



INSTITUT
Mines-Télécom

Projet CHARPURGAS

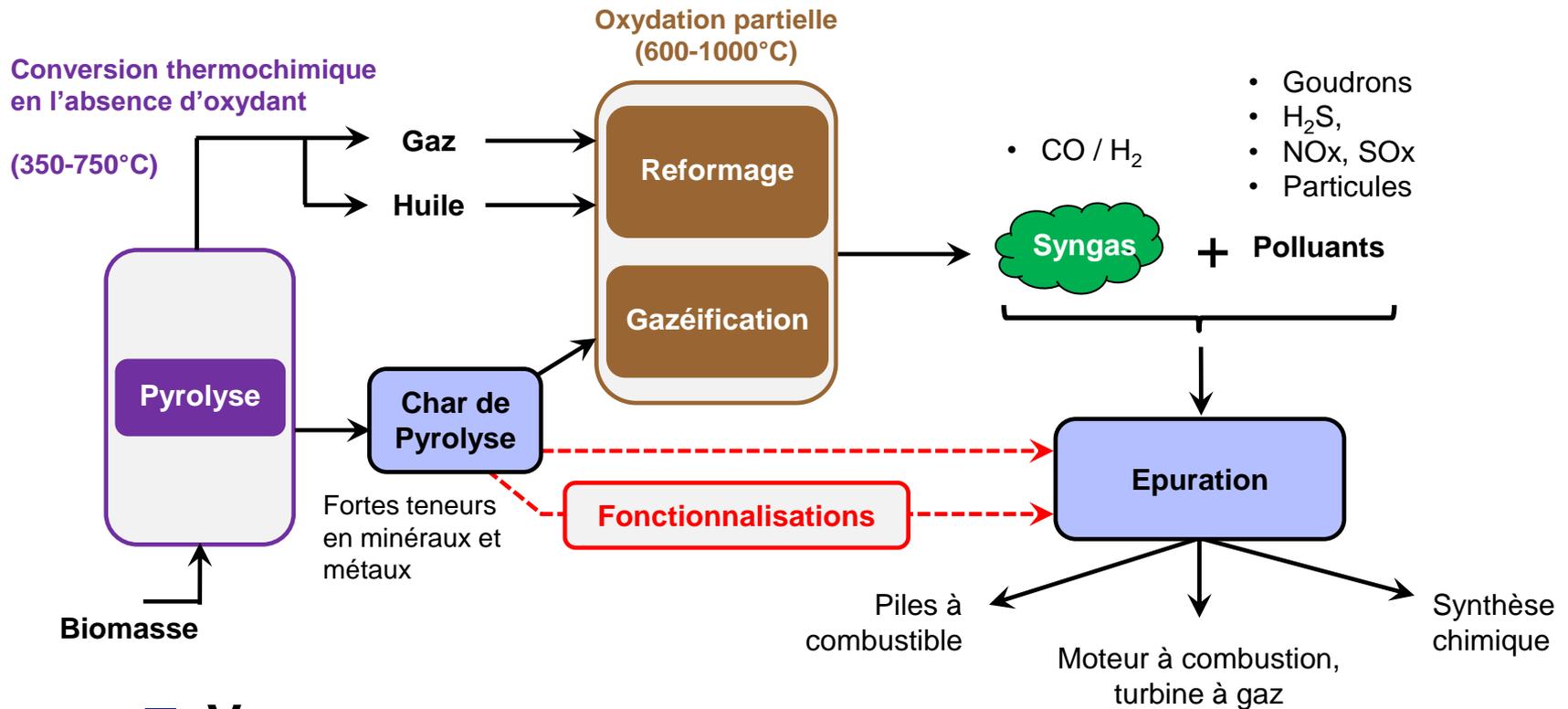


Valorisation des chars de pyrolyse pour
la purification de Syngas.

Caractérisation multi-échelle et relations
structure / propriétés.



