²/g après craquage. Après les essais de craquage du benzène, les chars c.BF/DA et ac.BF/DA présentent des propriétés texturales très proches. Ces résultats indiquent que le CO₂ présent dans la composition du syngas permet d'activer le char c.BF/DA sous l'effet de la température d'épuration (850 et 950 °C). L'activation explique également : (i) la perte de masse observée au cours de ces essais (-20 % à 850 °C et -23 % à 950 °C) ; (ii) la diminution de la concentration en CO₂ dans le gaz en sortie (entre 6 et 9 %vol contre 15 %vol en entrée) ; et (iii) la forte production de CO. La température de craquage étant supérieure ou égale à la température de production des chars (700 °C pour c.BF/DA et 850 °C pour les chars activés), la volatilisation d'hétéroatomes (N, H, O) et de certaines espèces minérales peut également contribuer aux pertes de masse observées. Toutefois, des analyses supplémentaires sont nécessaires pour identifier le phénomène responsable de la diminution de la surface spécifique des chars activés.

b) Composition chimique élémentaire des matériaux après craquage du benzène

La composition chimique élémentaire des chars utilisés pour le craquage du benzène à 850 °C et 950 °C a été analysée (Tableau 5.7). Au moins trois répliques ont été réalisées. Sous l'effet de la température, les hétéroatomes H et N sont partiellement éliminés de la matrice des matériaux. La gazéification (ou l'activation) de c.BF/DA par

le CO₂ du syngas à 950 °C semble vérifiée par la légère baisse de la teneur en carbone de l'échantillon c.BF/DA_B_950. Mécaniquement, la faible volatilisation des espèces minérales entraîne une hausse du taux de cendres de c.BF/DA après test à 950 °C.

Tableau 5.7 : Analyse élémentaire des chars avant et après craquage du benzène à 850 °C et 950 °C en matrice gazeuse de type syngas.

Chars	Composition chimique globale (en %m sur base sèche)					
	C	H	N	S	O (par différence)	Cendres
c.BF/DA	44,1 ± 1,6	1,3 ± 0,2	3,1 ± 0,1	<i>n.d</i>	4,5	47,0 ± 0,0
c.BF/DA_B-850	45,9 ± 1,1	0,5 ± 0,0	1,7 ± 0,1	<i>n.d</i>	6,9	45,0
c.BF/DA_B-950	40,3 ± 2,3	0,3 ± 0,0	0,5 ± 0,1	<i>n.d</i>	6,8	52,1 ± 2,3
ac.BF/DA	32,6 ± 3,1	0,9 ± 0	1,4 ± 0,1	<i>n.d</i>	5,7	59,4 ± 3,4
ac.BF/DA_B-850	34,4 ± 0,7	0,4 ± 0,0	0,8 ± 0,0	<i>n.d</i>	2,6	61,9
ac.BF/DA_B-950	42,1 ± 1,7	0,4 ± 0,1	0,7 ± 0,1	<i>n.d</i>	-2,9	59,7 ± 0,3
ac.BPU	87,4 ± 1,7	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0,0	<i>n.d</i>	8,9	2,5 ± 0,2
ac.BPU_B-850	93,5 ± 0,6	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,2	<i>n.d</i>	2,9	2,2 ± 0,3
ac.BPU_B-950	92,9 ± 0,2	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	<i>n.d</i>	3,6	2,5 ± 0,2

La composition du char activé ac.BF/DA n'est pas significativement modifiée au cours des tests de craquage à 850 °C. Étonnamment, sa teneur en carbone augmente fortement après le test à 950 °C alors que les autres concentrations mesurées (H, N, S et cendres) ne varient que très peu. Des analyses complémentaires doivent être réalisées pour confirmer cette évolution.

Le char activé ac.BPU présente une concentration en carbone plus élevée après craquage qu'avant. Ce résultat couplé au gain de masse au cours du test de craquage ainsi qu'à la baisse de la surface spécifique semblent indiquer que ac.BPU est désactivé par dépôt de coke. Pour les essais réalisés à 950 °C, la température d'épuration est supérieure à la température de production de ac.BPU (850 °C). Ainsi, la perte en masse engendrée par la volatilisation des hétéroatomes et de quelques espèces minérales sous l'effet de la température serait compensée par le coke déposé à la surface du char. Ces deux phénomènes expliqueraient la désactivation du char ac.BPU ainsi que l'invariance de la masse du lit catalytique au cours du traitement à 950 °C.

c) Etude de la surface des matériaux après craquage du benzène par MEB

Afin de comprendre le mécanisme de désactivation subit par les chars à base de BF/DA, leur surface a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). La Figure 5.18 présente des photographies MEB du char ac.BF/DA avant et après test de craquage du benzène à 950 °C. La surface du char est significativement modifiée par le

craquage du benzène. En effet, ce char présente une couche minérale recouvrant la grande majorité de sa surface (Figure 5.18-E et G). Sur les images MEB en mode électrons secondaires, les espèces minérales apparaissent plus brillantes que la matrice carbonée. Ces phases minérales forment une grande variété de structures : couche homogène (Figure 5.18-G et H), filaments (Figure 5.18-F), billes (Figure 5.18-F) ou encore des cristaux cubiques fusionnés (insert à droite, Figure 5.18-G).

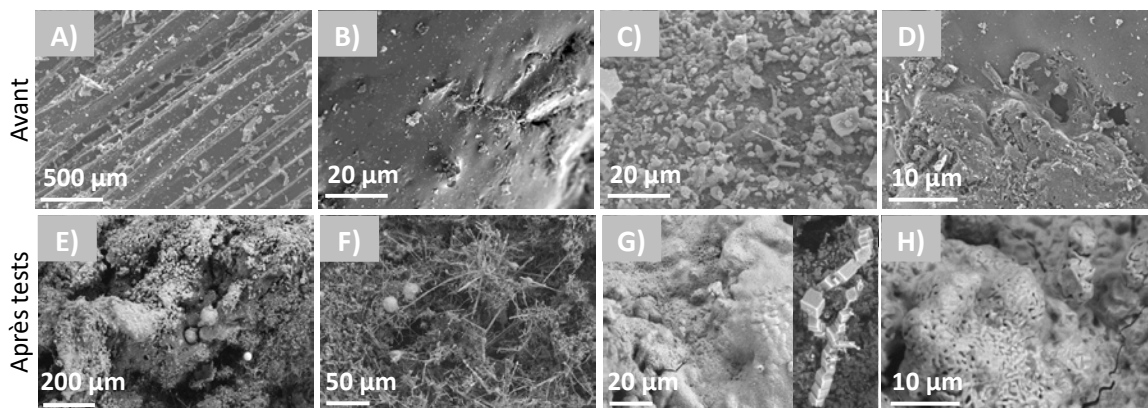


Figure 5.18 : Photographies MEB en mode électrons secondaires du char ac.BF/DA avant (de A à D) et après tests de craquage du benzène à 950 °C en matrice de type syngas (de E à H).

Des observations similaires sont faites sur le char c.BF/DA après craquage du benzène à 950 °C (Figure 5.19) où des structures minérales de formes variées sont présentes en surface avec une densité nettement supérieure à celle observée sur le char initial (Figures 3.10 et 3.11).

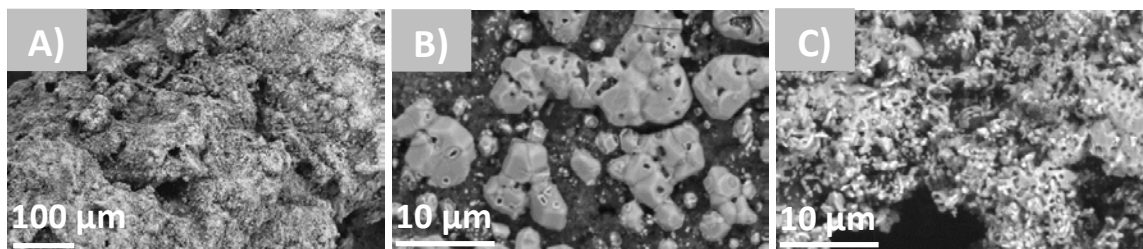


Figure 5.19 : Photographie MEB du char c.BF/DA après craquage du benzène à 950 °C en matrice de type syngas.

Les espèces minérales des chars à base de BF/DA semblent avoir migré en surface et fusionné sous l'effet de la température, entraînant la désactivation de ces matériaux. Comme expliqué dans le Chapitre 1, des espèces comme Si ou P peuvent jouer un rôle inhibiteur en formant des silicates alcalins ou encapsulant les phases minérales (K, Ca). L'évolution des espèces minérales de leur forme active à une autre forme inactive peut également expliquer la désactivation de ces chars. En revanche, la gazéification et donc l'activation de c.BF/DA par le CO₂ du syngas permet de prolonger son activité catalytique en créant de la porosité alors que la migration et le frittage des espèces minérales obstruent la porosité existante.

Pour vérifier le phénomène de désactivation énoncé, des analyses chimiques ont été réalisées par MEB-EDX. Celles-ci ont montré que le silicium n'est que peu présent dans la composition chimique des espèces minérales. Les espèces minérales présentes en surface consistent principalement en un mélange de phosphore et de calcium, avec localement de fortes concentrations en cuivre. Quelques zones sont majoritairement constituées de KCl et NaCl. Ainsi, la désactivation des chars à base de BF/DA semble résulter de la formation d'une couche minérale riche en phosphore encapsulant ou recouvrant les espèces actives, initialement présentes sous forme d'oxydes (principalement Ca, Fe, K, Cu, Na), et inhibant leur effet catalytique. L'encapsulation d'espèces minérales par le phosphore à haute température a déjà été rapportée par *Hognon et al.* [101]. Les espèces minérales actives (Ca, K, Fe) peuvent aussi être transformées en d'autres composés inactifs sous l'effet de la température.

5.2.4 Influence des propriétés physico-chimiques

A 850 °C, le char activé ac.BF/DA est le plus performant, devant ac.BPU et c.BF/DA. Ces résultats montrent que la surface spécifique des matériaux joue un rôle important dans leur activité catalytique. L'efficacité épuratoire de ac.BF/DA nettement supérieure à celle de ac.BPU souligne néanmoins l'influence majeure des espèces minérales dont l'activité catalytique a déjà été démontrée pour le craquage de l'éthylbenzène.

Le char ac.BPU possède la surface spécifique la plus importante et le moins d'espèces minérales des trois chars testés dans cette étude. Son efficacité catalytique pour le craquage du benzène est relativement faible. En effet, sa désactivation rapide s'explique par dépôt de coke identifié par le gain de masse au cours du craquage à 850 °C, la baisse de la surface spécifique et la hausse de la concentration en carbone.

Le char c.BF/DA est le char présentant le plus fort taux de conversion du benzène à 950 °C. Ce matériau étant peu poreux (surface spécifique de 9,7 m²/g), son activité catalytique s'explique principalement par sa forte teneur en espèces minérales actives dans les réactions de craquage, telles que les petites particules d'oxyde de calcium et de cuivre. A cette température, les seules fonctions oxygénées n'étant pas décomposées sont les pyrones. Celles-ci représentent 44 % et 65 % des groupes oxygénés de c.BF/DA et ac.BF/DA, respectivement. Ces groupes oxygénés peuvent aussi jouer un rôle dans l'activité catalytique de ces deux matériaux.

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, l'évolution des espèces minérales semble responsable de la désactivation des chars à base de BF/DA. A 950 °C, le char c.BF/DA présente une durée d'activité supérieure à celle du char activé ac.BF/DA. La gazéification (ou activation) de c.BF/DA par le CO₂ du syngas au cours du craquage du benzène explique la durée d'activité supérieure de ce char. En effet, la gazéification crée

de la porosité et de nouveaux sites actifs alors que la migration des espèces minérales (P) réduit le nombre de sites disponibles pour le craquage en obstruant la porosité du char et en recouvrant les espèces actives. Cependant, des températures élevées doivent être employées afin que la vitesse de réaction d'activation du char soit comparable à celle de fusion et de frittage des espèces minérales.

Ces résultats démontrent que la présence d'espèces minérales est déterminante pour l'activité catalytique des chars, alors que les propriétés texturales influent sur les cinétiques de désactivation.

5.2.5 Comparaison avec la littérature

Dans une étude récente, *Burhenne et al.* ont étudié l'activité catalytique de chars de bois d'épicéa pyrolysés à 500 et 800 °C puis tous deux activés au CO₂ à 800 °C [354]. Les tests de craquage du benzène se sont déroulés à une concentration de 4,5 g/Nm³ dans de l'azote, à une température allant de 850 à 1050 °C. A 850 et 950 °C, le taux de conversion par craquage thermique était d'environ 20 %, contre 0 % dans cette thèse. La différence s'explique par l'utilisation de matrices gazeuses distinctes : azote pour *Burhenne et al.*, et syngas pour cette thèse. A 850 °C, les taux de conversion moyens obtenus après 60 minutes étaient de 5 et 12 % pour les chars de pyrolyse, et de 42 et 60 % pour les chars activés. A 950 °C, les taux de conversions moyens après 60 minutes s'élevaient à 15 et 30 % pour les chars de pyrolyse, et à 42 et 52 % pour les chars activés. Dans cette thèse, le char ac.BF/DA présente un taux de conversion moyen après 60 minutes de 48,4 % à 850 °C, et de 82,4 % à 950 °C.

Dans l'étude de *Burhenne et al.*, le taux de conversion de 20 % par craquage thermique réduit l'influence des chars sur le taux de conversion obtenu en craquage catalytique, et surestime leur activité. De plus, les essais se déroulaient dans des conditions plus favorables au craquage que celles employées dans cette thèse. En effet, le temps de passage du gaz au sein du lit catalytique était de 0,8 s contre 0,45 s pour les tests réalisés dans cette thèse. Ainsi, l'activité catalytique des chars produits durant cette thèse est nettement supérieure à celle des chars de bois d'épicéa utilisés par *Burhenne et al.* Les chars ac.BF/DA et c.BF/DA apparaissent donc comme des matériaux prometteurs pour cette application.

Conclusion

Cette étude s'est intéressée à l'efficacité épuratoire des chars issus de la pyrolyse de différents déchets pour la décomposition des goudrons du syngas. Deux molécules modèles ont été sélectionnées pour représenter les composés aromatiques

légers (l'éthylbenzène et le benzène) et apporter une contribution originale aux données de la littérature.

Les résultats ont montré que les chars activés ac.BPU et ac.BF/DA présentent une activité catalytique élevée pour le craquage de l'éthylbenzène à 650 °C. Leurs taux de conversion atteignent respectivement 85,8 et 77,3 %. Les produits de craquage sont le styrène, l'hydrogène, le dioxyde de carbone, le toluène, le benzène et l'éthylène. Le schéma réactionnel proposé implique principalement la réaction de déshydrogénation oxydative de l'éthylbenzène formant du styrène et de l'hydrogène. L'hydrogène est ensuite consommé par réactions de déméthylation de l'éthylbenzène menant à la formation de toluène, de benzène et de méthane. Le méthane est quant à lui consommé par reformage à sec au CO₂. Les réactions de craquage sont également susceptibles de produire de nombreux composés gazeux et du coke. Pour des conditions de production similaires, les chars à base de BF/DA sont plus efficaces que les chars à base de BPU. Cette activité supérieure s'explique principalement par la présence de quantités importantes d'espèces minérales connues pour leur effet catalytique (Ca, Cu, Fe, Zn). L'étape d'oxygénation réduit l'activité catalytique des chars en diminuant la proportion de structures de type graphène avec défauts dans le plan, ainsi qu'en oxydant les espèces minérales. L'activation à la vapeur d'eau permet, quant à elle, d'améliorer substantiellement l'efficacité des chars. Le développement des propriétés texturales ainsi que la hausse de la proportion de groupes oxygénés basiques connus pour leur activité dans les réactions de déshydrogénation oxydative de l'éthylbenzène (quinone et pyrones) expliquent ces performances catalytiques. La caractérisation des chars après craquage de l'éthylbenzène a mis en lumière que la désactivation des chars résulte du dépôt de coke formé par réaction de craquage de l'éthylbenzène à la surface des matériaux. Alors que les espèces minérales sont essentielles pour l'activité catalytique des chars, les propriétés texturales jouent un rôle majeur dans la vitesse de désactivation des matériaux. En effet, le char c.BF/DA, peu poreux, est très rapidement désactivé par le dépôt de coke alors que les chars activés se désactivent plus lentement. La surface spécifique supérieure des chars activés permet de « stocker » le coke produit, ce qui augmente la durée nécessaire au recouvrement de la surface active des chars. Cet avantage conjugué à la meilleure dispersion des espèces minérales réduisant les risques de frittage et de désactivation par fusion d'espèces inhibitrices (P, Si) est à la base de l'activité catalytique supérieure des chars activés. Les résultats montrent également que les mésopores sont moins facilement colmatés par le coke que les micropores.

Face à la stabilité thermique de la molécule de benzène, les tests de craquage se sont déroulés à plus hautes températures (850 et 950 °C) dans une matrice syngas composée à 30 % d'H₂, 40 % de CO, 15 % de CO₂, 10 % de CH₄ et 5 % de N₂. A

850 °C, les chars activés sont plus efficaces que le char de pyrolyse c.BF/DA. En revanche, ce dernier est le matériau le plus performant pour le craquage du benzène à 950 °C. En effet, ac.BPU est rapidement désactivé par dépôt de coke. Les chars à base de BF/DA sont quant à eux désactivés par l'évolution des espèces minérales sous l'effet de la température. Cette évolution se traduit principalement par la formation d'une couche riche en phosphore recouvrant la surface des chars. Cette couche encapsule ou recouvre les autres phases minérales (Ca, Cu, Fe, K, Na), inhibant ainsi leur effet catalytique. Les espèces minérales peuvent également réagir entre elles sous l'effet de la température et du caractère réducteur du syngas pour former des composés non actifs (comme des structures de type phosphate de calcium). La durée d'activité supérieure de c.BF/DA à 950 °C s'explique par son activation au CO₂ présent dans le syngas. Cette activation ralentit la désactivation du char en créant de la porosité et de nouveaux sites actifs, luttant ainsi contre le recouvrement de la surface du char par la couche minérale. Cependant, des températures élevées doivent être employées afin que la vitesse de réaction d'activation du char soit comparable à celle de fusion et de frittage des espèces minérales. Les principaux produits de craquage du benzène sont le CO, l'H₂, le C₂H₄ et le C₂H₆. Ces résultats confirment que le craquage de molécules aromatiques sur des chars ne peut former d'autres composés aromatiques. Les réactions d'ouverture du cycle aromatique sont fortement catalysées par les chars. Les groupes éthyle, méthyle ainsi que les hydrocarbures légers (C₂, C₃, C₄) pouvant être formés lors des réactions d'ouverture du cycle benzénique sont majoritairement décomposés en H₂ et en CO à 950 °C.

Cette étude a montré que les chars issus de pyrolyse de différents déchets sont des matériaux prometteurs pour l'élimination des goudrons du syngas, et notamment les composés aromatiques légers. Le comportement catalytique ainsi que les phénomènes de désactivation varient fortement en fonction de la nature du char, de la composition de la matrice gazeuse et de la température d'épuration. Les propriétés les plus importantes pour l'activité catalytique des chars pour le craquage de l'éthylbenzène sont : (i) la présence de petites particules d'espèces minérales bien distribuées à la surface (notamment Ca, Cu, Fe et K), (ii) une surface spécifique élevée, (iii) une forte teneur en groupes oxygénés (notamment basiques : quinone et pyrones), et (iv) une matrice carbonée riche en structures de type de graphène avec des défauts dans le plan.

Conclusions et Perspectives

1. Conclusions

Dans le contexte environnemental et énergétique actuel, la recherche de solutions alternatives pour la production d'énergie constitue un enjeu majeur. Parmi les solutions potentielles (éolien, solaire, géothermie, biomasse), l'utilisation de biomasse et de déchets constitue une alternative prometteuse. La pyrogazéification est un procédé de conversion thermo-chimique visant la valorisation énergétique de biomasse et de déchets. Ce procédé conduit à la production d'un vecteur énergétique gazeux appelé « syngas », composé principalement de CO et d'H₂. Il peut également contenir de nombreux polluants issus des entrants (biomasse et déchets) ou générés au cours de la conversion. En fonction de sa pureté, le syngas peut être valorisé dans de nombreuses applications (moteurs et turbines à gaz, pile à combustible, synthèse de produits chimiques ou de carburants liquides). Les travaux de recherche menés dans cette thèse se sont axés sur deux verrous majeurs freinant le développement industriel de cette filière : le développement d'un procédé d'épuration du syngas efficace et peu onéreux, et l'identification de nouvelles voies de valorisation pour les chars issus de pyrolyse de différents déchets. Cette étude s'inscrit pleinement dans une démarche d'économie circulaire visant à valoriser les résidus solides de pyrogazéification, aujourd'hui considérés comme des déchets, comme matériaux actifs pour l'épuration du syngas. L'étude entend améliorer la compréhension des relations entre les propriétés physico-chimiques des chars et leur efficacité épuratoire pour l'élimination de deux polluants principaux du syngas : l'H₂S et les goudrons.

Les chars de pyrolyse issus de biomasse et de déchets sont des matériaux complexes dont les propriétés physico-chimiques varient significativement en fonction de la nature des entrants et des conditions de production. Les propriétés physico-chimiques des chars sont liées à quatre familles de caractéristiques : les espèces minérales, les propriétés texturales, la structure carbonée et les groupes oxygénés. Des études ont dévoilé que toutes ces propriétés pouvaient être impliquées dans l'effet épuratoire de ces matériaux pour l'élimination d'H₂S et le craquage des goudrons.

La majorité des travaux concernant l'utilisation de charbons actifs pour l'adsorption d'H₂S publiés dans la littérature s'intéressaient à l'épuration de l'air ambiant. Ainsi, les mécanismes d'adsorption-réaction de l'H₂S à température ambiante dans de l'air et en présence d'humidité sont relativement bien connus, même si des

discussions existent sur l'impact de l'eau et de l'oxygène. En revanche, l'influence des espèces gazeuses du syngas, l'absence d'humidité et l'utilisation de chars de pyrolyse sont des thématiques peu étudiées. De plus, l'identification des produits soufrés adsorbés reste un verrou scientifique majeur pour la compréhension des mécanismes réactionnels impliqués.

L'utilisation des chars et charbons actifs pour le craquage catalytique des goudrons est une thématique de plus en plus abordée depuis les années 2000. Cependant, les études publiées portent principalement sur des matériaux produits à partir de biomasse à composition contrôlée et dont les conditions de production sont ajustées afin d'obtenir des matériaux aux propriétés adaptées au craquage. Toutefois, les interactions précises entre les propriétés microstructurales des chars et leur efficacité épuratoire restent mal connues, et la valorisation de chars issus de pyrolyse n'a été que peu abordée.

▪ Production des matériaux

Dans cette thèse, des chars issus de la pyrolyse de différents déchets (seul, ou en mélange) générés à bord de navires de croisière ont été étudiés : Boues de coagulation-Floculation (BF), Déchets Alimentaires (DA), Bois de Palettes Usagées (BPU). Ces déchets ont été sélectionnés puisqu'ils constituent des ressources très importantes dans les sociétés modernes. De par la nature différente des déchets entrants, les chars produits présentent des compositions chimiques et des structures physiques très variées. Afin d'étudier différentes voies de valorisation pour ces résidus solides de pyrolyse, deux modifications ont été apportées : une oxygénation de surface par traitement gazeux, et une activation thermique à la vapeur d'eau. La première modification visait à ajouter des groupes oxygénés à la surface des chars afin d'évaluer leur effet épuratoire pour le craquage des goudrons et l'élimination d'H₂S. La seconde modification avait pour objectif de développer la porosité des chars en utilisant un procédé durable (utilisation de vapeur d'eau). Ainsi, neuf chars bruts et modifiés sans agents chimiques présentant des propriétés physico-chimiques et thermiques très différentes ont été produits.