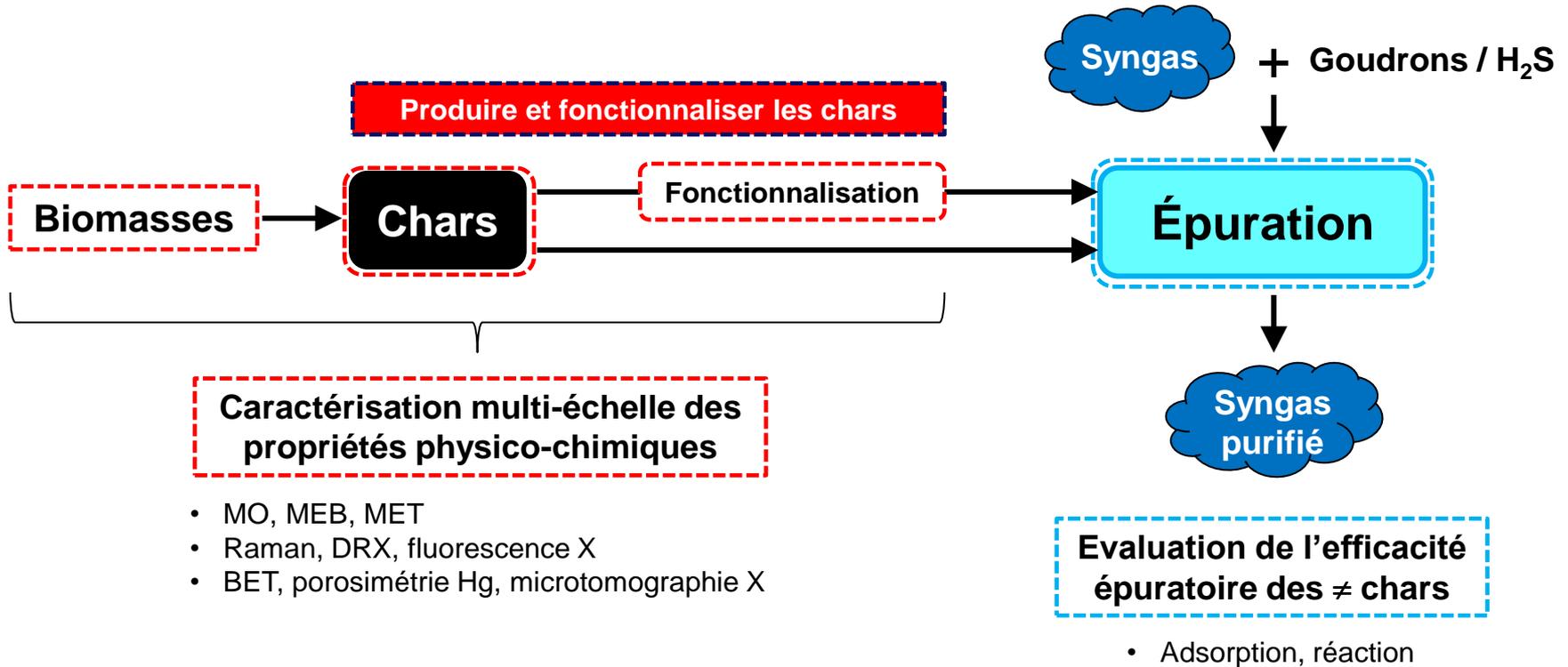
Contexte de l'étude



■ Verrous

- Valorisation des chars
- Procédé d'épuration du Syngas

Objectif du projet CHARPURGAS



■ Relations entre :

- Propriétés physico-chimiques et thermiques
- Efficacité du traitement d'épuration (goudrons, H₂S)

Les chars pour l'épuration du Syngas

Propriétés		Craquage des goudrons	Adsorption de H ₂ S
Matrice carbonée	Ordonnée	 Non réactive	?
	Désordonnée	 Réactive	?
Groupements oxygénés	Acide	+	-
	Basique	+	+
Espèces minérales Ca, K, Mg, Na, Zn, Fe, Co, Cu (Spéciation et distribution)		+ Craquage, polymérisation, gazéification - Frittage, inhibition, gazéification	+
Structure poreuse - nanopores (< 2 nm) - mésopores (2-50 nm) - micropores (> 50 nm)		+	+

Production de chars de natures différentes

- Bois de Palettes Usagées (BPU)
- Déchets Alimentaires (DA)
- Boues de floculation (BF)

- c.BPU400 (400°C / 30 min)
- c.BPU700 (700°C / 30 min)
- c.BF/DA [50/50] (700°C / 30 min)
- c.BPU/BF/DA [50/25/25] (700°C / 30 min)