▪ Caractérisation des chars

Face à la complexité des matrices solides considérées (mélanges de différents déchets, trois conditions de production), une caractérisation multi-échelle (globale et locale) a été mise en œuvre dans le but d'approfondir la compréhension des caractéristiques microstructurales de ces matériaux. Les résultats ont montré que la composition chimique élémentaire des chars dépend principalement de la nature des entrants ainsi que des conditions de pyrolyse. Lorsque la température de pyrolyse

augmente, les hétéroatomes (O, H, N) sont éliminés sous l'effet de la rupture des liaisons chimiques les plus faibles. Les chars s'enrichissent alors en carbone et en cendres. A partir de ces analyses, deux familles de chars ont pu être distinguées : les chars produits à partir de BPU sont des matériaux carbonés pauvres en cendres, tandis que les chars issus du mélange BF/DA sont des matériaux hybrides « carbone-minéral ». L'oxygénation a permis d'augmenter la teneur en oxygène et la quantité de groupes oxygénés à la surface des chars à base de BPU. L'activation n'a que très peu modifié la composition chimique élémentaire des chars. Une corrélation nette a été mise en évidence entre le pH des chars à base de BPU et leur teneur en hydrogène. Le pH des chars à base de BF/DA est, quant à lui, principalement lié à la présence importante d'espèces minérales (>46 %m).

L'efficacité de l'activation à la vapeur d'eau se mesure en étudiant les propriétés texturales des chars activés (ac.BF/DA et ac.BPU). Alors que la surface spécifique des chars de pyrolyse et des chars oxygénés est très faible (< 80 m²/g), celle-ci passe après activation à 220 m²/g pour ac.BF/DA, et à 625 m²/g pour ac.BPU. Le volume poreux du char ac.BF/DA est constitué à 65 % de mésopores (pores d'un diamètre compris entre 2 et 50 nm) alors que ac.BPU est un matériau dont 85 % du volume poreux est lié aux micropores (pores de diamètre inférieur à 2 nm). Les analyses par microtomographie aux rayons X ont montré que les chars à base de BPU sont constitués d'un réseau de pores interconnectés caractéristique de la structure du bois. Cette étude a également montré que la technique BET (par adsorption d'azote à 77 K) ne permet pas de caractériser correctement la structure poreuse du char c.BPU.

L'évolution de la structure carbonée des chars riches en carbone (à base de BPU) a été étudiée à différentes échelles (globale et locale à l'échelle micrométrique et nanométrique) par DRX, MEB, MET, METHR et spectroscopie Raman. Lorsque la température de pyrolyse augmente, la structure carbonée turbostratique devient de plus en plus ordonnée (distance inter-réticulaire plus petite, formation de feuillets de graphène) et le carbone amorphe disparaît. L'étape d'oxygénation conduit elle aussi à la consommation du carbone amorphe (par réaction de combustion/ gazéification) et à une hausse de l'ordre de la structure carbonée. L'étape d'activation entraîne une réorganisation de la matrice carbonée avec l'apparition de structure graphène de type oignon, une plus grande tortuosité des feuillets de type graphène et des empilements de feuillets plus conséquents (3-4 feuillets). De plus, la fraction de feuillets de type graphène contenant des imperfections dans le plan augmente.

La composition minérale des matériaux varie en fonction de la nature des entrants. Les chars à base de BF/DA sont riches en espèces minérales (>46 %m). Ces dernières sont majoritairement composées de Ca, P, K, Cl et Al. La présence d'Al s'explique par l'utilisation de sels d'aluminium comme agent coagulant et floculant dans

le procédé de traitement des eaux dont BF est issu. Les analyses MEB-EDX et MET-EDX ont montré que ces minéraux sont principalement présents sous forme de particules d'oxyde (1-10 nm) distribuées de manière homogène sur la surface carbonée. Ces analyses ont également montré que la concentration en sodium (non détecté par spectrométrie de fluorescence X) est comparable à celle du potassium dans les cendres des deux types de chars ($\approx 10\%$ pour BPU, et 6% pour BF/DA). Les analyses par spectroscopie Raman ont, quant à elles, précisé que des particules cristallines d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (également détectées par DRX et IRTF) ne sont pas seulement déposées en surface, mais incluses au cœur de la matrice carbonée (jusqu'à une profondeur d'au moins $10\ \mu\text{m}$). Les chars à base de BPU contiennent beaucoup moins d'espèces minérales ($< 3,5\%$). Celles-ci sont composées majoritairement de Ca, K, Na, Mg, Si et Fe.

La complémentarité des techniques multi-échelle employées dans cette thèse a permis d'approfondir la compréhension des différentes propriétés physico-chimiques des chars étudiés. L'efficacité épuratoire de ces derniers a ensuite été étudiée pour l'élimination d' H_2S et le craquage catalytique des goudrons.

▪ **Élimination d' H_2S**

L' H_2S est un gaz acide dont la présence dans le syngas présente de nombreux inconvénients. En effet, l' H_2S peut dégrader les installations situées en aval du gazéifieur par corrosion, ainsi qu'empoisonner les catalyseurs (souvent onéreux) utilisés pour purifier le syngas. L'élimination d' H_2S a d'abord été étudiée en conditions sèches dans une matrice composée d'azote. Les chars de pyrolyse non modifiés ont montré des capacités d'adsorption très faibles ($< 0,22\ \text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{sec}}$). L'oxygénation a permis d'améliorer sensiblement l'efficacité épuratoire de ox.c.BPU ($1,8\ \text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{sec}}$) en augmentant la quantité de groupes oxygénés et de structures de type graphène dans la matrice carbonée. En revanche, la capacité d'épuration du char ox.c.BF/DA est inférieure à celle du char avant oxygénation du fait de la perte de groupes oxygénés au cours de l'oxygénation. Les chars activés présentent, quant à eux, une capacité d'épuration nettement supérieure à celle des autres matériaux (67 et $13\ \text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{sec}}$ pour ac.BF/DA et ac.BPU, respectivement). Cette étude a donc mis en évidence les propriétés physico-chimiques essentielles aux chars pour leur utilisation en élimination d' H_2S . Ces dernières sont : une surface spécifique élevée, la présence de particules minérales bien distribuées à la surface, un pH alcalin, des groupes oxygénés basiques (quinone, pyrones) et une grande quantité de structures de type graphène. Contrairement aux données de la littérature indiquant que les micropores sont des sites d'adsorption privilégiés, cette étude a montré que les mésopores inférieurs à $7\ \text{nm}$ constituent également des sites importants d'adsorption-réaction d' H_2S .

La composition de la matrice gazeuse (azote, air ou syngas) n'influe que faiblement sur la capacité d'épuration des chars en conditions « sèches » (gaz sec, pas de préhumidification des chars). Ainsi, l'oxygène de l'air ne joue pas le rôle bénéfique décrit dans la littérature. Des essais réalisés pour différents taux d'humidité des chars ont mis en évidence le rôle bénéfique de l'eau pour l'adsorption-réaction d' H_2S sur ac.BPU. L'effet positif de l'humidité pour l'élimination d' H_2S sur ac.BF/DA est faible dans une matrice N_2 , mais devient significatif en présence d'air. L'oxygène de l'air favorise donc l'oxydation de l' H_2S dissocié dans le film d'eau en surface du char. En revanche, ce film semble empêcher la diffusion de l' H_2S vers les sites d'adsorption de ac.BF/DA en matrice N_2 . Les résultats obtenus en matrice syngas/ H_2S montrent que les chars activés permettent une élimination sélective de l' H_2S , ce qui indique que l'adsorption compétitive entre le CO_2 du syngas et l' H_2S n'a pas ou peu lieu.

Une attention particulière s'est portée sur l'identification des produits d'adsorption-réaction. Les analyses ATG-MS ont montré que la physisorption d' H_2S n'est que peu impliquée dans son immobilisation, et que les produits d'adsorption-réaction sont les sulfures ou sulfates métalliques, le soufre élémentaire, les radicaux soufrés et les polysulfures. Les résultats prouvent que le mécanisme réactionnel mis en jeu est complexe et inclut à la fois le phénomène d'adsorption et de nombreuses réactions. L'ensemble du mécanisme dépend aussi bien des conditions opératoires que des propriétés physico-chimiques des chars. Ce mécanisme se déroule en deux parties. D'abord, les molécules d' H_2S sont fixées aux chars par des réactions acido-basiques et par sorption (adsorption et absorption). En fonction des propriétés physico-chimiques des chars et des conditions opératoires, différents produits soufrés peuvent être formés. Puis, des réactions d'oxydo-réduction peuvent avoir lieu entre l' H_2S et les propriétés des chars, entraînant la formation d'une grande variété d'espèces soufrées. Des essais ont montré que les produits d'adsorption-réaction évoluent au cours de la période de stockage des chars entre la fin de l'essai d'adsorption et l'analyse. Ainsi, les polysulfures présents initialement semblent se transformer en soufre élémentaire et en radicaux soufrés au cours de ce stockage.

Une découverte importante a été obtenue en utilisant la spectroscopie Raman. Celle-ci a montré que l' H_2S réagit avec les particules d'oxydes de calcium distribuées à la surface de ac.BF/DA pour former un sulfate de calcium : l'anhydrite (CaSO_4). Ce sulfate alcalin est formé quelle que soit la composition de la matrice gazeuse (azote, air, syngas). Cette technique a aussi prouvé que des liaisons Fe-S sont formées localement à la surface de ac.BPU. La présence d'hydrogène dans le syngas favorise la réaction de sulfuration des particules d'oxydes de fer. La thèse a également montré que des analyses à l'échelle globale, aussi précises soient-elles (DRX au rayonnement synchrotron), ne permettent pas d'identifier les espèces soufrées adsorbées. Pour conclure, cette thèse a

montré que les chars activés produits sans agent chimique à partir du mélange de boues de coagulation-floculation (BF) et de déchets alimentaires (DA) sont des matériaux performants pour l'élimination sélective de l' H_2S du syngas.

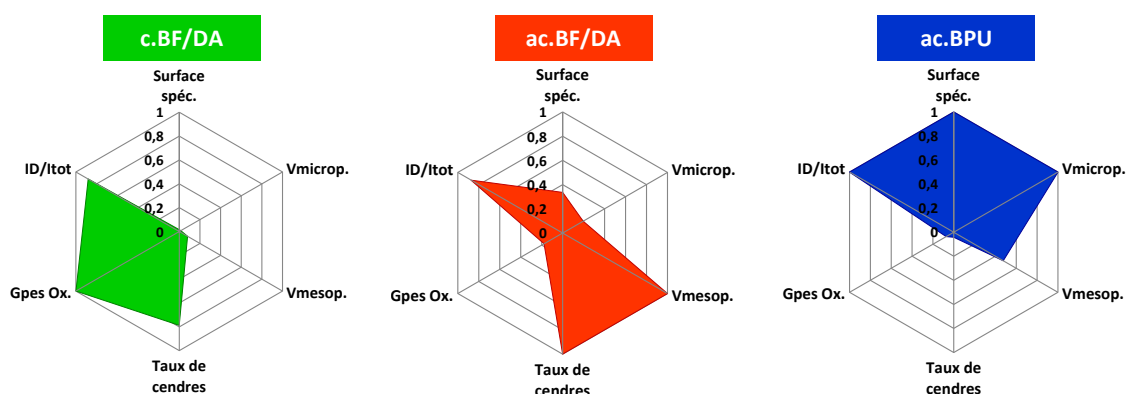
▪ Craquage des goudrons

Les goudrons constituent un problème majeur pour la valorisation du syngas. Ces polluants peuvent se condenser à haute température (à partir de 400 °C) entraînant le colmatage et l'encrassement du matériel situé en aval du gazéifieur. Le craquage catalytique des goudrons est une solution intéressante, en cela qu'elle permet de récupérer l'énergie contenue dans les goudrons en les transformant en molécules de gaz plus légers et augmentant ainsi le rendement en syngas. Dans cette étude, deux molécules ont été choisies comme goudrons modèles : l'éthylbenzène et le benzène. Ces molécules ont été sélectionnés pour représenter la famille majoritaire des goudrons générés par pyrogazéification de biomasse : les composés aromatiques légers. Généralement, cette famille est représentée dans la littérature par le toluène. Ainsi, les résultats obtenus dans cette thèse avec l'éthylbenzène et le benzène apportent une contribution originale à la communauté scientifique. Le benzène est également connu pour sa stabilité thermique et constitue un produit de craquage de l'éthylbenzène. Les résultats sont évalués en termes de taux de conversion moyen et de qualité des gaz produits (sélectivités).

L'activité catalytique des chars pour le craquage de l'éthylbenzène à 400 °C dans un syngas modèle est faible. En effet, le taux de conversion moyen maximum après 80 minutes est de 21,6 % pour ac.BF/DA (dont 11 % dû au craquage thermique). Des essais ont été réalisés à 650 °C dans une matrice gazeuse moins réactive que le syngas et composée d'un mélange N_2/CO (60/40 %vol). Dans ces conditions de température, l'activité catalytique des chars est nettement plus élevée. Les résultats ont montré que les chars de pyrolyse sont plus efficaces que les chars oxygénés, mais nettement moins performants que les chars activés. Pour des conditions de production similaires, les chars à base de BF/DA sont plus efficaces que les chars à base de BPU. Le taux de conversion moyen calculé après 85 minutes était de : 86 % pour ac.BF/DA, 77 % pour ac.BPU et c.BF/DA, 53 % pour c.BPU, 49 % pour ox.c.BF/DA, 41 % pour ox.c.BF/DA et 37 % pour le craquage thermique. La durée d'activité des chars activés est cependant nettement plus élevée que celle des autres chars. Après 170 minutes de test, les taux de conversion moyens sont de 57 % pour c.BF/DA, 65 % pour ac.BPU et 79 % pour ac.BF/DA.

La Figure C.1 compare les principales propriétés physico-chimiques des trois chars les plus actifs. Chaque propriété est normalisée par rapport à la valeur maximale obtenue sur les chars étudiés. Cette figure montre que c.BF/DA est plus performant

que ox.c.BF/DA du fait de sa forte teneur en groupes oxygénés (groupes quinone, pyrones et hydroxyle). Les chars à base de BF/DA présentent une activité catalytique supérieure à celle des chars à base de BPU. Leur forte teneur en cendres, la présence de particules d'oxyde de calcium bien distribuées à leur surface ainsi que l'inclusion de particules d'hydroxyapatite au sein de la matrice carbonée expliquent cette forte activité catalytique pour le craquage des goudrons. La Figure C.1 montre aussi que la hausse de la surface spécifique des chars après l'étape d'activation est à la base de l'activité catalytique importante des chars activés. Ce réseau poreux améliore la diffusion des polluants au sein du char et multiplie le nombre de sites actifs disponibles pour le craquage. Cependant, le char le plus performant n'est pas celui ayant la surface spécifique la plus élevée. En effet, les surfaces spécifiques de ac.BF/DA et ac.BPU sont respectivement de 220 et 625 m²/g. L'activité catalytique supérieure de ac.BF/DA s'explique par sa combinaison de propriétés favorables : une surface spécifique importante, une quantité élevée d'espèces minérales actives pour le craquage des goudrons (Ca, Al) et un grand volume mésoporeux. En effet, les mésopores permettent de stocker de plus grandes quantités de coke produit par les réactions de craquage. Ce dépôt de coke a été identifié comme responsable de la désactivation des chars. Bien que disposant d'une surface spécifique élevée, la microporosité de ac.BPU est rapidement colmatée par le dépôt de coke, ce qui empêche la diffusion des molécules d'éthylbenzène vers les sites actifs situés dans la porosité. Ce phénomène explique la désactivation rapide des chars de pyrolyse peu poreux.



Valeurs à pleine échelle :

Surface spéc. : 625m²/g ; Vmicrop. : 0,271 cm³/g ; Vmesop. : 0,053 cm³/g ; Taux de cendres : 59,7 %m ; Gpes Ox. : 2,2 mmol/g ; I_D/I_{tot} : 36,3 %

Figure C.1 : Comparaison des principales propriétés normalisées des chars les plus efficaces pour le craquage des goudrons.

A partir des produits de craquage identifiés, un schéma réactionnel a pu être proposé. Celui-ci montre que les chars catalysent principalement les réactions de déshydrogénation oxydante (ODH) et de craquage catalytique, toutes deux pouvant mener à la formation de styrène. Puis, l'hydrogène formé par ODH réagit à son tour avec l'éthylbenzène *via* des réactions d'hydrogénolyse, conduisant à la production de

toluène, de benzène et de méthane. Ce dernier réagit avec le CO₂ à travers la réaction de reformage à sec pour former de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

Les trois chars les plus efficaces ont ensuite été testés comme catalyseurs pour le craquage du benzène. Pour ces essais, le benzène est introduit à une concentration de 35 g/m³ dans un syngas modèle, et le craquage se déroule à une température de 850 et 950 °C. Dans ces conditions opératoires, le craquage thermique du benzène est nul. A 850 °C, les chars activés ac.BF/DA et ac.BPU possèdent une activité catalytique nettement supérieure à celle de c.BF/DA. Les taux de conversion moyens après 60 minutes sont respectivement de 48, 34 et 17 %. A 950 °C, des comportements différents ont été observés. En effet, le char disposant de la plus grande durée d'activité est le char c.BF/DA. La caractérisation des chars après tests de craquage a démontré que ac.BPU est désactivé par dépôt de coke, alors que les chars à base de BF/DA sont désactivés par la migration et la fusion d'espèces minérales (principalement P) encapsulant les espèces actives (calcium, hydroxyapatite) et inhibant ainsi leur effet catalytique. La longue durée d'activité de c.BF/DA s'explique par la gazéification (activation) du char par le CO₂ présent dans le syngas parallèlement aux réactions de décomposition du benzène. Cette activation mène à la formation de nouveaux pores, luttant ainsi contre la désactivation par recouvrement de la surface d'une couche minérale principalement composée de P. Quels que soient les matériaux utilisés et la température de craquage, le principal produit formé est le CO (sélectivité de 99,9 % à 850 °C). L'hydrogène est produit en quantité importante à 950 °C (de 10 à 29 %) tandis que de petites quantités de C₂H₄ et C₂H₆ sont observées aux deux températures. Trois autres produits de craquage détectés par μ -GC mais non identifiés ont aussi été formés. Les atomes de C et de H présents en quantités équimolaires dans les molécules de benzène ne se retrouvent pas en quantité similaire dans les produits de craquage. C'est pourquoi, les trois produits de craquage non identifiés sont susceptibles d'être plus riches en H qu'en C (molécules de type alcane C_nH_{2n+2}).

Les performances épuratoires des chars ac.BF/DA, ac.BPU et c.BF/DA obtenues dans cette étude pour le craquage de l'éthylbenzène sont originales et élevées comparativement aux données de la littérature traitant d'une molécule proche : le toluène. En effet, pour une température plus élevée que dans cette étude (750 contre 650 °C) et en présence de vapeur d'eau dans la matrice gazeuse, *Fuentes-Cano et al.* ont obtenus des taux de conversion moyens après 75 minutes de 45 et 55 %, respectivement pour un char de pyrolyse de boues d'épuration et un charbon actif de coque de noix de coco [241]. Dans cette thèse, le taux de conversion moyen sur 85 minutes de l'éthylbenzène à 650 °C est de 86 % pour ac.BF/DA. Similairement, l'activité catalytique de ces trois chars pour le craquage du benzène est très intéressante par rapport aux résultats publiés dans la littérature. Les essais réalisés par *Burhenne et*

al. dans des conditions plus favorables au craquage du benzène que celles employées dans cette thèse (temps de passage et craquage thermique supérieurs) ont obtenu un taux de conversion moyen après 60 minutes de test de 60 %, contre 82 % pour ac.BF/DA dans cette étude [354].

Cette thèse a donc permis de mieux comprendre les propriétés microstructurales des chars en couplant des analyses multi-échelle complémentaires. Les deux applications visées ont montré que les chars de pyrolyse de différents déchets peuvent être des matériaux efficaces pour l'élimination d'H₂S du syngas, ainsi que des catalyseurs performants pour le craquage des goudrons. Des avancées ont été réalisées quant à l'identification des produits d'adsorption-réaction de l'H₂S. De plus, les résultats originaux obtenus sur le craquage des composés aromatiques légers autres que le toluène (éthylbenzène et benzène) apportent une contribution nouvelle aux données de la littérature. Cependant, des travaux complémentaires devraient être réalisés avant l'industrialisation de ces matériaux afin de mieux comprendre certains mécanismes.

2. Perspectives

▪ Elimination d'H₂S

Une étude paramétrique devrait être réalisée afin d'identifier les conditions opératoires permettant une performance optimale des matériaux. En effet, des limitations diffusionnelles ont été observées sous les conditions employées au cours de cette thèse, réduisant ainsi les capacités épuratoires des chars. Un temps de passage suffisamment élevé pour éviter les limitations diffusionnelles et optimiser la capacité épuratoire de chars activés devra être identifié. De plus, des essais devront être réalisés sur une colonne de dimension supérieure pour éviter les effets de bords aux parois.

Des tests d'épuration pourraient également être réalisés dans un syngas humide pour tenir compte de la présence potentielle d'eau dans le syngas réel. De plus, les chars utilisés en conditions humides devront être caractérisés afin d'évaluer l'influence de l'eau (humidité) sur les produits d'adsorption-réaction.

La régénération thermique à 750 °C des chars activés s'est montrée efficace. Plusieurs cycles d'adsorption/régénération pourraient être réalisés afin d'évaluer le nombre de régénérations possibles pour les deux chars activés. La mesure d'isothermes d'adsorption d'H₂S pour les chars les plus efficaces ouvrirait, quant à elle, la possibilité d'utiliser des outils de modélisation afin de déterminer les principales résistances au transfert de matière ainsi que les modes de diffusion intra-particulaires impliqués. Pour cela, le modèle simplifié LDF (*Linear Driving Force*) pourrait être employé. Toutes les autres informations nécessaires à la mise en œuvre de ce modèle sont déjà connues.

▪ Craquage des goudrons

Les tests de craquage des goudrons réalisés durant cette thèse peuvent également être complétés par quelques travaux. Les essais de craquage de l'éthylbenzène à 650 °C ont été réalisés dans une matrice gazeuse moins réactive que le syngas (N₂/CO) afin d'évaluer les performances des chars sur la base du taux de conversion de l'éthylbenzène. Des essais pourraient être effectués à 650 °C dans une matrice syngas et évalués non pas sur le taux de conversion de l'éthylbenzène, mais sur la qualité du gaz produit (sélectivités des produits de craquage). Afin d'étudier la cinétique de désactivation par dépôt de coke, des tests de craquage pourraient être menés au sein d'un analyseur thermogravimétrique (ATG) afin de suivre le gain de masse du lit catalytique au cours du temps. La régénération des chars après craquage des goudrons pourrait faire l'objet de travaux de recherche visant, dans le cas présent, à éliminer le dépôt de coke. L'injection d'air au sein du syngas au cours même du traitement catalytique pourrait être une solution pertinente permettant de favoriser la gazéification du coke.

Afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel mis en jeu lors du craquage du benzène, les trois produits de craquage non identifiés doivent être étudiés par GC-MS. Des essais de craquage pourraient être effectués dans différentes matrices gazeuses afin d'évaluer l'influence de la composition du gaz sur l'efficacité épuratoire des chars. Pour mieux interpréter les variations de la masse du lit de char au cours du traitement, le comportement thermique des chars dans une matrice syngas et azote à 850 et 950 °C pourrait être étudié par ATG. En effet, les essais de craquage se déroulant à des températures supérieures à celles utilisées pour la production des chars, les propriétés de ces derniers doivent évoluer sous l'effet de la température (volatilisation d'une partie des hétéroatomes et des espèces minérales). Après ces analyses ATG, les chars résultants pourront être analysés par MEB et BET, afin de confirmer que la fusion de certaines espèces minérales (P) ainsi que la gazéification d'une partie du carbone du char sous l'effet de la température sont responsables de la désactivation des chars à base de BF/DA.

▪ Epuration du syngas réel

Pour évaluer la possibilité d'utiliser les chars activés comme catalyseurs pour l'épuration du syngas, leur activité catalytique pour le craquage de goudrons réels (et non plus de molécules modèles) devra être étudiée. Pour cela, le réacteur catalytique pourrait être placé en sortie d'un gazéifieur. L'influence de la présence d'autres polluants dans le syngas (matière particulaire, chlorés, azotés...) dans le syngas sur l'efficacité épuratoire des chars doit aussi être étudiée. L'H₂S n'est pas le seul polluant minéral du syngas. Ainsi, l'étage d'adsorption à température ambiante pourrait

également viser l'élimination des composés azotés (NH_3) et chlorés (HCl). Les chars à base de BF/DA apparaissent comme les matériaux les plus prometteurs pour cette application.