■ Activation

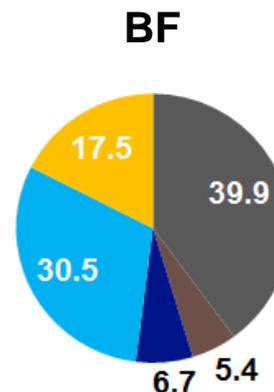
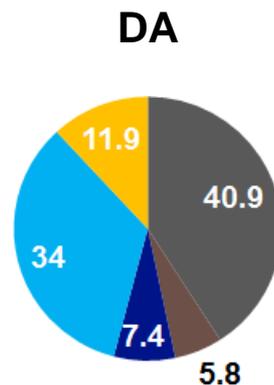
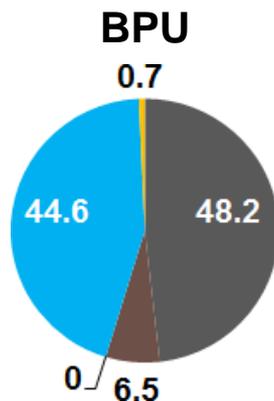
- | | | |
|--|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • c.BF/DA • c.BPU/BF/DA | $\xrightarrow[850^{\circ}\text{C} / 80 \text{ min}]{\text{N}_2 / \text{H}_2\text{O} (15\% \text{ en volume})}$ | <ul style="list-style-type: none"> • a.c.BF/DA • a.c.BPU/BF/DA |
|--|--|--|

■ Oxygénation

- | | | |
|--|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • c.BPU700 • c.BF/DA • c.BPU/BF/DA | $\xrightarrow[280^{\circ}\text{C} / 2\text{h}]{\text{N}_2 / \text{O}_2 (6\% \text{ en mole})}$ | <ul style="list-style-type: none"> • ox.BPU700 • ox.BF/DA • ox.BPU/BF/DA |
|--|--|---|

Analyses élémentaires (biomasses)

- C
- H
- N
- O
- Cendres



- riche en C et O
- BPU pauvre en cendre

Minéraux (% en masse)	BPU	DA	BF
CaO	41	47	18
P ₂ O ₅	4.8	16	27
K ₂ O	19	13	4.5
Cl	nd	16	0.6
Fe ₂ O ₃	4.0	0.3	0.9
Al ₂ O ₃	3.4	nd	42
SiO ₂	5.5	0.6	3.5
MgO	8.5	2.8	nd
SO ₃	8.4	3.6	2.7

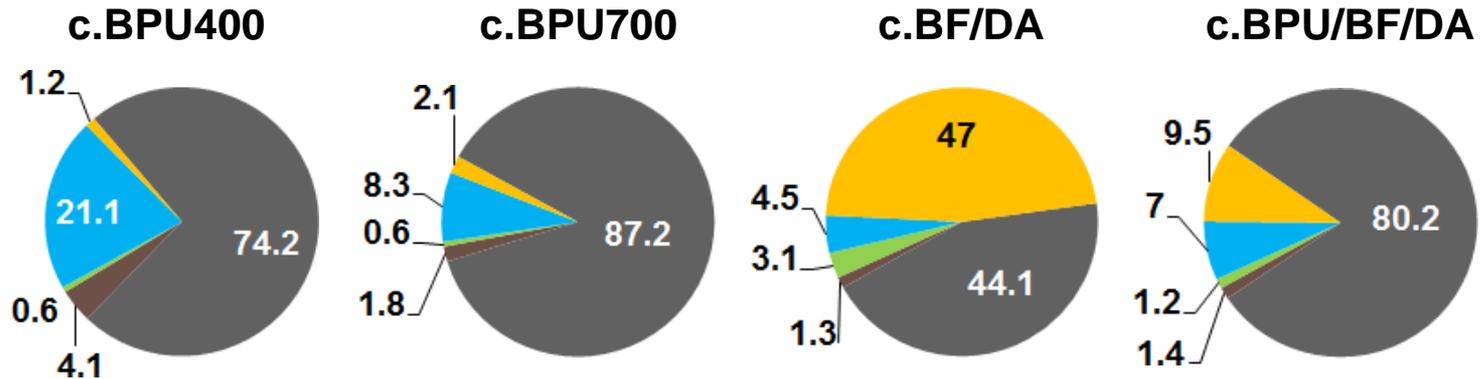
**BPU, DA et BF :
Ca + P + K > 50%**

DA : Cl = 16%

BF : Al = 42%

Analyses élémentaires (chars de pyrolyse)