La Figure C.2 présente un schéma d'intégration des chars dans la stratégie épuratoire sélectionnée dans cette thèse, ainsi que les propriétés physico-chimiques essentielles aux chars pour leur efficacité épuratoire.

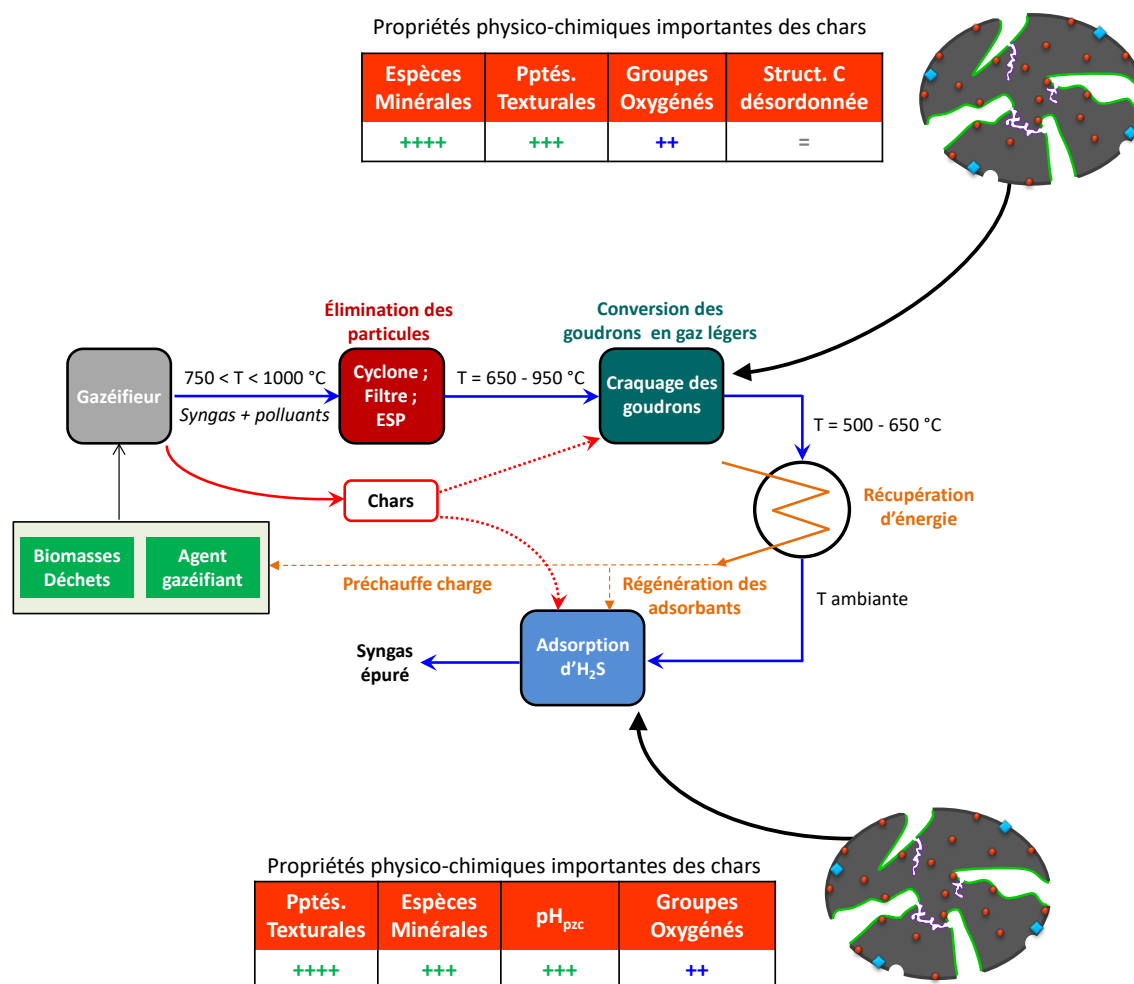


Figure C.2 : Intégration des chars dans la stratégie épuratoire du syngas sélectionnée dans cette thèse, et propriétés physico-chimiques essentielles à l'efficacité épuratoire des chars.

■ Production des chars

Les chars de pyrolyse sont des résidus solides produits en grandes quantités au cours de la pyrolyse (rendement massique compris entre 10 et 35 %m). Aucune voie de valorisation n'étant clairement identifiée, les chars de pyrolyse sont actuellement considérés comme des déchets, et le coût nécessaire à leur mise en décharge compromet la viabilité économique de la filière de pyrogazéification. Cette thèse visait à étudier la possibilité de valoriser les chars de pyrolyse comme matériaux actifs dans l'épuration du

syngas, en substituts ou compléments des catalyseurs métalliques onéreux (Fe, Ni) utilisés jusqu'à maintenant.

Cette thèse a montré que les chars les plus intéressants pour l'élimination d'H₂S et le craquage des goudrons sont des matrices hybrides « carbone-minéral », et que l'activation à la vapeur d'eau à 850 °C améliore nettement leur efficacité épuratoire. Différentes voies d'études sont proposées pour optimiser les propriétés des chars générés au cours de l'étape de pyrolyse.

Différents mélanges de biomasses et de déchets abondants pourraient être réalisés afin d'identifier des combinaisons permettant de piloter facilement le procédé de pyrogazéification, de produire un syngas de qualité tout en générant des résidus solides (chars) aux propriétés adaptées à l'épuration du syngas. Pour les deux applications visées, une forte teneur en espèces minérales (notamment Ca) ainsi qu'une surface spécifique et un volume mésoporeux élevés améliorent l'efficacité épuratoire des chars. La teneur importante en carbone dans le mélange BF/DA initial étant à l'origine de la surface spécifique importante développée par le char activé ac.BF/DA, des mélanges entre un entrant riche en carbone et d'autres déchets riches en espèces minérales peut être une voie intéressante.

L'activation thermique à la vapeur d'eau à 850 °C s'est avérée essentielle pour l'efficacité épuratoire des chars, notamment par l'augmentation de la surface spécifique des matériaux. Cette étape se déroulant à haute température, son coût énergétique élevé est susceptible d'augmenter le coût de production des matériaux. Pour cela, des travaux visant à réduire le coût énergétique de cette activation pourraient être réalisés. Trois voies d'études sont proposées :

1. Un compromis pourrait être trouvé entre la température d'activation et l'efficacité épuratoire des chars.
2. La pyrolyse de déchets humides pourrait être réalisée. L'humidité relâchée par les déchets pourrait activer *in-situ* les chars de pyrolyse.
3. Une activation thermique utilisant le CO₂ comme agent d'activation (et non la vapeur d'eau) pourrait favoriser le développement de mésopores. Cette thèse a montré que les mésopores favorisent la durée d'activité des chars activés pour l'élimination d'H₂S et le craquage des goudrons. Cette activation au CO₂ permettrait également de développer un procédé de valorisation du CO₂.

Enfin, pour éviter le colmatage et limiter les pertes de charges engendrées par les particules de chars de petites dimensions au sein d'un lit fixe d'épuration, une étude sur la mise en forme des matériaux devrait être réalisée. Parmi les voies d'études proposées, le compactage et la pelletisation des chars (avec ou sans liant) semblent les plus prometteuses. La pertinence de ces mises en forme devra être évaluée sur la base de

l'efficacité épuratoire des solides résultants ainsi que sur leurs propriétés mécaniques (attrition, friabilité).

▪ **Etude technico-économique**

Pour évaluer la viabilité économique de l'implémentation des chars de pyrolyse comme matériaux actifs pour l'épuration du syngas, une étude technico-économique devrait être réalisée. Celle-ci devra intégrer tous les paramètres cités dans les perspectives : nature des entrants, conditions de pyrolyse et d'activation, mise en forme des chars, optimisation des réacteurs d'épuration (temps de passage, hauteur de lit, diamètre du réacteur), régénération. Un dernier aspect à ne pas négliger et qui impactera cette étude technico-économique concerne le devenir des chars en fin de vie. Des caractérisations physico-chimiques devront être réalisées pour apporter des solutions à la gestion de ces chars en fin de vie.

Bibliographie

- [1] Publication: Key World Energy Statistics 2015 n.d.
<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics-2015.html> (accessed May 31, 2016).
- [2] Le Protocole de Kyoto n.d.
http://unfccc.int/portal_francophone/essential_background/kyoto_protocol/text_of_the_kyoto_protocol/items/3275.php (accessed May 31, 2016).
- [3] Schmidt G. The emergent patterns of climate change. n.d.
https://www.ted.com/Talks/Gavin_schmidt_the_emergent_patterns_of_climate_change/Transcript
https://www.ted.com/talks/gavin_schmidt_the_emergent_patterns_of_climate_change/transcript (accessed December 9, 2016).
- [4] Projections of Future Changes in Climate - AR4 WGI Summary for Policymakers n.d.
https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/spmsspmp-projections-of.html (accessed May 31, 2016).
- [5] Marchés et emplois liés à l'efficacité énergétique et aux énergies renouvelab... ADEME n.d.
<http://www.ademe.fr/marches-emplois-lies-a-lefficacite-energetique-energies-renouvelables-situation-2012-2013-perspectives-a-court-terme> (accessed June 1, 2016).
- [6] COP21 : l'Accord de Paris est adopté - Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer n.d.
<http://www.developpement-durable.gouv.fr/COP21-l-Accord-de-Paris-est-adopte,45809.html> (accessed June 1, 2016).
- [7] McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour Technol* 2002;83:37–46.
- [8] Nik-Azar M, Hajaligol MR, Sohrabi M, Dabir B. Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood. *Fuel Process Technol* 1997;51:7–17. doi:10.1016/S0378-3820(96)01074-0.
- [9] Vamvuka D, Troulinos S, Kastanaki E. The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials. *Fuel* 2006;85:1763–71. doi:10.1016/j.fuel.2006.03.005.
- [10] Balat M, Balat M, Kırtay E, Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems. *Energy Convers Manag* 2009;50:3158–68. doi:10.1016/j.enconman.2009.08.013.
- [11] Stevens P, Novel-Cattin F, Hammou A, Lamy C, Cassir M. Piles a Combustible. Ed. Techniques Ingénieur; n.d.
- [12] Bulushev DA, Ross JRH. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catal Today* 2011;171:1–13. doi:10.1016/j.cattod.2011.02.005.
- [13] Damartzis T, Zabaniotou A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:366–78. doi:10.1016/j.rser.2010.08.003.
- [14] Kirkels AF, Verbong GPJ. Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:471–81. doi:10.1016/j.rser.2010.09.046.

- [15] McKendry P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresour Technol* 2002;83:47–54.
- [16] Zhang JB. Procédé de traitement anaérobie des boues et de valorisation du biogaz. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2011.
- [17] Kiese S, Esperance S. Valorisation énergétique des déchets de bois traités par voies thermo-chimiques (pyrolyse et hydroliquéfaction) : Application aux bois traités aux sels de CCB (cuivre-chrome-bore). Nantes, Ecole des Mines; 2013.
- [18] Couto N, Rouboa A, Silva V, Monteiro E, Bouziane K. Influence of the Biomass Gasification Processes on the Final Composition of Syngas. *Energy Procedia* 2013;36:596–606. doi:10.1016/j.egypro.2013.07.068.
- [19] Arena U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Manag* 2012;32:625–39. doi:10.1016/j.wasman.2011.09.025.
- [20] Sutton D, Kelleher B, Ross JR. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Process Technol* 2001;73:155–173.
- [21] Bhandari PN, Kumar A, Huhnke RL. Simultaneous Removal of Toluene (Model Tar), NH₃, and H₂S, from Biomass-Generated Producer Gas Using Biochar-Based and Mixed-Metal Oxide Catalysts. *Energy Fuels* 2014;28:1918–25. doi:10.1021/ef4016872.
- [22] Klinghoffer NB, Castaldi MJ, Nzihou A. Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification. *Fuel* 2015;157:37–47. doi:10.1016/j.fuel.2015.04.036.
- [23] Klinghoffer NB, Castaldi MJ, Nzihou A. Catalyst Properties and Catalytic Performance of Char from Biomass Gasification. *Ind Eng Chem Res* 2012;51:13113–22. doi:10.1021/ie3014082.
- [24] Ducouso M. Etude de la réactivité du biochar issu de la gazéification: Application à la réaction du craquage du méthane. Université Fédéral de Toulouse / Mines Albi, 2015.
- [25] Rio S, Le Coq L, Faur C, Lecomte D, Le Cloirec P. Preparation of Adsorbents from Sewage Sludge by Steam Activation for Industrial Emission Treatment. *Process Saf Environ Prot* 2006;84:258–64. doi:10.1205/psep.05161.
- [26] Rio S, Faur-Brasquet C, Coq LL, Courcoux P, Cloirec PL. Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation—application to air and water treatments. *Chemosphere* 2005;58:423–37. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.06.003.
- [27] Rio S, Faur-Brasquet C, Le Coq L, Le Cloirec P. Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge. *Environ Sci Technol* 2005;39:4249–57. doi:10.1021/es0497532.
- [28] Mura E, Debono O, Villot A, Paviet F. Pyrolysis of biomass in a semi-industrial scale reactor: Study of the fuel-nitrogen oxidation during combustion of volatiles. *Biomass Bioenergy* 2013;59:187–94. doi:10.1016/j.biombioe.2013.09.001.
- [29] Lédé J, Blanchard F, Boutin O. Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets: products and mechanisms involved in transient and steady state conditions. *Fuel* 2002;81:1269–79. doi:10.1016/S0016-2361(02)00039-X.
- [30] Collard F-X, Blin J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;38:594–608. doi:10.1016/j.rser.2014.06.013.
- [31] Di Blasi C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Prog Energy Combust Sci* 2008;34:47–90. doi:10.1016/j.pecs.2006.12.001.

-
- [32] Demirbas A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. *J Anal Appl Pyrolysis* 2004;71:803–15. doi:10.1016/j.jaap.2003.10.008.
- [33] Maschio G, Lucchesi A, Stoppato G. Production of syngas from biomass. *Bioresour Technol* 1994;48:119–126.
- [34] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 2012;38:68–94. doi:10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- [35] Nielsen HP, Frandsen FJ, Dam-Johansen K, Baxter LL. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. *Prog Energy Combust Sci* 2000;26:283–98. doi:10.1016/S0360-1285(00)00003-4.
- [36] Bryers RW. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. *Prog Energy Combust Sci* 1996;22:29–120. doi:10.1016/0360-1285(95)00012-7.
- [37] Borg Ø, Eri S, Blekkan EA, Storsæter S, Wigum H, Rytter E, et al. Fischer–Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. *J Catal* 2007;248:89–100. doi:10.1016/j.jcat.2007.03.008.
- [38] Meyer JC, Geim AK, Katsnelson MI, Novoselov KS, Booth TJ, Roth S. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 2007;446:60–3. doi:10.1038/nature05545.
- [39] Lu L, Sahajwalla V, Kong C, Harris D. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. *Carbon* 2001;39:1821–33. doi:10.1016/S0008-6223(00)00318-3.
- [40] Serrano DP, Botas JA, Fierro JLG, Guil-López R, Pizarro P, Gómez G. Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials. *Fuel* 2010;89:1241–8. doi:10.1016/j.fuel.2009.11.030.
- [41] Smith MA, Foley HC, Lobo RF. A simple model describes the PDF of a non-graphitizing carbon. *Carbon* 2004;42:2041–8. doi:10.1016/j.carbon.2004.04.009.
- [42] Rhim Y-R, Zhang D, Fairbrother DH, Wepasnick KA, Livi KJ, Bodnar RJ, et al. Changes in electrical and microstructural properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature. *Carbon* 2010;48:1012–24. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.020.
- [43] Rhim Y-R, Zhang D, Rooney M, Nagle DC, Fairbrother DH, Herman C, et al. Changes in the thermophysical properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature. *Carbon* 2010;48:31–40. doi:10.1016/j.carbon.2009.07.048.
- [44] Liu Y, Liu Q, Gu J, Kang D, Zhou F, Zhang W, et al. Highly porous graphitic materials prepared by catalytic graphitization. *Carbon* 2013;64:132–40. doi:10.1016/j.carbon.2013.07.044.
- [45] Davydov VA, Rakhmanina AV, Boudou J-P, Thorel A, Allouchi H, Agafonov V. Nanosized carbon forms in the processes of pressure–temperature-induced transformations of hydrocarbons. *Carbon* 2006;44:2015–20. doi:10.1016/j.carbon.2006.01.012.
- [46] Pré P, Huchet G, Jeulin D, Rouzaud J-N, Sennour M, Thorel A. A new approach to characterize the nanostructure of activated carbons from mathematical morphology applied to high resolution transmission electron microscopy images. *Carbon* 2013;52:239–58. doi:10.1016/j.carbon.2012.09.026.
- [47] Sharma A, Kyotani T, Tomita A. Quantitative evaluation of structural transformations in raw coals on heat-treatment using HRTEM technique. *Fuel* 2001;80:1467–73. doi:10.1016/S0016-2361(01)00018-7.
- [48] Vautard F, Dentzer J, Nardin M, Schultz J, Defoort B. Influence of surface defects on the tensile strength of carbon fibers. *Appl Surf Sci* 2014;322:185–93. doi:10.1016/j.apsusc.2014.10.066.

-
- [49] Li X, Hayashi J, Li C. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal. *Fuel* 2006;85:1700–7. doi:10.1016/j.fuel.2006.03.008.
- [50] Paris O, Zollfrank C, Zickler GA. Decomposition and carbonisation of wood biopolymers—a microstructural study of softwood pyrolysis. *Carbon* 2005;43:53–66. doi:10.1016/j.carbon.2004.08.034.
- [51] McDonald-Wharry J, Manley-Harris M, Pickering K. Carbonisation of biomass-derived chars and the thermal reduction of a graphene oxide sample studied using Raman spectroscopy. *Carbon* 2013;59:383–405. doi:10.1016/j.carbon.2013.03.033.
- [52] Asadullah M, Zhang S, Min Z, Yimsiri P, Li C-Z. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity. *Bioresour Technol* 2010;101:7935–43. doi:10.1016/j.biortech.2010.05.048.
- [53] Keown DM, Hayashi J-I, Li C-Z. Drastic changes in biomass char structure and reactivity upon contact with steam. *Fuel* 2008;87:1127–32. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.057.
- [54] Li X, Hayashi J, Li C. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part VII. Raman spectroscopic study on the changes in char structure during the catalytic gasification in air. *Fuel* 2006;85:1509–17. doi:10.1016/j.fuel.2006.01.011.
- [55] Shimodaira N, Masui A. Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials. *J Appl Phys* 2002;92:902–9. doi:10.1063/1.1487434.
- [56] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* 2005;43:1731–42. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.018.
- [57] Ferrari AC. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun* 2007;143:47–57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [58] Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys Rev B* 2000;61:14095.
- [59] Cançado LG, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim YA, Mizusaki H, et al. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl Phys Lett* 2006;88:163106. doi:10.1063/1.2196057.
- [60] Cançado LG, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim YA, Mizusaki H, et al. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy. *Carbon* 2008;46:272–5. doi:10.1016/j.carbon.2007.11.015.
- [61] Keiluweit M, Nico PS, Johnson MG, Kleber M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ Sci Technol* 2010;44:1247–1253.
- [62] Liou Y-J, Huang W-J. Quantitative Analysis of Graphene Sheet Content in Wood Char Powders during Catalytic Pyrolysis. *J Mater Sci Technol* 2013;29:406–10. doi:10.1016/j.jmst.2013.03.008.
- [63] Fu P, Yi W, Bai X, Li Z, Hu S, Xiang J. Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. *Bioresour Technol* 2011;102:8211–9. doi:10.1016/j.biortech.2011.05.083.
- [64] Guerrero M, Ruiz MP, Millera Á, Alzueta MU, Bilbao R. Characterization of Biomass Chars Formed under Different Devolatilization Conditions: Differences between Rice Husk and Eucalyptus. *Energy Fuels* 2008;22:1275–84. doi:10.1021/ef7005589.

-
- [65] Hasan Khan Tushar MS, Mahinpey N, Khan A, Ibrahim H, Kumar P, Idem R. Production, characterization and reactivity studies of chars produced by the isothermal pyrolysis of flax straw. *Biomass Bioenergy* 2012;37:97–105. doi:10.1016/j.biombioe.2011.12.027.
- [66] Huang Y, Yin X, Wu C, Wang C, Xie J, Zhou Z, et al. Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char. *Biotechnol Adv* 2009;27:568–72. doi:10.1016/j.biotechadv.2009.04.013.
- [67] Cetin E, Moghtaderi B, Gupta R, Wall T. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel* 2004;83:2139–50. doi:10.1016/j.fuel.2004.05.008.
- [68] Lahijani P, Zainal ZA, Mohamed AR, Mohammadi M. CO₂ gasification reactivity of biomass char: Catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts. *Bioresour Technol* 2013;144:288–95. doi:10.1016/j.biortech.2013.06.059.
- [69] Everett DH. *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*. Pure Appl Chem 1972;31. doi:10.1351/pac197231040577.
- [70] Sing KS., Everett D., Haul RA., Moscou L, Pierotti R., Rouquerol J, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem* 1985;57:603–19.
- [71] Rouquerol F. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. vol. Second edition. Kidlington, Oxford: Academic Press; 2014.
- [72] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J Am Chem Soc* 1916;38:2221–95. doi:10.1021/ja02268a002.
- [73] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 1938;60:309–19. doi:10.1021/ja01269a023.
- [74] Wang W, Liu P, Zhang M, Hu J, Xing F. The pore structure of phosphoaluminate cement. *Open J Compos Mater* 2012;2:104–12.
- [75] Ruthven DM. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons; 1984.
- [76] Ros A, Montes-Moran MA, Fuente E, Nevskaia DM, Martin MJ. Dried Sludges and Sludge-Based Chars for H₂S Removal at Low Temperature: Influence of Sewage Sludge Characteristics. *Environ Sci Technol* 2006;40:302–9. doi:10.1021/es050996j.
- [77] Bandosz TJ, Block K. Effect of pyrolysis temperature and time on catalytic performance of sewage sludge/industrial sludge-based composite adsorbents. *Appl Catal B Environ* 2006;67:77–85. doi:10.1016/j.apcatb.2006.04.006.
- [78] Jindarom C, Meeyoo V, Kitiyanan B, Rirkomboon T, Rangsunvigit P. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. *Chem Eng J* 2007;133:239–46. doi:10.1016/j.cej.2007.02.002.
- [79] Guerrero M, Ruiz MP, Alzueta MU, Bilbao R, Millera A. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. *J Anal Appl Pyrolysis* 2005;74:307–14. doi:10.1016/j.jaap.2004.12.008.
- [80] Brown RA, Kercher AK, Nguyen TH, Nagle DC, Ball WP. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Org Geochem* 2006;37:321–33. doi:10.1016/j.orggeochem.2005.10.008.
- [81] Rutherford D., Wershaw RL, Cox L. *Changes in Composition and Porosity Occurring During the Thermal Degradation of Wood and Wood Components*. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey; 2005.

-
- [82] López FA, Centeno TA, García-Díaz I, Alguacil FJ. Textural and fuel characteristics of the chars produced by the pyrolysis of waste wood, and the properties of activated carbons prepared from them. *J Anal Appl Pyrolysis* 2013;104:551–8. doi:10.1016/j.jaap.2013.05.014.
- [83] Lu L, Kong C, Sahajwalla V, Harris D. Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity. *Fuel* 2002;81:1215–1225.
- [84] Linares-Solano A, Martín-Gullón I, Salinas-Martínez de Lecea C, Serrano-Talavera B. Activated carbons from bituminous coal: effect of mineral matter content. *Fuel* 2000;79:635–43. doi:10.1016/S0016-2361(99)00184-2.
- [85] Joseph S, Graber ER, Chia C, Munroe P, Donne S, Thomas T, et al. Shifting paradigms: development of high-efficiency biochar fertilizers based on nano-structures and soluble components. *Carbon Manag* 2013;4:323–43. doi:10.4155/cmt.13.23.
- [86] Ducoussou M, Weiss-Hortala E, Nzihou A, Castaldi MJ. Reactivity enhancement of gasification biochars for catalytic applications. *Fuel* 2015;159:491–9. doi:10.1016/j.fuel.2015.06.100.
- [87] Rojas Devia C. Biogaz en vue de son utilisation en production d'énergie: séparation des siloxanes et du sulfure d'hydrogène. Nantes, Ecole des Mines, 2013.
- [88] Tsechansky L, Graber ER. Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration. *Carbon* 2014;66:730–3. doi:10.1016/j.carbon.2013.09.044.
- [89] Salame II, Bandosz TJ. Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. *J Colloid Interface Sci* 2001;240:252–8. doi:10.1006/jcis.2001.7596.
- [90] Chun Y, Sheng G, Chiou CT, Xing B. Compositions and Sorptive Properties of Crop Residue-Derived Chars. *Environ Sci Technol* 2004;38:4649–55. doi:10.1021/es035034w.
- [91] Apaydın-Varol E, Pütün AE. Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. *J Anal Appl Pyrolysis* 2012;98:29–36. doi:10.1016/j.jaap.2012.07.001.
- [92] Zhou J-H, Sui Z-J, Zhu J, Li P, Chen D, Dai Y-C, et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon* 2007;45:785–96. doi:10.1016/j.carbon.2006.11.019.
- [93] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Orfao JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999;37:1379–1389.
- [94] Couhert C. Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés: production de gaz de synthèse. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007.
- [95] Shen Y, Zhao P, Shao Q, Ma D, Takahashi F, Yoshikawa K. In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification. *Appl Catal B Environ* 2014;152–153:140–51. doi:10.1016/j.apcatb.2014.01.032.
- [96] Di Blasi C, Buonanno F, Branca C. Reactivities of some biomass chars in air. *Carbon* 1999;37:1227–38. doi:10.1016/S0008-6223(98)00319-4.
- [97] Energy research Centre of the Netherlands. Phyllis2, database for biomass and waste n.d.
- [98] Commandré J-M, Lahmidi H, Salvador S, Dupassieux N. Pyrolysis of wood at high temperature: The influence of experimental parameters on gaseous products. *Fuel Process Technol* 2011;92:837–44. doi:10.1016/j.fuproc.2010.07.009.
- [99] Dupont C, Jacob S, Marrakchy KO, Hognon C, Grateau M, Labalette F, et al. How inorganic elements of biomass influence char steam gasification kinetics. *Energy* 2016;109:430–5. doi:10.1016/j.energy.2016.04.094.

-
- [100] Diémé MM, Hervy M, Diop SN, Gérente C, Villot A, Andres Y, et al. Sustainable Conversion of Agriculture and Food Waste into Activated Carbons Devoted to Fluoride Removal from Drinking Water in Senegal. *Int J Chem* 2015;8:8. doi:10.5539/ijc.v8n1p8.
- [101] Hognon C, Dupont C, Grateau M, Delrue F. Comparison of steam gasification reactivity of algal and lignocellulosic biomass: Influence of inorganic elements. *Bioresour Technol* 2014;164:347–53. doi:10.1016/j.biortech.2014.04.111.
- [102] Nzihou A, Stanmore B, Sharrock P. A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal. *Energy* 2013;58:305–17. doi:10.1016/j.energy.2013.05.057.
- [103] Nzihou A, Stanmore B. The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass—A brief review. *J Hazard Mater* 2013;256–257:56–66. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.02.050.
- [104] Chung W-C, Chang M-B. Review of catalysis and plasma performance on dry reforming of CH₄ and possible synergistic effects. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;62:13–31. doi:10.1016/j.rser.2016.04.007.
- [105] Backreedy RI, Jones JM, Pourkashanian M, Williams A. Modeling the reaction of oxygen with coal and biomass chars. *Proc Combust Inst* 2002;29:415–21. doi:10.1016/S1540-7489(02)80055-4.
- [106] Elmay Y, Le Brech Y, Delmotte L, Dufour A, Brosse N, Gadiou R. Characterization of chemical surface changes in micanthus during pyrolysis 2014.
- [107] Fu P, Hu S, Sun L, Xiang J, Yang T, Zhang A, et al. Structural evolution of maize stalk/char particles during pyrolysis. *Bioresour Technol* 2009;100:4877–83. doi:10.1016/j.biortech.2009.05.009.
- [108] Marsh H. *Introduction to Carbon Science*. London; Boston: Butterworth-Heinemann Ltd; 1989.
- [109] Rodríguez-reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 1998;36:159–75. doi:10.1016/S0008-6223(97)00173-5.
- [110] Lua AC, Lau FY, Guo J. Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons. *J Anal Appl Pyrolysis* 2006;76:96–102. doi:10.1016/j.jaap.2005.08.001.
- [111] Muradov N, Fidalgo B, Gujar AC, Garceau N, T-Raissi A. Production and characterization of Lemna minor bio-char and its catalytic application for biogas reforming. *Biomass Bioenergy* 2012;42:123–31. doi:10.1016/j.biombioe.2012.03.003.
- [112] Raveendran K, Ganesh A. Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char. *Fuel* 1998;77:769–81. doi:10.1016/S0016-2361(97)00246-9.
- [113] Zeng K, Minh DP, Gauthier D, Weiss-Hortala E, Nzihou A, Flamant G. The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. *Bioresour Technol* 2015;182:114–9. doi:10.1016/j.biortech.2015.01.112.
- [114] Marsh H, Reinoso FR. *Activated Carbon*. Elsevier; 2006.
- [115] Long J, Song H, Jun X, Sheng S, Lun-shi S, Kai X, et al. Release characteristics of alkali and alkaline earth metallic species during biomass pyrolysis and steam gasification process. *Bioresour Technol* 2012;116:278–84. doi:10.1016/j.biortech.2012.03.051.
- [116] Okuno T, Sonoyama N, Hayashi J, Li C-Z, Sathe C, Chiba T. Primary Release of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species during the Pyrolysis of Pulverized Biomass. *Energy Fuels* 2005;19:2164–71. doi:10.1021/ef050002a.
- [117] Du S, Wang X, Shao J, Yang H, Xu G, Chen H. Releasing behavior of chlorine and fluorine during agricultural waste pyrolysis. *Energy* 2014;74:295–300. doi:10.1016/j.energy.2014.01.012.

- [118] Zhang Y, Ashizawa M, Kajitani S, Miura K. Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars. *Fuel* 2008;87:475–81. doi:10.1016/j.fuel.2007.04.026.
- [119] Joyce J, Dixon T, Diniz da Costa JC. Characterization of Sugar Cane Waste Biomass Derived Chars from Pressurized Gasification. *Process Saf Environ Prot* 2006;84:429–39. doi:10.1205/psep05021.
- [120] Septien S, Valin S, Peyrot M, Dupont C, Salvador S. Characterization of char and soot from millimetric wood particles pyrolysis in a drop tube reactor between 800°C and 1400°C. *Fuel* 2014;121:216–24. doi:10.1016/j.fuel.2013.12.026.
- [121] Mohamad Nor N, Lau LC, Lee KT, Mohamed AR. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *J Environ Chem Eng* 2013;1:658–66. doi:10.1016/j.jece.2013.09.017.
- [122] Molina-Sabio M, Gonzalez MT, Rodriguez-Reinoso F, Sepúlveda-Escribano A. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon* 1996;34:505–9. doi:10.1016/0008-6223(96)00006-1.
- [123] Román S, González JF, González-García CM, Zamora F. Control of pore development during CO₂ and steam activation of olive stones. *Fuel Process Technol* 2008;89:715–20. doi:10.1016/j.fuproc.2007.12.015.
- [124] Cagnon B, Py X, Guillot A, Stoeckli F, Chambat G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresour Technol* 2009;100:292–8. doi:10.1016/j.biortech.2008.06.009.
- [125] Wang Z-M, Kanoh H, Kaneko K, Lu GQ, Do D. Structural and surface property changes of macadamia nut-shell char upon activation and high temperature treatment. *Carbon* 2002;40:1231–9. doi:10.1016/S0008-6223(01)00286-X.
- [126] Lodeiro P, Kwan SM, Perez JT, González LF, Gérente C, Andrès Y, et al. Novel Fe loaded activated carbons with tailored properties for As(V) removal: Adsorption study correlated with carbon surface chemistry. *Chem Eng J* 2013;215–216:105–12. doi:10.1016/j.cej.2012.11.052.
- [127] El-Hendawy A-NA. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions. *J Anal Appl Pyrolysis* 2006;75:159–66. doi:10.1016/j.jaap.2005.05.004.
- [128] Xianglan Z, Shengfu D, Qiong L, Yan Z, Lei C. Surface functional groups and redox property of modified activated carbons. *Min Sci Technol China* 2011;21:181–4. doi:10.1016/j.mstc.2011.02.020.
- [129] Otake Y, Jenkins RG. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. *Carbon* 1993;31:109–21. doi:10.1016/0008-6223(93)90163-5.
- [130] Koch A, Krzton A, Fingueneisel G, Heintz O, Weber J-V, Zimny T. A study of carbonaceous char oxidation in air by semi-quantitative FTIR spectroscopy. *Fuel* 1998;77:563–9.
- [131] Bandosz TJ, Bagreev A, Adib F, Turk A. Unmodified versus Caustics- Impregnated Carbons for Control of Hydrogen Sulfide Emissions from Sewage Treatment Plants. *Environ Sci Technol* 2000;34:1069–74. doi:10.1021/es9813212.
- [132] Caballero JA, Front R, Marcilla A, Conesa JA. Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis* 1997;40:433–50. doi:10.1016/S0165-2370(97)00045-4.

-
- [133] Nielsen S, Minchin T, Kimber S, van Zwieten L, Gilbert J, Munroe P, et al. Comparative analysis of the microbial communities in agricultural soil amended with enhanced biochars or traditional fertilisers. *Agric Ecosyst Environ* 2014;191:73–82. doi:10.1016/j.agee.2014.04.006.
- [134] Lehmann J, Rillig MC, Thies J, Masiello CA, Hockaday WC, Crowley D. Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biol Biochem* 2011;43:1812–36. doi:10.1016/j.soilbio.2011.04.022.
- [135] Jardé E. Composition organique de boues résiduaires de stations d'épuration lorraines : caractérisation moléculaire et effets de la biodégradation. 2002.
- [136] Zhao R, Coles N, Kong Z, Wu J. Effects of aged and fresh biochars on soil acidity under different incubation conditions. *Soil Tillage Res* 2015;146, Part B:133–8. doi:10.1016/j.still.2014.10.014.
- [137] Gupta VK, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J Environ Manage* 2009;90:2313–42. doi:10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
- [138] Hervy M, Gérente C, Villot A, Le Coq L, Weiss-Hortala E, Pham Minh D, et al. Recycling of pyrolysis chars from food waste, wastewater treatment sludge and wood in the syngas purification. *Proc. Int. Conf. Solid Waste – Knowl. Transf. Sustain. Resour. Manag. J.W.C. Wong, M. Nelles, R. D. Tyagi and A. Selvam, 2015.*
- [139] Li YH, Lu GQ, Rudolph V. The kinetics of NO and N₂O reduction over coal chars in fluidised-bed combustion. *Chem Eng Sci* 1998;53:1–26. doi:10.1016/S0009-2509(97)87569-0.
- [140] Dehkoda AM, Ellis N. Biochar-based catalyst for simultaneous reactions of esterification and transesterification. *Catal Today* 2013;207:86–92. doi:10.1016/j.cattod.2012.05.034.
- [141] Kastner JR, Miller J, Geller DP, Locklin J, Keith LH, Johnson T. Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon. *Catal Today* 2012;190:122–32. doi:10.1016/j.cattod.2012.02.006.
- [142] Xiao X, Meng X, Le DD, Takarada T. Two-stage steam gasification of waste biomass in fluidized bed at low temperature: Parametric investigations and performance optimization. *Bioresour Technol* 2011;102:1975–81. doi:10.1016/j.biortech.2010.09.016.
- [143] Gañan J, Al-Kassir Abdulla A, Miranda AB, Turegano J, Correia S, Cuerda EM. Energy production by means of gasification process of residuals sourced in Extremadura (Spain). *Renew Energy* 2005;30:1759–69. doi:10.1016/j.renene.2004.11.016.
- [144] Bridgwater AV. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. *Fuel* 1995;74:631–53. doi:10.1016/0016-2361(95)00001-L.
- [145] He M, Xiao B, Liu S, Guo X, Luo S, Xu Z, et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of steam to MSW ratios and weight hourly space velocity on gas production and composition. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:2174–83. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.115.
- [146] Nipattummakul N, Ahmed II, Kerdsuwan S, Gupta AK. Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:11738–45. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.032.
- [147] Luo S, Xiao B, Hu Z, Liu S, Guo X, He M. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor: Influence of temperature and steam on gasification performance. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:2191–4. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.12.075.
- [148] Domínguez A, Menéndez JA, Pis JJ. Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature. *J Anal Appl Pyrolysis* 2006;77:127–32. doi:10.1016/j.jaap.2006.02.003.

- [149] Wei L, Xu S, Zhang L, Liu C, Zhu H, Liu S. Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor. *Int J Hydrog Energy* 2007;32:24–31. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.06.002.
- [150] Higman C, Burgt M van der. *Gasification*, Second Edition. 2 edition. Amsterdam ; Boston: Gulf Professional Publishing; 2008.
- [151] Ahmed II, Gupta AK. Pyrolysis and gasification of food waste: Syngas characteristics and char gasification kinetics. *Appl Energy* 2010;87:101–8. doi:10.1016/j.apenergy.2009.08.032.
- [152] Hanaoka T, Inoue S, Uno S, Ogi T, Minowa T. Effect of woody biomass components on air-steam gasification. *Biomass Bioenergy* 2005;28:69–76. doi:10.1016/j.biombioe.2004.03.008.
- [153] Milne TA, Evans R., Abatzoglou N. *Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation and Conversion*. National Renewable Energy Laboratory; 1998.
- [154] Gupta RP, Turk BS, Portzer JW, Cicero DC. Desulfurization of syngas in a transport reactor. *Environ Prog* 2001;20:187–95. doi:10.1002/ep.670200315.
- [155] Lee J, Feng B. A thermodynamic study of the removal of HCl and H₂S from syngas. *Front Chem Sci Eng* 2012;6:67–83. doi:10.1007/s11705-011-1162-4.
- [156] Tijmensen MJA, Faaij APC, Hamelinck CN, van Hardeveld MRM. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. *Biomass Bioenergy* 2002;23:129–52. doi:10.1016/S0961-9534(02)00037-5.
- [157] Chiche D, Diverchy C, Lucquin A-C, Porcheron F, Defoort F. *Synthesis Gas Purification*. *Oil Gas Sci Technol – Rev D’IFP Energ Nouv* 2013;68:707–23. doi:10.2516/ogst/2013175.
- [158] Le Coq L, Duga A. Syngas treatment unit for small scale gasification-application to IC engine gas quality requirement. *J Appl Fluid Mech* 2012;5:95–103.
- [159] Woolcock PJ, Brown RC. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass Bioenergy* 2013;52:54–84. doi:10.1016/j.biombioe.2013.02.036.
- [160] Torres W, Pansare SS, Jr JGG. Hot Gas Removal of Tars, Ammonia, and Hydrogen Sulfide from Biomass Gasification Gas. *Catal Rev* 2007;49:407–56. doi:10.1080/01614940701375134.
- [161] Asadullah M. Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;40:118–32. doi:10.1016/j.rser.2014.07.132.
- [162] Yasyerli S, Dogu G, Ar I, Dogu T. Dynamic analysis of removal and selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Cu–V and Cu–V–Mo mixed oxides in a fixed bed reactor. *Chem Eng Sci* 2004;59:4001–9. doi:10.1016/j.ces.2004.03.045.
- [163] Klein J, Henning K-D. Catalytic oxidation of hydrogen sulphide on activated carbons. *Fuel* 1984;63:1064–1067.
- [164] Bashkova S, Baker FS, Wu X, Armstrong TR, Schwartz V. Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen. *Carbon* 2007;45:1354–63. doi:10.1016/j.carbon.2007.01.005.
- [165] Goifman A, Gun J, Gelman F, Ekeltchik I, Lev O, Donner J, et al. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide by dioxygen on CoN₄ type catalyst. *Appl Catal B Environ* 2006;63:296–304. doi:10.1016/j.apcatb.2005.10.013.
- [166] Cuong D-V, Truong-Phuoc L, Tran-Thanh T, Nhut J-M, Nguyen-Dinh L, Janowska I, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes decorated silicon carbide as a metal-free catalyst for partial oxidation of H₂S. *Appl Catal Gen* 2014;482:397–406. doi:10.1016/j.apcata.2014.06.010.

-
- [167] Korens N, Simbeck D., Wilhelm D. Process Screening Analysis of Alternative Gas Treating and Sulfur Removal for Gasification 2002. http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/739656-00100/739656-00100_toc.htm (accessed July 2, 2016).
- [168] Yang Y, Allen ER. Biofiltration control of hydrogen sulfide 1. Design and operational parameters. *Air Waste* 1994;44:863–868.
- [169] Ben Jaber M, Couvert A, Amrane A, Rouxel F, Le Cloirec P, Dumont E. Biofiltration of high concentration of H₂S in waste air under extreme acidic conditions. *New Biotechnol* 2016;33:136–43. doi:10.1016/j.nbt.2015.09.008.
- [170] Meng X, de Jong W, Pal R, Verkooijen AHM. In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: A review. *Fuel Process Technol* 2010;91:964–81. doi:10.1016/j.fuproc.2010.02.005.
- [171] García-Labiano F, Adánez J, Palacios JM. Factors Affecting the H₂S Reaction with Noncalcined Limestones and Half-Calcined Dolomites. *Energy Fuels* 1999;13:146–53. doi:10.1021/ef980145f.
- [172] Fenouil LA, Lynn S. Study of Calcium-Based Sorbents for High-Temperature H₂S Removal. 3. Comparison of Calcium-Based Sorbents for Coal Gas Desulfurization. *Ind Eng Chem Res* 1995;34:2343–8. doi:10.1021/ie00046a016.
- [173] Luo Z, Yin C, Li X, Fang M, Gao X, Zhou J, et al. The fractal dimension of calcined limestone and its sulfur-removal reactivity. *Energy* 1997;22:1051–8. doi:10.1016/S0360-5442(97)00036-4.
- [174] Yin F, Yu J, Gupta S, Wang S, Wang D, Dou J. Comparison of desulfurization characteristics of lignite char-supported Fe and Fe–Mo sorbents for hot gas cleaning. *Fuel Process Technol* 2014;117:17–22. doi:10.1016/j.fuproc.2013.02.020.
- [175] García G, Cascarosa E, Ábrego J, Gonzalo A, Sánchez JL. Use of different residues for high temperature desulphurisation of gasification gas. *Chem Eng J* 2011;174:644–51. doi:10.1016/j.cej.2011.09.085.
- [176] Maghsoudi H, Soltanieh M. Simultaneous separation of H₂S and CO₂ from CH₄ by a high silica CHA-type zeolite membrane. *J Membr Sci* 2014;470:159–65. doi:10.1016/j.memsci.2014.07.025.
- [177] Song HS, Park MG, Ahn W, Lim SN, Yi KB, Croiset E, et al. Enhanced adsorption of hydrogen sulfide and regeneration ability on the composites of zinc oxide with reduced graphite oxide. *Chem Eng J* 2014;253:264–73. doi:10.1016/j.cej.2014.05.058.
- [178] de Arespacochaga N, Valderrama C, Mesa C, Bouchy L, Cortina JL. Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications. *Chem Eng J* 2014;255:593–603. doi:10.1016/j.cej.2014.06.072.
- [179] Florent M, Bandosz TJ. Effects of surface heterogeneity of cobalt oxyhydroxide/graphite oxide composites on reactive adsorption of hydrogen sulfide. *Microporous Mesoporous Mater* 2015;204:8–14. doi:10.1016/j.micromeso.2014.11.001.
- [180] Jung K-D, Joo O-S, Kim C-S. Study on the Structure of Fe/MgO Catalysts for H₂S Wet Oxidation. *Catal Lett* 2002;84:53–7. doi:10.1023/A:1021072500744.
- [181] Montes D, Tocuyo E, González E, Rodríguez D, Solano R, Atencio R, et al. Reactive H₂S chemisorption on mesoporous silica molecular sieve-supported CuO or ZnO. *Microporous Mesoporous Mater* 2013;168:111–20. doi:10.1016/j.micromeso.2012.09.018.
- [182] Stita S, Galera Martínez M, Pham Xuan H, Pham Minh D, Nzihou A, Sharrock P. Metal-doped apatitic calcium phosphates: preparation, characterization, and reactivity in the removal of hydrogen sulfide from gas phase. *Compos Interfaces* 2015;22:503–15. doi:10.1080/09276440.2015.1049096.

- [183] Bagreev A, Rahman H, Bandosz TJ. Study of H₂S adsorption and water regeneration of spent coconut-based activated carbon. *Environ Sci Technol* 2000;34:4587–4592.
- [184] Ansari A, Bagreev A, Bandosz TJ. Effect of adsorbent composition on H₂S removal on sewage sludge-based materials enriched with carbonaceous phase. *Carbon* 2005;43:1039–48. doi:10.1016/j.carbon.2004.11.042.
- [185] Bagreev A, Bandosz TJ. H₂S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification. *Carbon* 2001;39:2303–2311.
- [186] Bagreev A, Bandosz TJ. H₂S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification. *Carbon* 2001;39:2303–2311.
- [187] Molina-Sabio M, González J., Rodríguez-Reinoso F. Adsorption of NH₃ and H₂S on activated carbon and activated carbon–sepiolite pellets. *Carbon* 2004;42:448–50. doi:10.1016/j.carbon.2003.11.009.
- [188] Itaya Y, Kawahara K, Lee C-W, Kobayashi J, Kobayashi N, Hatano S, et al. Dry gas cleaning process by adsorption of H₂S into activated cokes in gasification of carbon resources. *Fuel* 2009;88:1665–72. doi:10.1016/j.fuel.2009.04.005.
- [189] Cascarosa E, Ortiz de Zarate MC, Sánchez JL, Gea G, Arauzo J. Sulphur removal using char and ash from meat and bone meal pyrolysis. *Biomass Bioenergy* 2012;40:190–3. doi:10.1016/j.biombioe.2012.01.029.
- [190] Pham Xuan H, Pham Minh D, Galera Martínez M, Nzihou A, Sharrock P. Valorization of Calcium Carbonate-Based Solid Wastes for the Treatment of Hydrogen Sulfide from the Gas Phase. *Ind Eng Chem Res* 2015;54:4915–22. doi:10.1021/acs.iecr.5b00764.
- [191] Do DD. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. vol. 2. Imperial College Press; 1998.
- [192] Sisani E, Cinti G, Discepoli G, Penchini D, Desideri U, Marmottini F. Adsorptive removal of H₂S in biogas conditions for high temperature fuel cell systems. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:21753–66. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.173.
- [193] Sigot L, Fontseré Obis M, Benbelkacem H, Germain P, Ducom G. Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H₂S removal from biogas to fuel an SOFC: Influence of water. *Int J Hydrog Energy* 2016;41:18533–41. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.100.
- [194] Abatzoglou N, Boivin S. A review of biogas purification processes. *Biofuels Bioprod Biorefining* 2009;3:42–71.
- [195] Xiao Y, Wang S, Wu D, Yuan Q. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon. *Sep Purif Technol* 2008;59:326–32. doi:10.1016/j.seppur.2007.07.042.
- [196] Bisson M. Fiche INERIS - Sulfure d'hydrogène 2011.
- [197] Martinez MG. Valorisation de résidus carbonatés industriels pour le traitement de sulfure d'hydrogène dans les effluents gazeux. Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux, 2015.
- [198] Elsayed Y, Seredych M, Dallas A, Bandosz TJ. Desulfurization of air at high and low H₂S concentrations. *Chem Eng J* 2009;155:594–602. doi:10.1016/j.cej.2009.08.010.
- [199] Bandosz TJ. On the Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures. *J Colloid Interface Sci* 2002;246:1–20. doi:10.1006/jcis.2001.7952.
- [200] Bouzaza A, Laplanche A, Marsteau S. Adsorption–oxidation of hydrogen sulfide on activated carbon fibers: effect of the composition and the relative humidity of the gas phase. *Chemosphere* 2004;54:481–8. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.08.018.