- C
- H
- N
- O
- Cendres



■ Augmentation de la température de pyrolyse

- ↗ de la teneur en C et du taux de cendres
- ↘ des teneurs en O et H

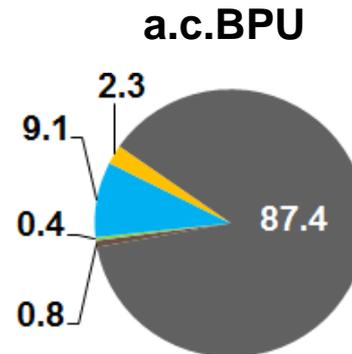
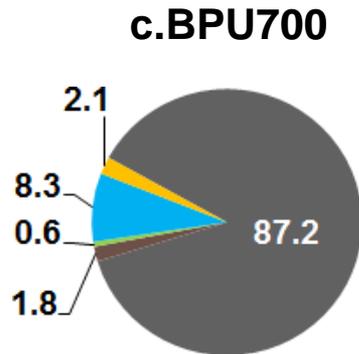
Minéraux (% en masse)	c.BPU400	c.BPU700	c.BF/DA	c.BPU/BF/DA
CaO	40	43	39	32
P ₂ O ₅	4.6	4.7	26	22
K ₂ O	13	11	6.4	7.2

Ca + P + K > 57%

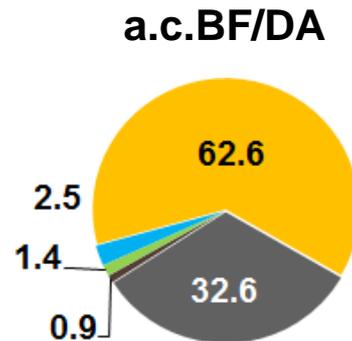
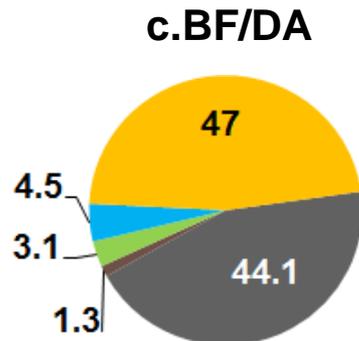
- Effet stabilisant de Ca et P

Analyses élémentaires (chars activés)

- C
- H
- N
- O
- Cendres



- c.BPU : aucune modification



- c.BF/DA :
 - ↗ taux de cendres
 - ↘ teneur en C

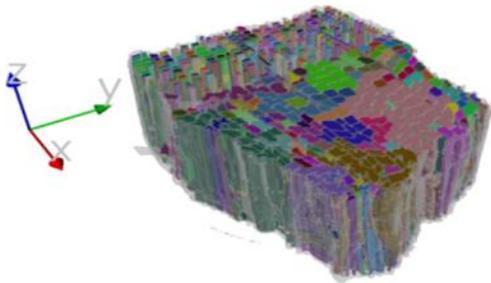
Porosité

		c.BPU400	c.BPU700	c.BF/DA	a.c.BPU	a.c.BF/DA
BET	Surface spécifique (m ² / g)	/	2 - 102	10	595	228
	Vol. nanoporeux (cm ³ / g)	/	/	0.0001	0.2132	0.0564
	Vol. mésoporeux (cm ³ / g)	/	/	0.0094	0,0141	0.03778
Hg	Vol. microporeux (cm ³ / g)	1.748	1.736	0.306	2.342	0.628
	Densité apparente (g / mL)	1.02	1.24	1.60	1.11	1.76

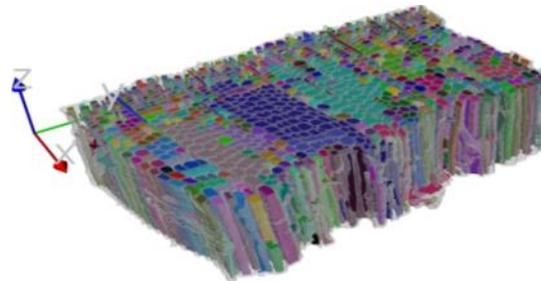
- c.BPU
 - pyrolyse : ↗ densité du matériau
 - activation : ↗ S_{BET} , n- et μ -porosité

- c.BF/DA
 - activation : ↗ S_{BET} , m-porosité

c.BPU400



c.BPU700



- Réseaux de canaux
 - Interconnectivité élevée



Diffusion ↗

Bilan partiel

c.BPU400	c.BPU700	a.c.BPU
Matériaux carbonés (C > 75%)		
Taux de cendres faible (< 2.5%)		