-
- [201] Cal MP, Strickler BW, Lizzio AA, Gangwal SK. High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon: II. Effects of gas temperature, gas pressure and sorbent regeneration. *Carbon* 2000;38:1767–1774.
- [202] Das TN, Huie RE, Neta P, Padmaja S. Reduction Potential of the Sulfhydryl Radical: Pulse Radiolysis and Laser Flash Photolysis Studies of the Formation and Reactions of $\cdot\text{SH}$ and $\text{HSSH}\cdot$ in Aqueous Solutions. *J Phys Chem A* 1999;103:5221–6. doi:10.1021/jp9907544.
- [203] Huang C, Chen C, Chu S. Effect of moisture on H_2S adsorption by copper impregnated activated carbon. *J Hazard Mater* 2006;136:866–73. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.01.025.
- [204] Cal MP, Strickler BW, Lizzio AA. High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon: I. Effects of gas composition and metal addition. *Carbon* 2000;38:1757–1765.
- [205] Seredych M, Strydom C, Bandosz TJ. Effect of fly ash addition on the removal of hydrogen sulfide from biogas and air on sewage sludge-based composite adsorbents. *Waste Manag* 2008;28:1983–92. doi:10.1016/j.wasman.2007.08.020.
- [206] Monteleone G, De Francesco M, Galli S, Marchetti M, Naticchioni V. Deep H_2S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems. *Chem Eng J* 2011;173:407–14. doi:10.1016/j.cej.2011.07.078.
- [207] Adib F, Bagreev A, Bandosz TJ. Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H_2S removal by activated carbons. *J Colloid Interface Sci* 1999;216:360–369.
- [208] Mikhalovsky SV, Zaitsev YP. Catalytic properties of activated carbons I. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide. *Carbon* 1997;35:1367–74. doi:10.1016/S0008-6223(97)00104-8.
- [209] Yan R, Chin T, Ng YL, Duan H, Liang DT, Tay JH. Influence of Surface Properties on the Mechanism of H_2S Removal by Alkaline Activated Carbons. *Environ Sci Technol* 2004;38:316–23. doi:10.1021/es0303992.
- [210] Adib F, Bagreev A, Bandosz T. Effect of Surface Characteristics of Wood-Based Activated Carbons on Adsorption of Hydrogen Sulfide. *J Colloid Interface Sci* 1999;214:407–15. doi:10.1006/jcis.1999.6200.
- [211] Steijns M, Mars P. The role of sulfur trapped in micropores in the catalytic partial oxidation of hydrogen sulfide with oxygen. *J Catal* 1974;35:11–7. doi:10.1016/0021-9517(74)90177-8.
- [212] Leon y Leon CA, Solar JM, Calemma V, Radovic LR. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon* 1992;30:797–811. doi:10.1016/0008-6223(92)90164-R.
- [213] Feng W, Kwon S, Borguet E, Vidic R. Adsorption of Hydrogen Sulfide onto Activated Carbon Fibers: Effect of Pore Structure and Surface Chemistry. *Environ Sci Technol* 2005;39:9744–9. doi:10.1021/es0507158.
- [214] Bagreev A, Bandosz TJ. On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:530–8. doi:10.1021/ie049277o.
- [215] Guo J, Luo Y, Lua AC, Chi R, Chen Y, Bao X, et al. Adsorption of hydrogen sulphide (H_2S) by activated carbons derived from oil-palm shell. *Carbon* 2007;45:330–6. doi:10.1016/j.carbon.2006.09.016.
- [216] Davini P. Adsorption of sulphur dioxide on thermally treated active carbon. *Fuel* 1989;68:145–8. doi:10.1016/0016-2361(89)90314-1.
- [217] Davini P. Adsorption and desorption of SO_2 on active carbon: The effect of surface basic groups. *Carbon* 1990;28:565–71. doi:10.1016/0008-6223(90)90054-3.
- [218] Menéndez JA, Phillips J, Xia B, Radovic LR. On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties. *Langmuir* 1996;12:4404–10. doi:10.1021/la9602022.

- [219] Fabish TJ, Schleifer DE. Surface chemistry and the carbon black work function. *Carbon* 1984;22:19–38. doi:10.1016/0008-6223(84)90129-5.
- [220] Bagreev A, Bashkova S, Locke DC, Bandosz TJ. Sewage Sludge-Derived Materials as Efficient Adsorbents for Removal of Hydrogen Sulfide. *Environ Sci Technol* 2001;35:1537–43. doi:10.1021/es001678h.
- [221] Bagreev A, Bandosz TJ. Efficient Hydrogen Sulfide Adsorbents Obtained by Pyrolysis of Sewage Sludge Derived Fertilizer Modified with Spent Mineral Oil. *Environ Sci Technol* 2004;38:345–51. doi:10.1021/es0303438.
- [222] Piéplu A, Saur O, Lavalley J-C, Legendre O, Nédez C. Claus Catalysis and H₂S Selective Oxidation. *Catal Rev* 1998;40:409–50. doi:10.1080/01614949808007113.
- [223] Köchermann J, Schneider J, Matthischke S, Rönsch S. Sorptive H₂S removal by impregnated activated carbons for the production of SNG. *Fuel Process Technol* 2015;138:37–41. doi:10.1016/j.fuproc.2015.05.004.
- [224] Bagreev A, Bandosz TJ. A Role of Sodium Hydroxide in the Process of Hydrogen Sulfide Adsorption/Oxidation on Caustic-Impregnated Activated Carbons. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:672–9. doi:10.1021/ie010599r.
- [225] Tsai J-H, Jeng F-T, Chiang H-L. Removal of H₂S from Exhaust Gas by Use of Alkaline Activated Carbon. *Adsorption* 2001;7:357–66. doi:10.1023/A:1013142405297.
- [226] van der Merwe MM, Bandosz TJ. A study of ignition of metal impregnated carbons: the influence of oxygen content in the activated carbon matrix. *J Colloid Interface Sci* 2005;282:102–8. doi:10.1016/j.jcis.2004.08.056.
- [227] Brenes MD. *Biomass and Bioenergy: New Research*. Nova Publishers; 2006.
- [228] Devi L, Ptasinski KJ, Janssen FJJG. Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar. *Fuel Process Technol* 2005;86:707–30. doi:10.1016/j.fuproc.2004.07.001.
- [229] Abu El-Rub ZY. *Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasification systems*. Enschede: University of Twente [Host]; 2008.
- [230] Bisson M. Fiche INERIS - Chrysène 2011.
- [231] Pichard A. Fiche INERIS - Pyrène 2005.
- [232] Pichard A. Fiche INERIS - Fluoranthène 2005.
- [233] Abu El-Rub Z, Bramer EA, Brem G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:6911–9. doi:10.1021/ie0498403.
- [234] Coll R, Salvadó J, Farriol X, Montané D. Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation. *Fuel Process Technol* 2001;74:19–31. doi:10.1016/S0378-3820(01)00214-4.
- [235] Wang F-J, Zhang S, Chen Z-D, Liu C, Wang Y-G. Tar reforming using char as catalyst during pyrolysis and gasification of Shengli brown coal. *J Anal Appl Pyrolysis* 2014;105:269–75. doi:10.1016/j.jaap.2013.11.013.
- [236] Zhang R, Wang Y, Brown RC. Steam reforming of tar compounds over Ni/olivine catalysts doped with CeO₂. *Energy Convers Manag* 2007;48:68–77. doi:10.1016/j.enconman.2006.05.001.
- [237] Klinghoffer N. *Utilization of Char from Biomass Gasification in Catalytic Applications*. Columbia University, 2013.
- [238] Virginie M, Courson C, Niznansky D, Chaoui N, Kiennemann A. Characterization and reactivity in toluene reforming of a Fe/olivine catalyst designed for gas cleanup in biomass gasification. *Appl Catal B Environ* 2010;101:90–100. doi:10.1016/j.apcatb.2010.09.011.

-
- [239] Wang L, Hisada Y, Koike M, Li D, Watanabe H, Nakagawa Y, et al. Catalyst property of Co–Fe alloy particles in the steam reforming of biomass tar and toluene. *Appl Catal B Environ* 2012;121–122:95–104. doi:10.1016/j.apcatb.2012.03.025.
- [240] Mani S, Kastner JR, Juneja A. Catalytic decomposition of toluene using a biomass derived catalyst. *Fuel Process Technol* 2013;114:118–25. doi:10.1016/j.fuproc.2013.03.015.
- [241] Fuentes-Cano D, Gómez-Barea A, Nilsson S, Ollero P. Decomposition kinetics of model tar compounds over chars with different internal structure to model hot tar removal in biomass gasification. *Chem Eng J* 2013;228:1223–33. doi:10.1016/j.cej.2013.03.130.
- [242] Evans RJ, Milne TA. Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1.Fundamentals. *Energy&Fuels* 1987;1:123–38.
- [243] Mohan D, Pittman Charles U, Steele PH. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy Fuels* 2006;20:848–89. doi:10.1021/ef0502397.
- [244] Neves D, Thunman H, Matos A, Tarelho L, Gómez-Barea A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Prog Energy Combust Sci* 2011;37:611–30. doi:10.1016/j.pecs.2011.01.001.
- [245] Shen Y, Wang J, Ge X, Chen M. By-products recycling for syngas cleanup in biomass pyrolysis – An overview. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;59:1246–68. doi:10.1016/j.rser.2016.01.077.
- [246] Guan G, Chen G, Kasai Y, Lim EWC, Hao X, Kaewpanha M, et al. Catalytic steam reforming of biomass tar over iron- or nickel-based catalyst supported on calcined scallop shell. *Appl Catal B Environ* 2012;115–116:159–68. doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.009.
- [247] Piña Dreyer M. Evaluation of Chilled Methanol Processes for Acid Gas Removal 2011.
- [248] Nakamura S, Kitano S, Yoshikawa K. Biomass gasification process with the tar removal technologies utilizing bio-oil scrubber and char bed. *Appl Energy* 2016;170:186–92. doi:10.1016/j.apenergy.2016.02.113.
- [249] Bergman PC, van Paasen SV, Boerrigter H. The novel “OLGA” technology for complete tar removal from biomass producer gas. *Pyrolysis Gasif. Biomass Waste Expert Meet. Strasbg. Fr.*, vol. 30, 2002.
- [250] Zwart R w. r., Van der Drift A, Bos A, Visser H j. m., Cieplik M k., Könemann H w. j. Oil-based gas washing—Flexible tar removal for high-efficient production of clean heat and power as well as sustainable fuels and chemicals. *Environ Prog Sustain Energy* 2009;28:324–35. doi:10.1002/ep.10383.
- [251] Villot A, Gonthier Y, Gonze E, Bernis A, Ravel S, Grateau M, et al. Separation of particles from syngas at high-temperatures with an electrostatic precipitator. *Sep Purif Technol* 2012;92:181–90. doi:10.1016/j.seppur.2011.04.028.
- [252] Pemen AJM, Nair SA, Yan K, Heesch EJM van, Ptasinski KJ, Drinkenburg A a. H. Pulsed Corona Discharges for Tar Removal from Biomass Derived Fuel Gas. *Plasmas Polym* 2003;8:209–24. doi:10.1023/A:1024813306111.
- [253] Nair SA, Pemen AJM, Yan K, van Gompel FM, van Leuken HEM, van Heesch EJM, et al. Tar removal from biomass-derived fuel gas by pulsed corona discharges. *Fuel Process Technol* 2003;84:161–73. doi:10.1016/S0378-3820(03)00053-5.
- [254] Han J, Kim H. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. *Renew Sustain Energy Rev* 2008;12:397–416. doi:10.1016/j.rser.2006.07.015.
- [255] Dayton D. A review of the literature on catalytic biomass tar destruction. NREL Rep NRELTP-510-32815 NREL Gold CO 2002.

- [256] Dutta A, Bain RL, Biddy MJ. Techno-economics of the production of mixed alcohols from lignocellulosic biomass via high-temperature gasification. *Environ Prog Sustain Energy* 2010;29:163–74. doi:10.1002/ep.10445.
- [257] Houben MP, de Lange HC, van Steenhoven AA. Tar reduction through partial combustion of fuel gas. *Fuel* 2005;84:817–24. doi:10.1016/j.fuel.2004.12.013.
- [258] Bartholomew CH. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl Catal Gen* 2001;212:17–60. doi:10.1016/S0926-860X(00)00843-7.
- [259] Sehested J, Larsen NW, Falsig H, Hinnemann B. Sintering of nickel steam reforming catalysts: Effective mass diffusion constant for Ni-OH at nickel surfaces. *Catal Today* 2014;228:22–31. doi:10.1016/j.cattod.2014.01.009.
- [260] Baker EG, Mudge LK, Brown MD. Methanol and ammonia from biomass. *Chem Eng Prog n.d.*;80:43–6.
- [261] Guisnet M, Naccache C. Catalyse hétérogène - Mode d'action des catalyseurs. *Tech Ing* 2004;J1.
- [262] González JF, Román S, Engo G, Encinar JM, Martínez G. Reduction of tars by dolomite cracking during two-stage gasification of olive cake. *Biomass Bioenergy* 2011;35:4324–30. doi:10.1016/j.biombioe.2011.08.001.
- [263] Hu G, Xu S, Li S, Xiao C, Liu S. Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts. *Fuel Process Technol* 2006;87:375–82. doi:10.1016/j.fuproc.2005.07.008.
- [264] Constantinou DA, Fierro JLG, Efstathiou AM. A comparative study of the steam reforming of phenol towards H₂ production over natural calcite, dolomite and olivine materials. *Appl Catal B Environ* 2010;95:255–69. doi:10.1016/j.apcatb.2010.01.003.
- [265] Simell P, Hannula I, Tuomi S, Nieminen M, Kurkela E, Hiltunen I, et al. Clean syngas from biomass—process development and concept assessment. *Biomass Convers Biorefinery* 2014;4:357–70. doi:10.1007/s13399-014-0121-y.
- [266] Devi L, Ptasinski KJ, Janssen FJJG, van Paasen SVB, Bergman PCA, Kiel JHA. Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine. *Renew Energy* 2005;30:565–87. doi:10.1016/j.renene.2004.07.014.
- [267] Tamhankar SS, Tsuchiya K, Riggs JB. Catalytic cracking of benzene on iron oxide-silica: catalyst activity and reaction mechanism. *Appl Catal* 1985;16:103–21. doi:10.1016/S0166-9834(00)84073-7.
- [268] Zou X, Chen T, Liu H, Zhang P, Chen D, Zhu C. Catalytic cracking of toluene over hematite derived from thermally treated natural limonite. *Fuel* 2016;177:180–9. doi:10.1016/j.fuel.2016.02.094.
- [269] Buchireddy PR, Bricka RM, Rodriguez J, Holmes W. Biomass Gasification: Catalytic Removal of Tars over Zeolites and Nickel Supported Zeolites. *Energy Fuels* 2010;24:2707–15. doi:10.1021/ef901529d.
- [270] Raveendran K, Ganesh A, Khilar KC. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel* 1995;74:1812–22. doi:10.1016/0016-2361(95)80013-8.
- [271] Qian K, Kumar A. Reforming of lignin-derived tars over char-based catalyst using Py-GC/MS. *Fuel* 2015;162:47–54. doi:10.1016/j.fuel.2015.08.064.
- [272] Simell PA, Hepola JO, Krause AOI. Effects of gasification gas components on tar and ammonia decomposition over hot gas cleanup catalysts. *Fuel* 1997;76:1117–27. doi:10.1016/S0016-2361(97)00109-9.

-
- [273] Azhar Uddin M, Tsuda H, Wu S, Sasaoka E. Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts. *Fuel* 2008;87:451–9. doi:10.1016/j.fuel.2007.06.021.
- [274] Rostrup-Nielsen JR. Industrial relevance of coking. *Catal Today* 1997;37:225–32. doi:10.1016/S0920-5861(97)00016-3.
- [275] Gomez Sanz S, McMillan L, McGregor J, Zeitler JA, Al-Yassir N, Al-Khattaf S, et al. A new perspective on catalytic dehydrogenation of ethylbenzene: the influence of side-reactions on catalytic performance. *Catal Sci Technol* 2015;5:3782–97. doi:10.1039/C5CY00457H.
- [276] Schraut A, Emig G, Sockel H-G. Composition and structure of active coke in the oxydehydrogenation of ethylbenzene. *Appl Catal* 1987;29:311–26. doi:10.1016/S0166-9834(00)82901-2.
- [277] Iwasawa Y, Nobe H, Ogasawara S. Reaction mechanism for styrene synthesis over polynaphthoquinone. *J Catal* 1973;31:444–449.
- [278] Brandt P, Larsen E, Henriksen U. High Tar Reduction in a Two-Stage Gasifier. *Energy Fuels* 2000;14:816–9. doi:10.1021/ef990182m.
- [279] Li C-Z. Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal. *Fuel* 2007;86:1664–83. doi:10.1016/j.fuel.2007.01.008.
- [280] Min Z, Yimsiri P, Asadullah M, Zhang S, Li C-Z. Catalytic reforming of tar during gasification. Part II. Char as a catalyst or as a catalyst support for tar reforming. *Fuel* 2011;90:2545–52. doi:10.1016/j.fuel.2011.03.027.
- [281] Li X, Li C. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part VIII. Catalysis and changes in char structure during gasification in steam. *Fuel* 2006;85:1518–25. doi:10.1016/j.fuel.2006.01.007.
- [282] Zhang S, Asadullah M, Dong L, Tay H-L, Li C-Z. An advanced biomass gasification technology with integrated catalytic hot gas cleaning. Part II: Tar reforming using char as a catalyst or as a catalyst support. *Fuel* 2013;112:646–53. doi:10.1016/j.fuel.2013.03.015.
- [283] Das P, Ganesh A, Wangikar P. Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass Bioenergy* 2004;27:445–57. doi:10.1016/j.biombioe.2004.04.002.
- [284] Dupont C, Nocquet T, Da Costa JA, Verne-Tournon C. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements. *Bioresour Technol* 2011;102:9743–8. doi:10.1016/j.biortech.2011.07.016.
- [285] Zhang Y, Kajitani S, Ashizawa M, Oki Y. Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace. *Fuel* 2010;89:302–9. doi:10.1016/j.fuel.2009.08.045.
- [286] Sueyasu T, Oike T, Mori A, Kudo S, Norinaga K, Hayashi J. Simultaneous Steam Reforming of Tar and Steam Gasification of Char from the Pyrolysis of Potassium-Loaded Woody Biomass. *Energy Fuels* 2012;26:199–208. doi:10.1021/ef201166a.
- [287] Hosokai S, Kumabe K, Ohshita M, Norinaga K, Li C, Hayashi J. Mechanism of decomposition of aromatics over charcoal and necessary condition for maintaining its activity. *Fuel* 2008;87:2914–22. doi:10.1016/j.fuel.2008.04.019.
- [288] Xu C, Hamilton S, Ghosh M. Hydro-treatment of Athabasca vacuum tower bottoms in supercritical toluene with microporous activated carbons and metal-carbon composite. *Fuel* 2009;88:2097–105. doi:10.1016/j.fuel.2009.05.020.
- [289] Yu J, Tian F-J, McKenzie LJ, Li C-Z. Char-Supported Nano Iron Catalyst for Water-Gas-Shift Reaction. *Process Saf Environ Prot* 2006;84:125–30. doi:10.1205/psep.05045.

- [290] Zanzi R, Sjöström K, Björnbom E. Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. *Fuel* 1996;75:545–50.
- [291] Fukuyama H, Terai S, Uchida M, Cano JL, Ancheyta J. Active carbon catalyst for heavy oil upgrading. *Catal Today* 2004;98:207–15. doi:10.1016/j.cattod.2004.07.054.
- [292] Drago RS, Jurczyk K. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over carbonaceous catalysts. *Appl Catal Gen* 1994;112:117–24. doi:10.1016/0926-860X(94)80213-0.
- [293] Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I. Oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene catalyzed by graphites and activated carbons. *Carbon* 1994;32:23–9. doi:10.1016/0008-6223(94)90005-1.
- [294] Pereira MF., Órfão JJ., Figueiredo J. Influence of the textural properties of an activated carbon catalyst on the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 2004;241:165–71. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.04.001.
- [295] Nestler F, Burhenne L, Amtenbrink MJ, Aicher T. Catalytic decomposition of biomass tars: The impact of wood char surface characteristics on the catalytic performance for naphthalene removal. *Fuel Process Technol* 2016;145:31–41. doi:10.1016/j.fuproc.2016.01.020.
- [296] Zhang S, Min Z, Tay H-L, Asadullah M, Li C-Z. Effects of volatile-char interactions on the evolution of char structure during the gasification of Victorian brown coal in steam. *Fuel* 2011;90:1529–35. doi:10.1016/j.fuel.2010.11.010.
- [297] Wang Y-G, Sun J-L, Zhang H-Y, Chen Z-D, Lin X-C, Zhang S, et al. In Situ Catalyzing Gas Conversion Using Char as a Catalyst/Support during Brown Coal Gasification. *Energy Fuels* 2015;29:1590–6. doi:10.1021/ef502761d.
- [298] Liu W-J, Zeng F-X, Jiang H, Zhang X-S. Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass. *Bioresour Technol* 2011;102:8247–52. doi:10.1016/j.biortech.2011.06.014.
- [299] Gilbert P, Ryu C, Sharifi V, Swithenbank J. Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed. *Bioresour Technol* 2009;100:6045–51. doi:10.1016/j.biortech.2009.06.041.
- [300] Shen Y. Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;43:281–95. doi:10.1016/j.rser.2014.11.061.
- [301] Pereira MFR, Orfao JJM, Figueiredo JL. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts. I. Influence of surface chemical groups. *Appl Catal Gen* 1999;184:153–160.
- [302] Min Z, Asadullah M, Yimsiri P, Zhang S, Wu H, Li C-Z. Catalytic reforming of tar during gasification. Part I. Steam reforming of biomass tar using ilmenite as a catalyst. *Fuel* 2011;90:1847–54. doi:10.1016/j.fuel.2010.12.039.
- [303] Nemanova V, Nordgreen T, Engvall K, Sjöström K. Biomass gasification in an atmospheric fluidised bed: Tar reduction with experimental iron-based granules from Höganäs AB, Sweden. *Catal Today* 2011;176:253–7. doi:10.1016/j.cattod.2010.12.019.
- [304] Nordgreen T, Liliedahl T, Sjoström K. Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidised bed gasification of biomass. *Fuel* 2006;85:689–94. doi:10.1016/j.fuel.2005.08.026.
- [305] Nordgreen T, Nemanova V, Engvall K, Sjöström K. Iron-based materials as tar depletion catalysts in biomass gasification: Dependency on oxygen potential. *Fuel* 2012;95:71–8. doi:10.1016/j.fuel.2011.06.002.
- [306] Liu H, Chen T, Chang D, Chen D, He H, Frost RL. Catalytic cracking of tar derived from rice hull gasification over palygorskite-supported Fe and Ni. *J Mol Catal Chem* 2012;363–364:304–10. doi:10.1016/j.molcata.2012.07.005.

-
- [307] Fermoso J, Rubiera F, Chen D. Sorption enhanced catalytic steam gasification process: a direct route from lignocellulosic biomass to high purity hydrogen. *Energy Environ Sci* 2012;5:6358–67. doi:10.1039/C2EE02593K.
- [308] Noichi H, Uddin A, Sasaoka E. Steam reforming of naphthalene as model biomass tar over iron–aluminum and iron–zirconium oxide catalyst catalysts. *Fuel Process Technol* 2010;91:1609–16. doi:10.1016/j.fuproc.2010.06.009.
- [309] Laosiripojana N, Sutthisripok W, Charojrochkul S, Assabumrungrat S. Development of Ni–Fe bimetallic based catalysts for biomass tar cracking/reforming: Effects of catalyst support and co-fed reactants on tar conversion characteristics. *Fuel Process Technol* 2014;127:26–32. doi:10.1016/j.fuproc.2014.06.015.
- [310] Bayarsaikhan B, Sonoyama N, Hosokai S, Shimada T, Hayashi J, Li C-Z, et al. Inhibition of steam gasification of char by volatiles in a fluidized bed under continuous feeding of a brown coal. *Fuel* 2006;85:340–9. doi:10.1016/j.fuel.2005.06.001.
- [311] Esteban GL, Kerr JA, Trotman-Dickenson AF. Pyrolysis of ethyl-, n-propyl-, and n-butylbenzene and the heats of formation of the benzyl and n-propyl radicals. *J Chem Soc* 1963:3873–9. doi:10.1039/JR9630003873.
- [312] Robaugh DA, Stein SE. Very-low-pressure pyrolysis of ethylbenzene, isopropylbenzene, and tert-butylbenzene. *Int J Chem Kinet* 1981;13:445–62. doi:10.1002/kin.550130503.
- [313] Davis HG. Rate of formation of toluene from ethylbenzene. *Int J Chem Kinet* 1983;15:469–74. doi:10.1002/kin.550150507.
- [314] McMillen DF, Trevor PL, Golden DM. Highly stabilized radicals: benzylic radicals in polycyclic aromatic systems. *J Am Chem Soc* 1980;102:7400–2. doi:10.1021/ja00544a059.
- [315] Brouwer L, Müller-Markgraf W, Troe J. Thermal Decomposition of Ethylbenzene in Shock Waves. *Berichte Bunsenges Für Phys Chem* 1983;87:1031–6. doi:10.1002/bbpc.19830871114.
- [316] Chen Q, Froment GF. Thermal cracking of substituted aromatic hydrocarbons. II. Kinetic study of the thermal cracking of n-propylbenzene and ethylbenzene. *J Anal Appl Pyrolysis* 1991;21:51–77. doi:10.1016/0165-2370(91)80015-Z.
- [317] Smeds S, Salmi T, Murzin DY. Gas-phase hydrogenation of ethylbenzene over Ni.: Comparison of different laboratory fixed bed reactors. *Appl Catal Gen* 2000;201:55–59.
- [318] Nederlof C, Vijfhuizen P, Zarubina V, Melián-Cabrera I, Kapteijn F, Makkee M. Coke formation in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene by TEOM. *Catal Sci Technol* 2014;4:3879–90. doi:10.1039/C4CY00498A.
- [319] Hermann C, Quicker P, Dittmeyer R. Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor. *J Membr Sci* 1997;136:161–72. doi:10.1016/S0376-7388(97)81990-4.
- [320] Hoang-Van C, Villemin BL, Teichner SJ. Hydrogenolysis of ethylbenzene over a supported nickel catalyst derived from nickel hydroaluminate. *J Catal* 1987;105:469–77. doi:10.1016/0021-9517(87)90074-1.
- [321] Devi L, Ptasinski KJ, Janssen FJJG. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass Bioenergy* 2003;24:125–40. doi:10.1016/S0961-9534(02)00102-2.
- [322] Widayatno WB, Guan G, Rizkiana J, Hao X, Wang Z, Samart C, et al. Steam reforming of tar derived from *Fallopia Japonica* stem over its own chars prepared at different conditions. *Fuel* 2014;132:204–10. doi:10.1016/j.fuel.2014.04.089.

- [323] ADEME Dechets édition 2015. Aspzone-Secur n.d. <http://asp.zone-secure.net/indexPop.jsp?id=6878/9267/59195&startPage=1&lng=fr#6878/9267/591951fr> (accessed June 7, 2016).
- [324] Julcour Lebigue C, Andriantsiferana C, Krou N, Ayral C, Mohamed E, Wilhelm A-M, et al. Application of sludge-based carbonaceous materials in a hybrid water treatment process based on adsorption and catalytic wet air oxidation. *J Environ Manage* 2010;91:2432–9. doi:10.1016/j.jenvman.2010.06.008.
- [325] Torres-Pérez J, Gérente C, Andrés Y. Sustainable Activated Carbons from Agricultural Residues Dedicated to Antibiotic Removal by Adsorption. *Chin J Chem Eng* 2012;20:524–9. doi:10.1016/S1004-9541(11)60214-0.
- [326] Le Cloirec P. Adsorption en traitement de l'air. Londres; Paris; New-York: Technique et documentation; 2003.
- [327] Sulfure d'hydrogène, H₂S, Propriétés physiques des gaz, sécurité, FDS, compatibilité avec les matériaux, équilibre gaz-liquide, enthalpie, masse volumique, viscosité, inflammabilité, propriétés de transport n.d. <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=59&LanguageID=2&CountryID=19> (accessed June 8, 2016).
- [328] Bartos H. Analyse élémentaire. Tech Ing P3225 1983.
- [329] Downs RT. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program Abstr 19th Gen Meet Int Mineral Assoc Kobe Jpn O03-13 n.d.
- [330] Watts EJ. Ultramicrotomy of carbon-graphite materials for transmission electron microscopy. *Metallography* 1976;9:43–9. doi:10.1016/0026-0800(76)90036-7.
- [331] Ludwig Schoening FR. X-ray structure of some South African coals before and after heat treatment at 500 and 1000° C. *Fuel* 1983;62:1315–20. doi:10.1016/S0016-2361(83)80016-7.
- [332] Washburn EW. The Dynamics of Capillary Flow. *Phys Rev* 1921;17:273–83. doi:10.1103/PhysRev.17.273.
- [333] Mirone A, Gouillart E, Brun E, Tafforeau P, Kieffer J. PyHST2: an hybrid distributed code for high speed tomographic reconstruction with iterative reconstruction and a priori knowledge capabilities. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B Beam Interact Mater At* 2014;324:41–8. doi:10.1016/j.nimb.2013.09.030.
- [334] Petkov V, Ren Y, Kabekkodu S, Murphy D. Atomic pair distribution functions analysis of disordered low-Z materials. *Phys Chem Chem Phys PCCP* 2013;15:8544–54. doi:10.1039/c2cp43378h.
- [335] Hreiz R, Latifi MA, Roche N. Optimal design and operation of activated sludge processes: State-of-the-art. *Chem Eng J* 2015;281:900–20. doi:10.1016/j.cej.2015.06.125.
- [336] Zanzi R, Sjöström K, Björnbom E. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass Bioenergy* 2002;23:357–66. doi:10.1016/S0961-9534(02)00061-2.
- [337] Yildiz G, Ronsse F, Venderbosch R, Duren R van, Kersten SRA, Prins W. Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood. *Appl Catal B Environ* 2015;168–169:203–11. doi:10.1016/j.apcatb.2014.12.044.
- [338] Du S, Wang X, Shao J, Yang H, Xu G, Chen H. Releasing behavior of chlorine and fluorine during agricultural waste pyrolysis. *Energy* 2014;74:295–300. doi:10.1016/j.energy.2014.01.012.
- [339] Li W, Lu H, Chen H, Li B. The volatilization behavior of chlorine in coal during its pyrolysis and CO₂-gasification in a fluidized bed reactor. *Fuel* 2005;84:1874–8. doi:10.1016/j.fuel.2005.03.017.

-
- [340] Quyn DM, Wu H, Bhattacharya SP, Li C-Z. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part II. Effects of chemical form and valence. *Fuel* 2002;81:151–8. doi:10.1016/S0016-2361(01)00128-4.
- [341] Trtik P, Dual J, Keunecke D, Mannes D, Niemz P, Stähli P, et al. 3D imaging of microstructure of spruce wood. *J Struct Biol* 2007;159:46–55. doi:10.1016/j.jsb.2007.02.003.
- [342] Mani S, Kastner JR, Juneja A. Catalytic decomposition of toluene using a biomass derived catalyst. *Fuel Process Technol* 2013;114:118–25. doi:10.1016/j.fuproc.2013.03.015.
- [343] Hervy M, Berhanu S, Weiss-Hortala E, Chesnaud A, Gérente C, Villot A, et al. Multi-scale characterisation of chars mineral species for tar cracking. *Fuel* 2017;189:88–97. doi:10.1016/j.fuel.2016.10.089.
- [344] Manoj B, Kunjomana A. Study of stacking structure of amorphous carbon by X-Ray Diffraction technique. *Int J Electrochem Sci* 2012;7:3127–34.
- [345] Green PD, Johnson CA, Thomas KM. Applications of laser Raman microprobe spectroscopy to the characterization of coals and cokes. *Fuel* 1983;62:1013–1023.
- [346] Kudin KN, Ozbas B, Schniepp HC, Prud'homme RK, Aksay IA, Car R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett* 2008;8:36–41. doi:10.1021/nl071822y.
- [347] Bird MI, Ascough PL, Young IM, Wood CV, Scott AC. X-ray microtomographic imaging of charcoal. *J Archaeol Sci* 2008;35:2698–706. doi:10.1016/j.jas.2008.04.018.
- [348] Tennant MF, Mazyck DW. Steam-pyrolysis activation of wood char for superior odorant removal. *Carbon* 2003;41:2195–202. doi:10.1016/S0008-6223(03)00211-2.
- [349] Lowell S. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer Science & Business Media; 2004.
- [350] Xiao X, Le DD, Li L, Meng X, Cao J, Morishita K, et al. Catalytic steam gasification of biomass in fluidized bed at low temperature: Conversion from livestock manure compost to hydrogen-rich syngas. *Biomass Bioenergy* 2010;34:1505–12. doi:10.1016/j.biombioe.2010.05.001.
- [351] Wallace R, Seredych M, Zhang P, Bandosz TJ. Municipal waste conversion to hydrogen sulfide adsorbents: Investigation of the synergistic effects of sewage sludge/fish waste mixture. *Chem Eng J* 2014;237:88–94. doi:10.1016/j.cej.2013.10.005.
- [352] Hadi P, Xu M, Ning C, Sze Ki Lin C, McKay G. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. *Chem Eng J* 2015;260:895–906. doi:10.1016/j.cej.2014.08.088.
- [353] Tseng TK, Chang HC, Chu H, Chen HT. Hydrogen sulfide removal from coal gas by the metal-ferrite sorbents made from the heavy metal wastewater sludge. *J Hazard Mater* 2008;160:482–8. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.058.
- [354] Burhenne L, Aicher T. Benzene removal over a fixed bed of wood char: The effect of pyrolysis temperature and activation with CO₂ on the char reactivity. *Fuel Process Technol* 2014;127:140–8. doi:10.1016/j.fuproc.2014.05.034.
- [355] Bhandari PN, Kumar A, Bellmer DD, Huhnke RL. Synthesis and evaluation of biochar-derived catalysts for removal of toluene (model tar) from biomass-generated producer gas. *Renew Energy* 2014;66:346–53. doi:10.1016/j.renene.2013.12.017.
- [356] Wang S, Lu GQ, Millar GJ. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art. *Energy Fuels* 1996;10:896–904.

- [357] Rêgo De Vasconcelos B, Zhao L, Sharrock P, Nzihou A, Pham Minh D. Catalytic transformation of carbon dioxide and methane into syngas over ruthenium and platinum supported hydroxyapatites. *Appl Surf Sci* 2016;390:141–56. doi:10.1016/j.apsusc.2016.08.077.
- [358] Pereira MFR, Figueiredo JL, Órfão JJM, Serp P, Kalck P, Kihn Y. Catalytic activity of carbon nanotubes in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Carbon* 2004;42:2807–13. doi:10.1016/j.carbon.2004.06.025.
- [359] Matsuhara T, Hosokai S, Norinaga K, Matsuoka K, Li C-Z, Hayashi J. In-Situ Reforming of Tar from the Rapid Pyrolysis of a Brown Coal over Char†. *Energy Fuels* 2010;24:76–83. doi:10.1021/ef9005109.
- [360] Mesnier R. Étude des liens entre la texture et les propriétés de diffusion de molécules modèles dans des milieux poreux bimodaux 2008.
- [361] Schuring D. Diffusion in zeolites: towards a microscopic understanding. n.d.
- [362] Kärger J, Ruthven DM, Theodorou DN. Diffusion in Nanoporous Materials. Wiley-VCH. 2012.
- [363] Bird R., Stewart W., Lightfoot E. Transport Phenomena. John Wiley and Sons. 2007.
- [364] Leinekugel-Le-Cocq D. Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.). Université Claude Bernard - Lyon I, 2004.
- [365] Despujols J. Spectrométrie D'émission des Rayons X. Fluorescence X. Ed. Techniques Ingénieur; 2000.
- [366] Ruste J. Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. Ed. Techniques Ingénieur; 2013.
- [367] Rouquerol J, Rouquerol F, Llewellyn P, Maurin G, Sing KSW. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Academic Press; 2013.
- [368] Vasconcelos BRD. Catalyseurs à base de phosphates pour la production de gaz de synthèse (syngas) à partir du CO₂ et du CH₄. Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux - INP Toulouse, 2016.

Annexes

Sommaire

Annexe 1.1 : Transfert de matière dans les milieux poreux.....	266
A1.1 Diffusion.....	266
A1.2 Mécanismes de transfert de matière dans un adsorbant poreux.....	267
Annexe 2.1 : Caractérisation des chars – partie théorique.....	272
A2.1 Interactions rayonnement-matière.....	272
A2.2 Principes théoriques.....	273
Annexe 3.1 : Production des gaz au cours de l'activation	278
Annexe 3.2 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K	279
Annexe 4.1 Courbes de percées obtenues lors des essais N₂/H₂S	280
Annexe 4.2 Coefficients de transfert de matière externe et couches limites diffusionnelles	281
Annexe 5.1 Craquage thermique de l'éthylbenzène	283

Annexe 1.1 : Transfert de matière dans les milieux poreux

A1.1 Diffusion

Le transport dans les milieux poreux s'effectue par le phénomène de diffusion. A l'équilibre, la diffusion est un phénomène de transport consistant au mouvement désordonné de grosses molécules en suspension dans un fluide. Le mouvement de ces macromolécules est généré par les chocs successifs des molécules de fluide, animées par l'agitation thermique. Le déplacement brownien¹ des molécules en suspension est caractérisé par une constante de diffusion appelée coefficient d'autodiffusion (D_{self}), définie selon A. Einstein² par l'expression [360]:

$$D_{self} = L * k_B * T \quad \text{Eq.(A.1)}$$

Avec :

- L : mobilité de la particule brownienne [s.kg^{-1}] ;
- $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38.10^{23} [\text{J.K}^{-1}]$: constante de Boltzmann.

Dans un système hors équilibre, une force agissante (ou motrice) s'applique sur les particules et entraîne leur déplacement. Dans le cas de la diffusion de matière, cette force est le gradient de potentiel chimique. Le coefficient de proportionnalité entre le flux déplacé et la force agissante est appelé coefficient de diffusion effectif (D ou D_e). Selon A. Fick³, dans un système isotherme, isobare, unidirectionnel et dans lequel il n'y a aucun mouvement de convection, le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration. L'Eq.(A.2) représente la première loi de Fick :

$$J = -D * \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Eq.(A.2)}$$

Avec :

- $J = -c * v$: flux de diffusion [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$] ;
- $D = k_B * T / f$: coefficient de diffusion effectif [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$] ;
- v : vitesse de déplacement de la particule brownienne [m.s^{-1}] ;
- $f = 1/L$: coefficient de friction moléculaire [kg.s^{-1}].

La seconde loi de Fick exprime quant à elle la conservation de la masse en régime transitoire. Elle s'écrit sous la forme [361] :

¹ En 1827, le botaniste R. Brown observa le mouvement incessant et irrégulier de petites particules de pollen en suspension dans l'eau. Il a donné son nom au mouvement brownien.

² En 1905, A. Einstein décrit le mouvement brownien en adoptant une vision probabiliste pour décrire la trajectoire des particules.

³ S'inspirant de la loi de Fourier, A. Fick énonça en 1855 deux lois représentant le phénomène de diffusion.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Eq.(A.3)}$$

Rigoureusement, la force motrice générant le mouvement de diffusion n'est pas le gradient de concentration mais le gradient de potentiel chimique. En admettant une proportionnalité entre ces deux grandeurs, l'approche de Fick considère que le gaz adopte le comportement d'un gaz parfait. Cette hypothèse n'est vérifiée que dans le cas de système à basses pressions. La correction de Darken permet de corriger cette hypothèse. Le coefficient de diffusion effectif est alors exprimé par [191]:

$$D = D_0 * \frac{\partial \ln p}{\partial \ln c} \quad \text{Eq.(A.4)}$$

Avec :

- $D_0 = L * R * T$: diffusivité corrigée [mol.m⁻².s⁻¹] ;
- $\partial \ln p / \partial \ln c$: facteur de correction thermodynamique [-].

L'Eq.(A.4) permet de corriger l'approche Fickienne en tenant compte de la non-idéalité de l'adsorbat. Le coefficient de diffusion effectif dépend de l'isotherme d'équilibre entre la phase fluide et la phase adsorbée. Dans les adsorbants microporeux, la distinction entre les molécules adsorbées à la surface et les molécules de la phase gazeuse situées au centre des pores n'est pas évidente [362]. Il est alors pratique de considérer une concentration intra-particulaire globale (q). La relation entre les diffusivités effective et corrigée devient [361] :

$$D = D_0 * \frac{\partial \ln p}{\partial \ln q} \quad \text{Eq.(A.5)}$$

A1.2 Mécanismes de transfert de matière dans un adsorbant poreux

Le mode de diffusion dans un milieu poreux peut être influencé par les propriétés du système, telles que la taille et la concentration des molécules d'adsorbat ou la dimension des pores. Ce paragraphe vise à décrire les mécanismes provoquant le transfert de matière dans un solide poreux. Pour faciliter la description de ces mécanismes, il est préférable de considérer que la diffusion s'effectue dans des pores cylindriques droits.

Trois principaux mécanismes de transport peuvent contribuer à la diffusion interne dans les macro et mésopores : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen et la diffusion de surface [75]. Très souvent, le transfert interne comprend la contribution de plusieurs de ces mécanismes. Un mécanisme convectif (appelé écoulement de Poiseuille) peut parfois participer au transfert de matière. Généré par un important gradient de pression autour d'une particule d'adsorbant, il n'intervient que très rarement dans les phénomènes de diffusion en lit fixe. C'est pourquoi, il n'est pas détaillé dans cette partie.

a) Diffusion moléculaire

Lorsque la pression du système est élevée et/ou lorsque le diamètre de pore moyen est significativement supérieur à la taille des molécules, le libre parcours moyen des molécules est petit devant le diamètre de pore. Ainsi, les collisions intermoléculaires prédominent et le transfert de matière s'effectue par diffusion moléculaire (Figure A.1).

Pour les systèmes binaires gazeux, la diffusivité moléculaire est estimée par l'équation de Chapman-Enskog basée sur la théorie cinétique des gaz [362] :

$$D_m^{AB} = C * T^{3/2} * \frac{\sqrt{\frac{M_A + M_B}{M_A * M_B}}}{p * \sigma_{AB}^2 * \Omega_D} \quad \text{Eq.(A.6)}$$

Avec :

- D_m^{AB} : diffusivité moléculaire [$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$] ;
- $C=1,8583.10^{-3}$ [-] [363];
- σ_{AB}^2 : diamètre de collision de Lennard-Jones [Å] ;
- Ω_D : paramètre de Lennard-Jones [-] ;
- T : température [K] ;
- p : pression totale [atm]
- M_i : masse molaire de l'espèce i [g.mol^{-1}].

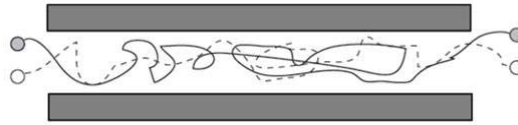


Figure A.1 : Schéma de la diffusion moléculaire.

b) Diffusion de Knudsen

Lorsque le diamètre de pore moyen est du même ordre de grandeur que le diamètre des molécules et/ou lorsque la pression est faible, le diamètre de pore devient inférieur au libre parcours moyen des molécules. Ainsi, les collisions entre les molécules et les parois des pores sont plus fréquentes que les collisions intermoléculaires (Figure A.2).

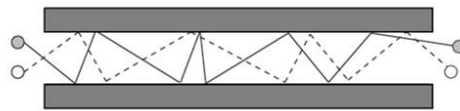


Figure A.2 : Schéma de la diffusion de Knudsen.

On parle alors de diffusion (ou régime) de Knudsen. La diffusivité de Knudsen est exprimée par [364] :

$$D_K^i = \frac{2 * r}{3} * \sqrt{\frac{8 * R * T}{M_i * \pi}} \quad \text{Eq.(A.7)}$$

Avec :

- D_K^i : diffusivité de Knudsen de l'espèce i [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$] ;
- r : rayon de pore moyen [m].

La diffusivité de Knudsen ne dépend ni de la composition, ni de la concentration. Elle varie peu avec la température ce qui explique son indépendance vis-à-vis de la pression dans la gamme de pression balayée par le régime de Knudsen (la diffusion de Knudsen ne prédomine qu'à faible pression).

c) Diffusion de surface

Les diffusions de Knudsen et moléculaire relèvent du transport de matière de la phase gazeuse au sein des pores. La diffusion de surface est un mécanisme activé de sauts de molécules adsorbées d'un site d'adsorption à un site voisin (Figure A.3).

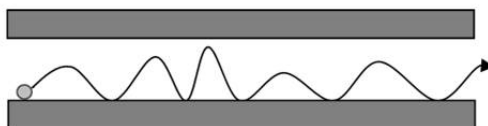


Figure A.3 : Schéma de la diffusion de surface.

Ce mécanisme génère un flux de transport à travers la phase adsorbée à la surface des macropores. Ce processus ne doit pas être confondu avec la résistance de surface qui correspond au transfert de matière dans le film laminaire à la surface de l'adsorbant. Bien que la mobilité de la phase adsorbée soit plus faible que celle de la phase gazeuse, sa concentration peut être beaucoup plus grande du fait de l'accumulation de particules d'adsorbat. C'est pourquoi, la diffusion de surface devient significative lorsque l'épaisseur de la phase adsorbée est suffisamment importante. La diffusivité effective est alors donnée par :

$$D = D_p + \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} * K * D_s \quad \text{Eq.(A.8)}$$

$$D_s = D_s^* * \exp\left(\frac{-E_a}{R * T}\right) \quad \text{Eq.(A.9)}$$

Avec :

- D_p : diffusivité de pore [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$], tient compte de la contribution des diffusions moléculaires et de Knudsen, ainsi que de l'écoulement visqueux ;
- D_s : diffusivité de surface [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$] ;
- ε_p : porosité de la particule d'adsorbant [-]
- K : constante d'équilibre de la loi de Henry [-]
- D_s^* : facteur pré-exponentiel [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$] ;
- E_a : énergie d'activation [$\text{J}.\text{mol}^{-1}$].

d) Régime de transition

En règle générale, le flux de diffusion dans les milieux poreux est exprimé par un coefficient de diffusion effectif permettant l'application de la première loi de Fick [Eq.(A.1)]. Ce coefficient traduit la contribution de chacun des mécanismes impliqués dans le transfert de matière. On parle de régime de transition lorsque la diffusion de Knudsen et la diffusion moléculaire ont toutes deux une contribution significative sur le transfert. Pour un gaz binaire à pression constante, la diffusivité combinée dans un régime de transition est donnée par :

$$\frac{1}{D^i} = \frac{1}{D_K^i} + \frac{1}{D_m^i} * \left[1 - \left(1 + \frac{J_i}{J_i} \right) * x_i \right] \quad \text{Eq.(A.10)}$$

Avec :

- J_i : densité de flux molaire de l'espèce i [mol.m⁻².s⁻¹] ;
- x_i : fraction molaire de l'espèce i

Dans le cas d'une contre-diffusion équimolaire, la somme des densités de flux s'annule ($J_i = -J_j$) et l'expression de la diffusivité effective se réduit à la formule de Bosanquet :

$$\frac{1}{D^i} = \frac{1}{D_K^i} + \frac{1}{D_m^i} \quad \text{Eq.(A.11)}$$

L'Eq.(A.11) est utilisée comme approximation dans le cas de mélange multi-constituants.

e) Influence de la géométrie

Jusqu'ici, les pores ont été considérés comme des cylindres droits. Le coefficient de diffusion calculé par la formule de Bosanquet doit être corrigé par un terme rendant compte de la géométrie des pores qui modifie les conditions de diffusion. L'orientation aléatoire des pores allonge le parcours de diffusion et réduit le gradient de concentration dans la direction du flux, tandis que le diamètre des pores peut connaître des variations. Ces deux contraintes sont prises en compte dans l'expression de la diffusivité effective par le facteur de tortuosité (τ) :

$$D_e^i = \frac{D_i * \varepsilon_p}{\tau} \quad \text{Eq.(A.12)}$$

f) Diffusion dans les micropores

Une molécule d'adsorbant située dans un milieu microporeux ne peut pas échapper au champ de forces exercé par la surface de l'adsorbant, quelle que soit sa position dans la particule. Dans les macro et mésopores, ce même phénomène s'applique uniquement sur la phase adsorbée (diffusion de surface). La distinction entre les molécules adsorbées à la surface des micropores et les molécules de la phase gaz situées au centre de ces pores n'est pas évidente. L'ensemble de la matière contenue dans les micropores est

assimilé à une seule et même phase thermodynamique dite « adsorbée ». Le phénomène d'adsorption met en jeu les affinités entre l'adsorbat et le solide. Pour se déplacer au sein de cette phase adsorbée, la molécule doit fournir une quantité d'énergie suffisante pour se libérer du champ de force exercé par le solide. La molécule est donc contrainte de franchir une barrière énergétique pour sauter d'un site d'adsorption à un autre. La diffusion dans les micropores est donc un phénomène activé. Les sauts des molécules sont indépendants des sauts précédents en longueur et en direction, selon la théorie générale du mouvement aléatoire. Ce type de mécanisme, bien que se déroulant dans un espace tridimensionnel, est analogue au phénomène bidimensionnel de diffusion de surface. L'influence de la température sur la diffusivité intra-particulaire est la même que dans le cas de la diffusion de surface. Elle est décrite par la relation de type Arrhenius suivante :

$$D_p = D_0 * \exp\left(\frac{-E_a}{R * T}\right) \quad \text{Eq.(A.13)}$$

Avec :

- D_c : diffusivité intraparticulaire [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$] ;
- E_a : énergie d'activation [$\text{J}.\text{mol}^{-1}$].

Le facteur pré-exponentiel D_0 correspond à la vitesse élémentaire à laquelle les particules de la phase adsorbée tendent à sauter sur un site d'adsorption voisin. Le terme exponentiel exprime la barrière énergétique que les particules adsorbées doivent franchir pour passer à un site voisin.

Annexe 2.1 : Caractérisation des chars – partie théorique.

A2.1 Interactions rayonnement-matière

L'énergie d'un rayonnement dépend de sa fréquence ν_0 et s'exprime selon l'Eq.(A.14) :

$$E = h \cdot \nu_0 \quad \text{Eq.(A.14)}$$

Enoncée par Max Planck en 1900, cette équation pose la première pièce de la théorie quantique qui révolutionna la physique en postulant que les échanges d'énergie entre rayonnement et matière sont quantifiés⁴.

Lorsqu'une onde électromagnétique atteint une surface de matière, plusieurs phénomènes peuvent intervenir (Figure A.4 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) :

- l'absorption du rayonnement par la matière.
- la transmission du rayonnement à travers le matériau à la longueur d'onde du faisceau incident.
- la réflexion diffuse par absorption du rayonnement puis réémission à la surface du matériau dans toutes les directions.
- la réflexion spéculaire du rayonnement par la surface avec un angle identique à celui formé par le faisceau incident.
- la diffusion du rayonnement par l'échantillon dans toutes les directions.

Tout élément chimique possède un ensemble d'états énergétiques qui lui sont propres. Sous l'effet d'une onde électromagnétique, l'élément chimique peut momentanément passer de son état fondamental (V) à un état excité (V+1) en absorbant de l'énergie (un électron change alors de niveau énergétique ou de spin). Réciproquement, l'élément chimique peut revenir à son état fondamental lorsque

⁴ Cette découverte intervint en 1900 alors que Planck travaillait sur le rayonnement des corps noirs. Farouche opposant à la définition de l'entropie énoncée par Boltzmann en 1877 (pour qui l'entropie est une grandeur secondaire découlant d'une interprétation statistique des évolutions réversibles des micro-états possibles de la matière), Planck défendait la définition de l'entropie de Carnot (grandeur fondamentale, non déduite, et découlant de l'irréversibilité des phénomènes). Pour prouver que la définition de Boltzmann était fautive, Planck travailla sur le rayonnement des corps noirs en appliquant le principe d'équipartition de l'énergie et la loi de Rayleigh-Jones. Cette approche le mena inexorablement vers le problème dit de « la catastrophe ultra-violette ». Pour résoudre ce problème, Planck « dans un acte de désespoir » (selon ses mots) accepta la vision de Boltzmann et énonça l'Eq.(A.14) dans laquelle les interactions entre rayonnement et matière ne se font que par quantas. La constante de Planck porte d'ailleurs la lettre **h** initiale de « Hilfe » signifiant « Au secours » en Allemand.

l'électron excité émet de l'énergie sous forme d'un photon. L'absorption de ce rayonnement n'est possible que si son énergie est égale à la différence d'énergie ΔE entre l'état fondamental et un des états d'énergie plus élevé de la particule.

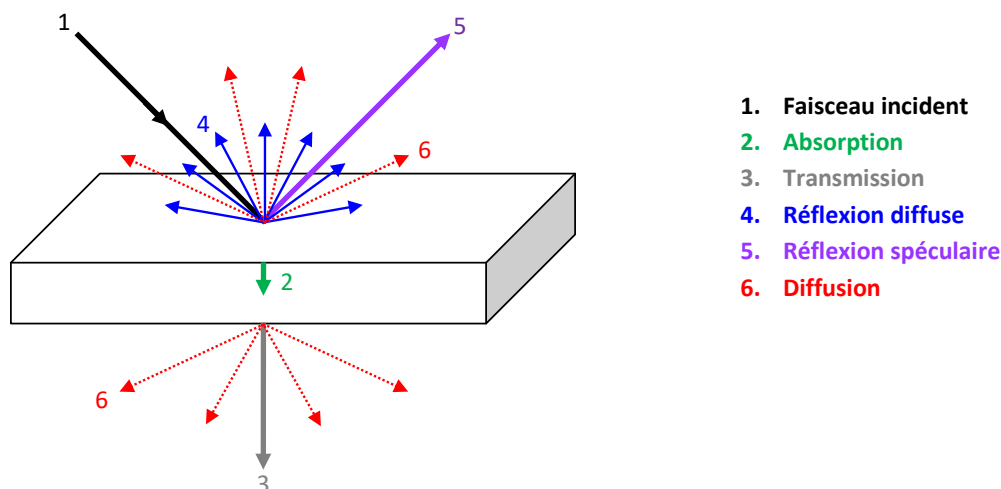


Figure A.4 : Schéma simplifié des interactions rayonnement-matière.

Les états énergétiques susceptibles d'être perturbés par l'absorption d'une onde électromagnétique dépendent de la fréquence de cette onde (Tableau A.1). De nombreuses techniques analytiques utilisent les caractéristiques de ces interactions entre rayonnement et matière pour identifier et quantifier la nature de la matière.

Tableau A.1 : Effets induits par l'absorption de différentes ondes électromagnétiques et type de spectroscopie correspondant.

Spectroscopie	Onde et longueur d'onde	Transition provoquée par l'absorption du rayonnement
RMN	Ondes radio (>1 mm)	Transition d'état de spin nucléaire
Infrarouge	Rayons Infrarouge (700 nm – 50 μ m)	Transition vibrationnelle
UV-visible	Rayonnement visible (400-700 nm) ou Ultra-Violet (10-400 nm)	Transition électronique
DRX	Rayons X (0,01-10 nm)	Transition des électrons des couches internes

A2.2 Principes théoriques

a) Spectrométrie de fluorescence des rayons X

Lorsqu'un faisceau de rayons X suffisamment énergétique interagit avec un atome, un électron du nuage électronique peut être arraché de la couche électronique à laquelle il appartient avec une énergie E_0 . L'atome se retrouve alors dans un état de grande instabilité. Pour retrouver un état stable, un électron localisé sur un niveau d'énergie supérieur (E_1 ou E_2) est susceptible de combler la place libre en émettant alors un

rayonnement électromagnétique (photon de rayon X) (Figure A.5) dont l'énergie ($E_0 - E_1$) ou ($E_0 - E_2$) est caractéristique de l'élément chimique [365].

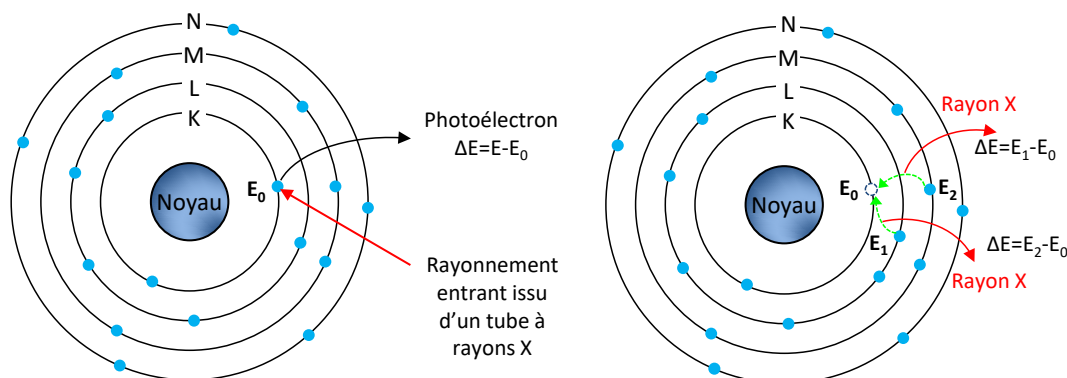


Figure A.5 : Schéma illustrant le phénomène de fluorescence de rayons X.

b) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un matériau conduit à l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de rayons X, de photons et de chaleur [366]. Les images collectées au MEB sont reconstituées à partir des électrons secondaires renvoyés sur le détecteur à différentes intensités en fonction de leur orientation. Ces variations d'intensité reflètent les données topographiques du matériau. La détection des électrons rétrodiffusés quant à elle permet d'obtenir un contraste de couleur sur les clichés MEB dû à la différence de numéro atomique entre les éléments présents. Constituées d'éléments plus lourds, les espèces minérales distribuées à la surface du char apparaissent plus brillantes que la surface carbonée sur ces clichés.

c) Diffraction des rayons X

L'état cristallin d'un matériau correspond à une organisation ordonnée de la matière qui est constituée de plans atomiques parallèles et équidistants les uns des autres appelés plans réticulaires. La distance séparant deux plans réticulaires est caractéristique d'une structure cristalline et peut être déterminée par DRX. Lorsque des rayons X interagissent avec de la matière, ils sont diffusés par chaque atome la constituant et interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés (*i.e* placés à des intervalles réguliers), les interférences seront constructives dans certaines directions (l'amplitude des ondes s'additionnent) et destructives dans d'autres directions (l'amplitude des ondes s'annulent). Ces interférences entre les ondes diffusées constituent le phénomène de la diffraction. Pour certains angles de déviation du faisceau incident, appelés angles de Bragg, des rayons X sont détectés (interférences constructives) et forment les pics du diffractogramme (Figure A.6). Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline.

Dans les autres directions, aucun rayonnement X n'est détecté : c'est la ligne de base du signal.

La loi de Bragg [Eq.(A.15)] exprime le fait qu'une interférence constructive se manifeste lorsque la différence de marche entre deux faisceaux diffractés par deux plans réticulaires consécutifs est un multiple entier n de la longueur d'onde λ des rayons X.

$$2. d_{hkl} \sin \theta = n. \lambda \quad \text{Eq.(A.15)}$$

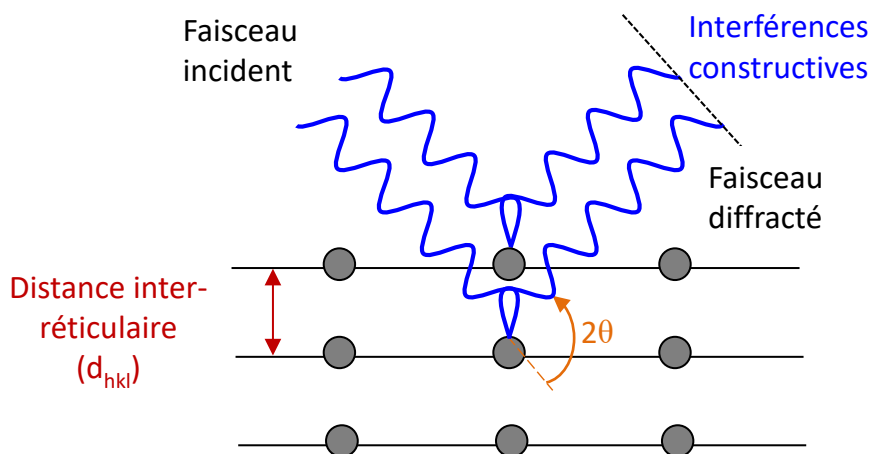


Figure A.6 : Représentation du phénomène de diffraction des rayons X.

d) Spectroscopie Raman

Comme toute méthode spectroscopique, le Raman est basé sur les interactions rayonnement-matière. Lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est très différente de toute fréquence de vibration moléculaire, le phénomène de diffusion est prépondérant. Cette dernière est liée à la polarisabilité moléculaire, qui exprime l'aptitude du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit sous l'effet du champ électrique du rayonnement. Deux types de diffusion, illustrés sur la Figure A.7, sont à distinguer :

- **La diffusion Rayleigh (ou élastique)** : lors de l'interaction entre une onde électromagnétique et une molécule, celle-ci absorbe le photon et transite de son état fondamental de vibration V à un état instable d'énergie plus élevée. Il redescend ensuite à son niveau d'énergie initial en émettant un photon de même énergie $h\nu_0$ que le photon incident.
- **La diffusion Raman (ou inélastique)** : lors de l'interaction, le photon incident gagne ou cède de l'énergie avant d'être diffusé. L'énergie échangée lors de la collision (ΔE) permet au matériau de n'atteindre que les niveaux d'énergie $(V+1)$ ou $(V-1)$. D'après la loi de conservation d'énergie, on a $\Delta E = h\nu_0 \pm h\nu_a$ (avec ν_a l'écart de fréquence). Le photon diffusé aura alors une fréquence $\nu = \nu_0 + \nu_a$ (*diffusion Raman*

anti-Stockes) ou $\nu = \nu_0 - \nu_a$ (*diffusion Raman Stockes*). Cette différence de fréquence (ou de nombre d'ondes) est appelée déplacement Raman.

Le spectre Raman présente l'intensité de la diffusion I en fonction du déplacement Raman (en nombre d'ondes). Les raies obtenues sont toujours symétriques mais leur intensité varie selon le type de diffusion. Les raies Stockes sont toujours plus intenses que les raies anti-Stockes. L'abscisse nulle correspond à la fréquence excitatrice qui est aussi la fréquence de diffusion Rayleigh. Les raies correspondent donc toutes à des transitions énergétiques et caractérisent des vibrations de groupements atomiques au sein d'une espèce chimique. La position des pics donne une information qualitative tandis que l'aire sous les pics permet de déduire l'abondance relative des différentes espèces en présence.

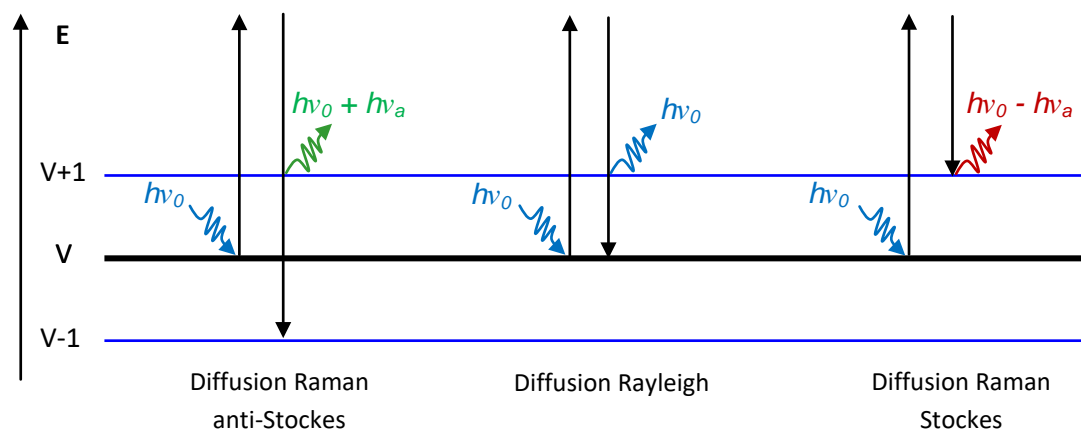


Figure A.7 : Diagramme illustrant les transferts d'énergie s'opérant lors des interactions Raman.

e) Adsorption / Désorption d'azote à 77 K

Cette méthode développée par P.H. Emmett et S. Brunauer (1934), consiste à injecter des quantités successives d'adsorbat (ici de l'azote) à pression et température connues, dans une enceinte de volume donné maintenue sous vide. L'échantillon à analyser est placé dans cette enceinte. Pour chaque injection d'azote, la température et la pression du système sont relevés lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. La pression partielle d'azote augmente peu à peu jusqu'à la pression de vapeur saturante. La quantité de gaz adsorbée par l'échantillon correspond à la somme des différences entre la quantité d'adsorbat injecté initialement et la quantité d'adsorbat restant en phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique. L'ensemble des points d'équilibres (quantité adsorbée en fonction de la pression partielle d'azote) permet de tracer l'isotherme d'adsorption. Différents modèles peuvent être utilisés pour déterminer le volume microporeux (t-plot, Horwath-Kawazoe [HK] ou Dubinin-Stoeckli) [367]. Après l'adsorption, la désorption d'azote est également étudiée.

f) Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Une source de rayonnement infrarouge (nombre d'ondes allant de 400 à 4000 cm^{-1}) interagit avec l'échantillon. Si l'énergie de l'onde électromagnétique est proche de l'énergie vibrationnelle d'une molécule, celle-ci absorbe le rayonnement, ainsi l'intensité de la lumière transmise ou réfléchie diminue.

Annexe 3.1 : Production des gaz au cours de l'activation

Les chars c.BPU et c.BF/DA ont été activés à la vapeur d'eau à 850 °C durant 80 minutes. Le gaz en entrée était composé d'un mélange N₂/H₂O à 15 %vol d'H₂O. Les gaz produits au cours de ces deux activations diffèrent (voir paragraphe 3.2.2.b, p.145). L'évolution de la concentration des gaz en sortie du réacteur d'activation en fonction de la température est présentée sur la figure ci-dessous. Ces évolutions confirment les compositions moyennes des gaz produits au cours de l'activation, présentées dans le Tableau 3.6 (p.147).

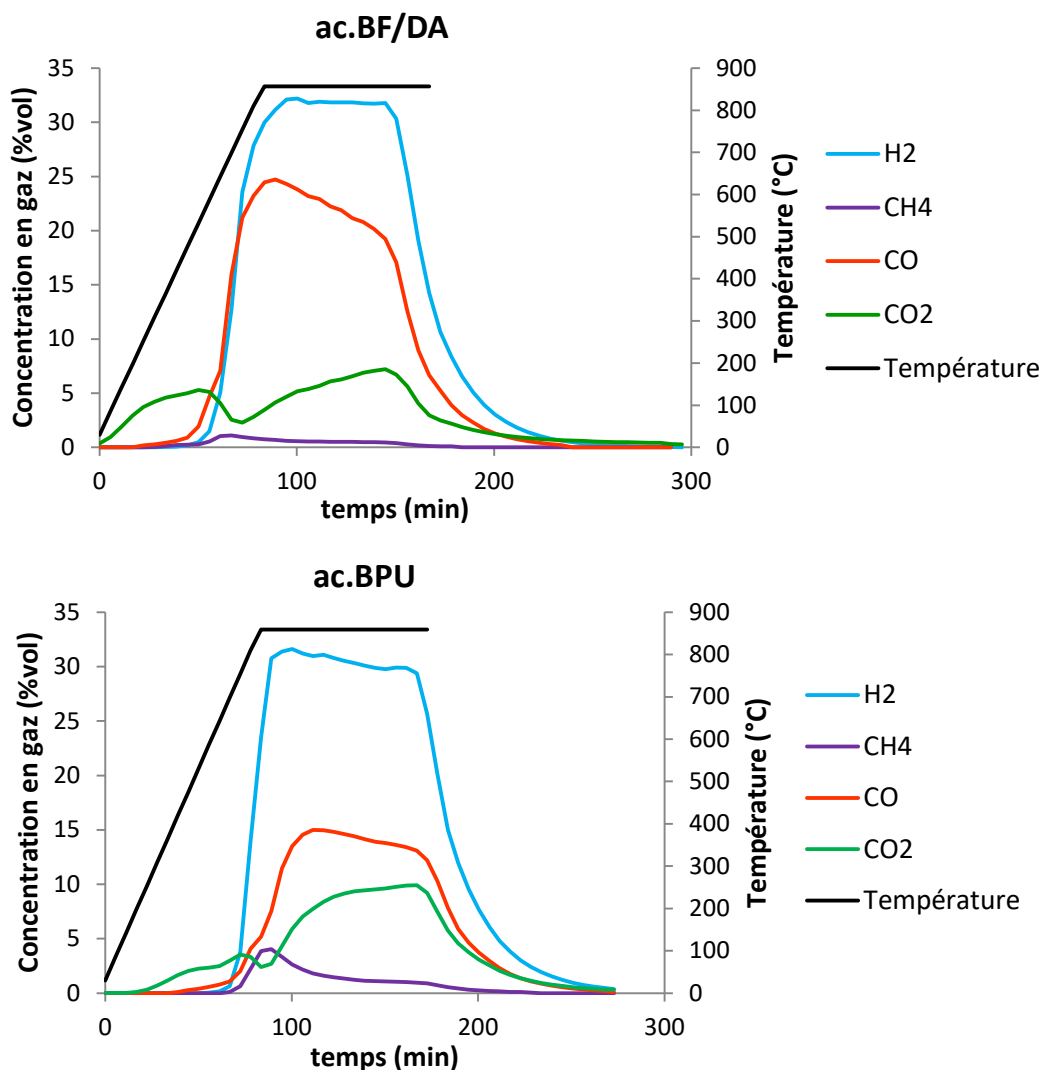


Figure A.8 : Production des gaz lors de l'activation de ac.BF/DA et ac.BPU.

Annexe 3.2 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K

Comme expliqué dans le chapitre 1, la technique volumétrique basée sur l'adsorption-désorption de gaz n'est pas toujours adaptée aux chars de faible surface spécifique. Pour ces matériaux peu poreux, la quantité de gaz adsorbée par l'échantillon est inférieure à la quantité d'azote introduite dans le volume mort. Les incertitudes de mesure sont alors importantes et la validité de l'analyse compromise. Les faibles surfaces spécifiques sont donc difficilement mesurables par cette technique. Pour cette raison, les valeurs de surface spécifique doivent être accompagnées des isothermes d'adsorption et de désorption afin de prouver la validité de l'analyse. C'est pourquoi, les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote obtenues avec les chars ox.c.BPU, c.BF/DA et ox.c.BF/DA sont présentées ci-dessous.

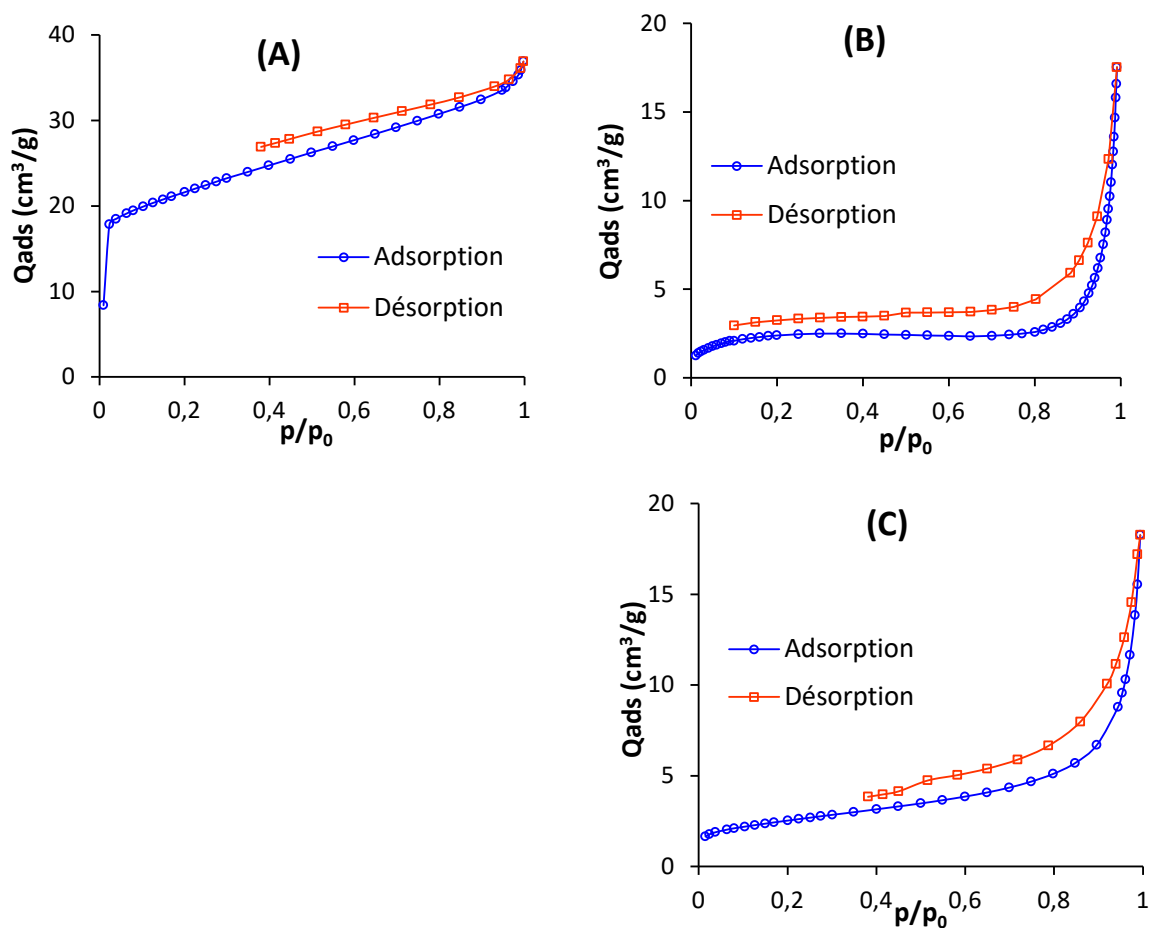


Figure A.9 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77 K de : (A) ox.c.BPU; (B) c.BF/DA ; et (C) ox.c.BF/DA.

Annexe 4.1 Courbes de percées obtenues lors des essais $N_2//H_2S$

Les courbes de percées représentent l'évolution de la concentration d'un polluant en sortie du réacteur d'adsorption. La Figure A.10 présente les courbes de percées obtenues lors des essais d'élimination d' H_2S en matrice azote sur les deux chars activés : ac.BPU et ac.BF/DA. Rappelons que les capacités d'épuration de ces matériaux dans ces conditions sont respectivement de 12,9 et 66,6 mgH_2S/g_{sec} (Figure 4.2, p.195).

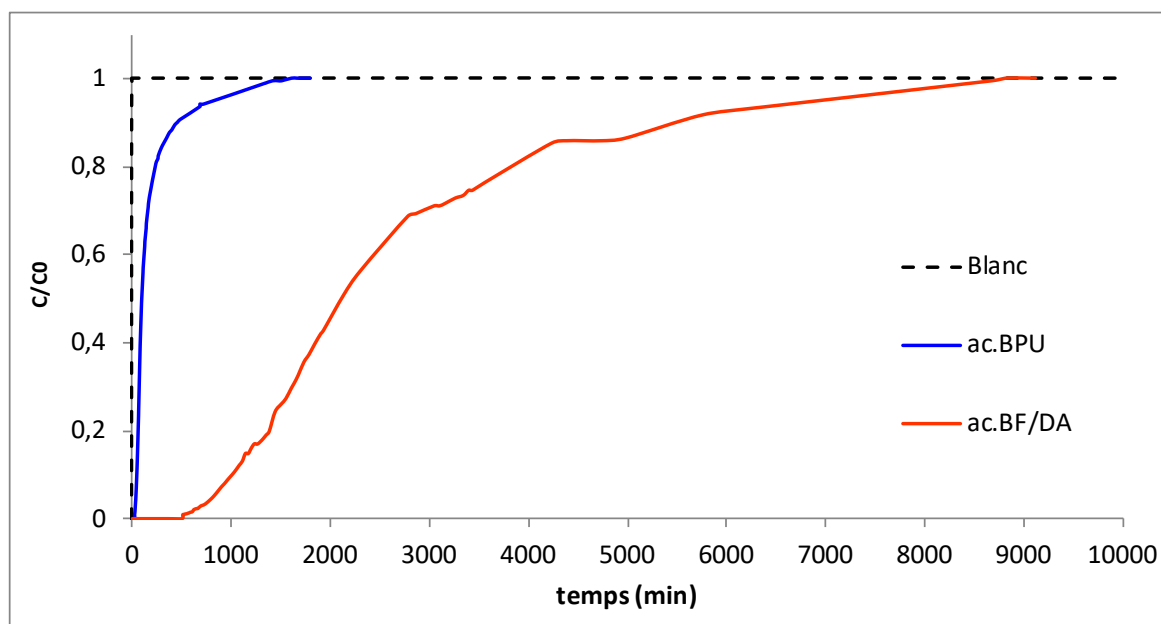


Figure A.10 : Courbes de percées d' H_2S obtenue en matrice azote/ H_2S avec les chars activés ac.BPU et ac.BF/DA (matrice gazeuse : N_2 : 99,98 %, H_2S : 200 ppm ; $T=21-23$ °C, $\tau=1,2$ s).

Afin de pouvoir valoriser le syngas dans la plupart des applications, la concentration en H_2S doit être inférieure à 1 ppm. Seule l'utilisation comme combustible dans les moteurs thermiques admet une concentration supérieure (<70 ppm). Ces courbes de percées montrent que les performances épuratoires du char activé ac.BF/DA sont suffisantes pour éliminer toute trace d' H_2S durant 8,3 heures. Dans ces mêmes conditions, le syngas est suffisamment épuré pour être valorisé dans les moteurs thermiques durant plus de 28 heures.

Annexe 4.2 Coefficients de transfert de matière externe et couches limites diffusionnelles

Le chapitre 1 a montré que l'adsorption est conduite par différents mécanismes de transfert de matière (diffusion externe et interne). Le coefficient de transfert externe est calculé dans cette étude afin d'évaluer l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle pour les différents débits (et temps de passages) utilisé dans le partie 4.5.

Le coefficient de transfert de matière externe pour un système gaz/solide est défini selon l'Eq.(A.16) :

$$k_C = \frac{Sh * D_{H_2S-N_2}}{d_p} \quad \text{Eq.(A.16)}$$

Avec :

- Sh : nombre de Sherwood [-] ;
- $D_{H_2S-N_2}$: coefficient de diffusion moléculaire de l' H_2S dans l'azote [m^2/s] ;
- d_p : diamètre moyen des particules de char [m] ;
- k_C : coefficient de transfert de matière externe [m/s].

L'épaisseur de la couche limite diffusionnelle est déterminée par l'Eq.(A.17) :

$$\delta_C = \frac{D_{H_2S-N_2}}{k_C} \quad \text{Eq.(A.17)}$$

Avec :

- δ_C : épaisseur de la couche limite diffusionnelle [m].

Le nombre de Sherwood (Sh) dépend du nombre de Reynolds (Re) et de Schmidt (Sc). L'expression utilisée pour le calculer dépend de l'écoulement, donc du nombre de Reynolds. Pour $Re < 3$, l'équation de Froesling est utilisée [Eq.(A.18)]. Pour $3 < Re < 10^4$, on utilise la corrélation de Wakao et Funazkri [Eq.(A.19)] [75] :

$$Sh = 2,0 + 0,552 * Re^{1/2} * Sc^{1/3} \quad \text{Eq.(A.18)}$$

$$Sh = 2,0 + 1,1 * Re^{1/2} * Sc^{1/3} \quad \text{Eq.(A.19)}$$

Les nombres de Reynolds et Schmidt sont calculées selon les Eq.(A.20) et Eq.(A.21) :

$$Re = \frac{\rho_{N_2} * u_0 * d_p}{\mu_{N_2}} \quad \text{Eq.(A.20)}$$

$$Sc = \frac{\mu_{N_2}}{\rho_{N_2} * D_{H_2S-N_2}} \quad \text{Eq.(A.21)}$$

Avec :

- ρ_{N_2} : masse volumique de l'azote [kg/m^3] ;

- u_0 : vitesse du gaz en fût vide [m/s] ;
- μ_{N_2} : viscosité dynamique de l'azote [Pa.s]

Le coefficient de diffusion moléculaire de l'H₂S dans l'azote est évalué par la corrélation de *Fuller et al.* (Eq.(A.22)) :

$$D_{H_2S-N_2} = \frac{10^{-5} * T^{1,75} * \sqrt{\frac{1}{M_{N_2}} + \frac{1}{M_{H_2S}}}}{P * (V_{N_2}^{1/3} + V_{H_2S}^{1/3})^2} = 1,7.10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \quad \text{Eq.(A.22)}$$

Avec :

- $T = 298 \text{ K}$: température ;
- $P = 1 \text{ atm}$: pression ;
- M_{N_2} : masse molaire de l'azote [g/mol] ;
- M_{H_2S} : masse molaire de l'azote [g/mol] ;
- V_{N_2} : volume atomique de diffusion de l'azote [cm³/mol] ;
- V_{H_2S} : volume atomique de diffusion de l'H₂S [cm³/mol] ;

La vitesse du gaz en fût vide u_0 est calculée selon l'Eq.(A.23) :

$$u_0 = \frac{Q_v}{\text{section}} \quad \text{Eq.(A.23)}$$

Avec :

- Q_v : débit volumique de gaz [m³/s] ;
- **section** : section de la colonne d'adsorption [m²].

Les valeurs des différentes constantes sont données dans le Tableau A.2.

Tableau A.2 : Valeurs des constantes utilisées.

Grandeurs	Valeurs	Unités
d_p	1,55.10 ⁻³	m
ρ_{N_2}	1,1848	kg/m ³
μ_{N_2}	1,83.10 ⁻⁵	Pa.s
M_{N_2}	28,0	g/mol
M_{H_2S}	34,1	g/mol
V_{N_2}	18,5	cm ³ /mol
V_{H_2S}	27,5	cm ³ /mol
section	1,54.10 ⁻⁴	m ²
Sc	0,909	-
$D_{H_2S-N_2}$	1,7.10 ⁻⁵	m ² /s

Annexe 5.1 Craquage thermique de l'éthylbenzène

Avant d'étudier l'efficacité épuratoire des chars, l'influence de la température et de la composition de la matrice gazeuse sur les réactions de craquage thermique (ou homogène) sans catalyseur a été examinée.

a) Matrice gazeuse de type syngas

Une matrice gazeuse de type syngas composée d'H₂ (30 %vol), CO (40 %vol), CO₂ (15 %vol) et N₂ (15 %vol) déterminée à partir de la littérature (Tableau 1.5, chapitre 1) a été utilisée. La concentration en éthylbenzène (**EB**) est fixée à 40 g/m³ et le débit total est ajusté en fonction de la température de réaction de manière à conserver une vitesse du gaz au sein de la partie chauffée du réacteur d'environ 10 cm/s. La Figure A.11 présente le taux de conversion de l'EB ainsi que les sélectivités molaires obtenues en fonction de la température de craquage une fois le régime permanent établi.

Comme attendu, le taux de conversion de l'EB augmente avec la hausse de la température de réaction. En effet, celui-ci passe de 38,8 % à 97,3 % entre 505 et 745 °C. Le but de la campagne expérimentale est d'évaluer l'efficacité épuratoire des chars pour l'élimination de l'éthylbenzène à une température basse (<500 °C) et à une température plus élevée (650 < T < 750 °C), tout en conservant une concentration en EB (en sortie du réacteur) supérieure à 50 % de la teneur en entrée. Sur la base de ces considérations, seules les températures inférieures à environ 650 °C peuvent être employées pour les tests catalytiques car les taux de conversions excèdent 50 % pour des températures supérieures.

A 400 °C, le taux de conversion de l'EB est quasiment nul et les produits de craquage n'ont pas pu être quantifiés précisément. Les sélectivités en produits de craquage varient fortement entre 505 et 665 °C puis demeurent stables jusqu'à 715 °C. Entre 665 et 745 °C, les principaux produits formés sont : l'hydrogène (H₂), le styrène (C₈H₈), le toluène (C₇H₈), le benzène (C₆H₆), l'éthylène (C₂H₄) et l'éthane (C₂H₆). Lorsque la température augmente, la sélectivité en toluène diminue au profit du benzène et de l'éthylène. L'intensification des réactions de déméthylation de l'éthylbenzène et du toluène ainsi que le craquage thermique plus important peuvent expliquer cette évolution (voir section 5.1.3).

Le méthane est formé par réactions de craquage thermique à 745 °C et 505 °C, mais n'est pas présent dans la composition des gaz produits entre ces deux températures (Figure A.11). Cette absence de méthane à des températures comprises entre 665 et 715 °C peut s'expliquer par sa consommation *via* les réactions de craquage [Eq.(A.24)] ou de reformage à sec [Eq.(A.25)]. En effet, ces réactions ne sont initiées qu'à partir de 557 °C et 640 °C, respectivement [356,368], ce qui explique que le méthane

soit toujours présent dans les produits de craquage à 505 °C. A 745 °C, la consommation du méthane par ces réactions peut être moins importante que sa production par craquage de l'EB, ce qui pourrait expliquer sa présence dans les produits de craquage.



Le principal produit formé à 505 °C est le CO₂ alors que celui-ci est absent de la composition des produits à plus hautes températures (Figure A.11). Cela s'explique par le fait qu'à températures élevées, le CO₂ produit par craquage thermique peut être consommé par réaction de reformage à sec des goudrons (et/ou du méthane) [Eqs.(1.31),(A.23)], ainsi que par réaction de gazéification du char. Toutefois, ces réactions ne sont pas assez importantes pour que le CO produit soit détecté dans les produits de craquage. Les sélectivités les plus importantes en toluène et les plus faibles en hydrogène et en styrène sont également obtenues à 505 °C. Il est important de rappeler que le coke produit au cours des réactions de craquage des hydrocarbures ne peut pas être quantifié dans le dispositif expérimental utilisé.

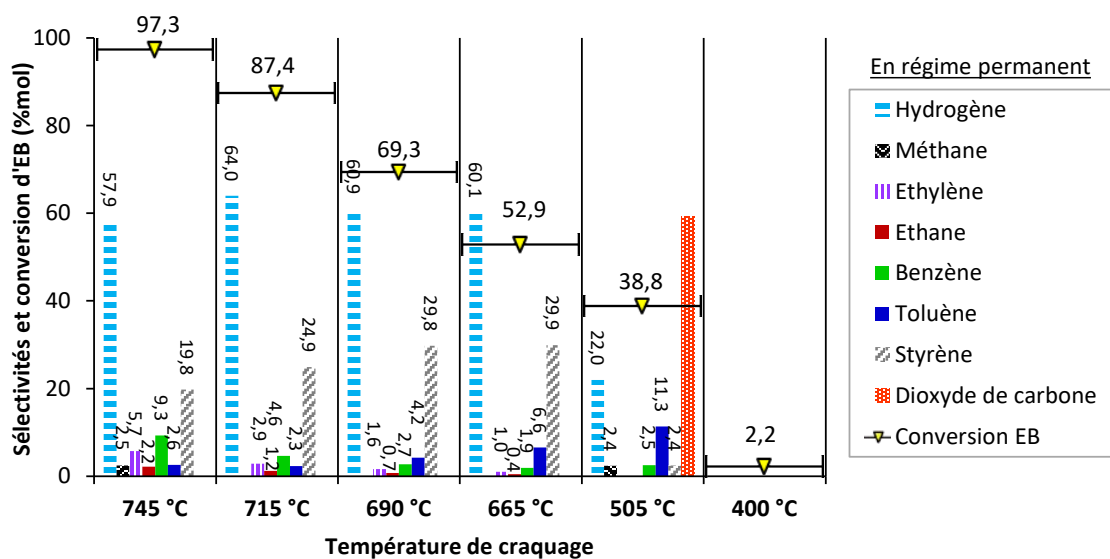


Figure A.11 : Taux de conversion de l'éthylbenzène et sélectivités molaires obtenus en régime permanent en fonction de la température de craquage thermique en matrice syngas (H₂ : 30 %, CO : 40 %, CO₂ : 15 %, N₂ : 15 %, EB : 40 g/Nm³).

Afin de respecter les critères exprimés pour les conditions opératoires des tests de craquage catalytique, les conditions précédentes (matrice syngas) à une température de 400 °C ont été retenues pour les tests à basse température. En revanche, la composition de la matrice gazeuse a été modifiée afin de réduire sa réactivité pour le craquage de l'EB à température plus élevée.

b) Influence de la composition de la matrice gazeuse

Les essais précédents montrent qu'une température de 650 °C permet d'atteindre environ 50 % de conversion de l'éthylbenzène en présence de syngas et semble proche des conditions recherchées pour réaliser les essais de craquage à plus haute température. Cette température de 650 °C est donc utilisée pour étudier l'influence de la composition de la matrice gazeuse sur les réactions de craquage de l'EB. Les différentes matrices gazeuses utilisées sont listées dans le Tableau A.3, la concentration en EB étant maintenue fixée à 40 g/m³.

Tableau A.3 : Composition des différentes matrices gazeuses utilisées pour le craquage thermique de l'éthylbenzène à 650 °C.

Matrices gazeuses	N ₂ (%vol)	CO (%vol)	CO ₂ (%vol)	H ₂ (%vol)
N ₂ /CO	60	40	0	0
N ₂ /CO/H ₂	30	40	0	30
N ₂ /CO/CO ₂	45	40	15	0
N ₂	100	0	0	0

Les résultats présentés sur la Figure A.12 indiquent que l'hydrogène joue un rôle prépondérant dans le craquage thermique de l'éthylbenzène. En sa présence, le taux de conversion atteint 96 % contre seulement 37 % en matrice N₂/CO. De plus, la présence d'H₂ favorise la formation de CO₂ et de toluène. Il est intéressant de noter que la présence de CO₂ dans la matrice gazeuse réduit drastiquement la réactivité de l'hydrogène. En effet, la Figure A.11 a montré que le taux de conversion de l'EB à 665 °C dans une matrice syngas est nettement inférieur à celui obtenu dans une matrice similaire appauvrie en CO₂ (53 contre 96 %, respectivement). La présence de CO₂ peut entraîner une consommation de l'H₂ par la réaction *Reverse-Water-Gas-Shift* formant H₂O et CO. A l'inverse de l'H₂, la présence de CO et de CO₂ dans l'azote réduit légèrement le taux de conversion de l'éthylbenzène. Sur la base de ces résultats, l'activité catalytique des chars sera étudiée à 650 °C dans une matrice gazeuse N₂/CO. Ces conditions offrent une concentration en éthylbenzène importante en sortie (≈ 26 g/m³) ainsi que de nombreux produits de craquage (H₂, CO₂, C₈H₈, C₇H₈, C₂H₄).

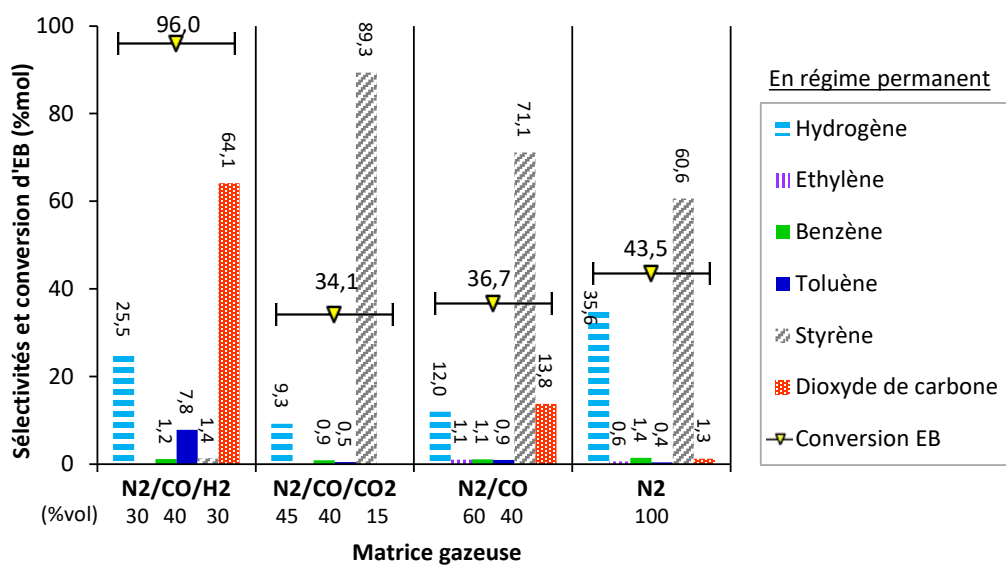


Figure A.12 : Taux de conversion de l'éthylbenzène et sélectivités molaires obtenus en régime permanent en fonction de la composition de la matrice gazeuse à $T=650\text{ °C}$ (EB : 40 g/Nm^3).

Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la purification de syngas : lien entre propriétés physico-chimiques, procédé de fonctionnalisation et efficacité du traitement

La pyrogazéification est un procédé de conversion thermochimique prometteur pour la valorisation énergétique des biomasses et des déchets. Ce procédé conduit à la production d'un vecteur énergétique gazeux appelé « syngas » composé principalement de CO et d'H₂ mais contenant également de nombreux polluants issus des déchets entrants et/ou générés au cours de la conversion. En fonction de sa pureté, le syngas peut être valorisé dans de nombreuses applications. Cependant, la formation simultanée de résidus solides (chars) sans voie de valorisation, ainsi que le coût élevé de l'étape de purification du syngas freinent le développement industriel de cette filière. Cette thèse s'intéresse à ces deux problématiques en étudiant la valorisation des chars de pyrolyse, avec ou sans adjonction de fonctions chimiques, comme adsorbants et catalyseurs pour la purification du syngas.

Dans cette étude, les chars ont été produits par pyrolyse de déchets générés sur des navires de croisière et générés en quantités importantes par les sociétés modernes : Bois de Palettes Usagées, Boues de Coagulation-Floculation et Déchets Alimentaires. Une séquence de caractérisations multi-échelle a été mise en place afin de relier les caractéristiques physico-chimiques des chars aux conditions de production ainsi qu'à la nature des déchets entrantes. Les chars résultants du mélange BF/DA montrent une composition chimique riche en espèces minérales tandis que les chars produits à partir de BPU sont des matériaux très majoritairement composés de carbone. L'activation à la vapeur ne modifie pas significativement la composition des chars, mais permet de développer efficacement leur porosité. L'étude s'est ensuite intéressée aux relations existant entre les propriétés physico-chimiques des chars et leur efficacité épuratoire. La capacité d'épuration d'H₂S des matériaux s'est trouvée significativement améliorée par des surfaces spécifiques élevées, de hautes teneurs en espèces minérales et un pH de surface basique. Les propriétés les plus influentes pour l'activité catalytique des chars pour le craquage des goudrons (l'éthylbenzène et le benzène sont pris comme références) en gaz légers sont : la présence d'espèces minérales, la porosité et la présence de structures carbonées désordonnées dans la matrice du char.

Mots Clés : Valorisation de biomasse ; Pyrogazéification ; Purification du syngas ; Caractérisation des chars ; Fonctionnalisation ; Propriétés physico-chimiques

Valorization of chars from biomass pyrogasification for syngas purification: relationship between physico-chemical properties, functionalization process and purification efficiency

The pyrogasification is a thermochemical process that consists in converting biomass and/or waste into a gaseous energy carrier named syngas. This syngas is mainly composed of H₂ and CO but also contains many pollutants (such as tars, H₂S, HCl, particles...) that must be removed before further utilization of the syngas (electricity and heat production, synthesis of biofuel or chemicals...). The production of solid residues (chars) and the cost of the syngas purification process jeopardize the industrial development of this process. This thesis aims at studying the *in-situ* valorisation of the pyrolysis chars, functionalized or not, as sorbent or catalyst for the syngas cleaning.

In this study, pyrolysis chars have been produced by the pyrolysis of wastes generated on cruise-ships: Used Wood Pallets (UWP), Coagulation-Flocculation Sludge (CFS) and Food Waste (FW). A set of multi-scale characterizations has been performed in order to identify relationships between the physico-chemical properties of the chars, the production conditions and the nature of the initial biomass. Chars from the mixture of FW/CFS have high mineral contents while chars from UWP are mainly carbonaceous materials. The steam activation only slightly modifies the chemical composition of the chars but significantly increases their porosity. Then, the study focused on the relationships between the physico-chemical properties of the chars and their purification efficiency. The H₂S sorption capacity was strongly improved by high surface areas, large mineral contents and alkaline pH surfaces. The most important properties for the catalytic activity of the chars for tar cracking reactions were: high mineral contents, large surface areas and the presence of disorganized carbon structures in the char.

Keywords: Biomass valorization; Pyrogasification; Syngas purification; Char characterization; Functionalization; Physico-chemical properties.