Matrice carbonée

- **Structure carbonée**
 - Raman, DRX
- **Nanostructure**
 - MET

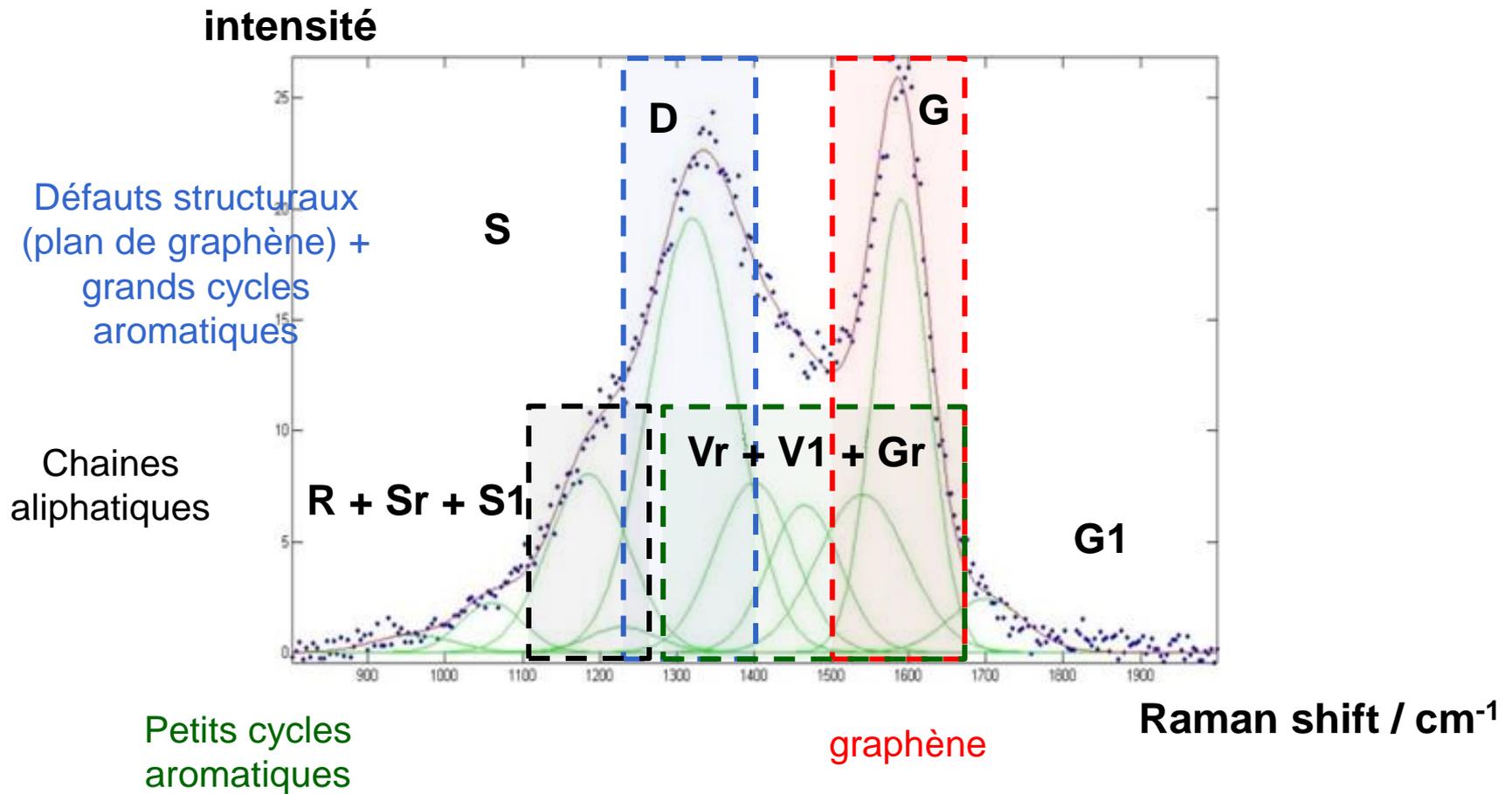
c.BF/DA	a.c.BF/DA
Riches en minéraux (cendres > 47%)	
Teneur en carbone faible (< 44%)	



Espèces minérales

- **Distribution**
 - MEB, MET, Raman
- **Spéciation**
 - DRX, Raman

Spectroscopie Raman



Spectroscopie Raman

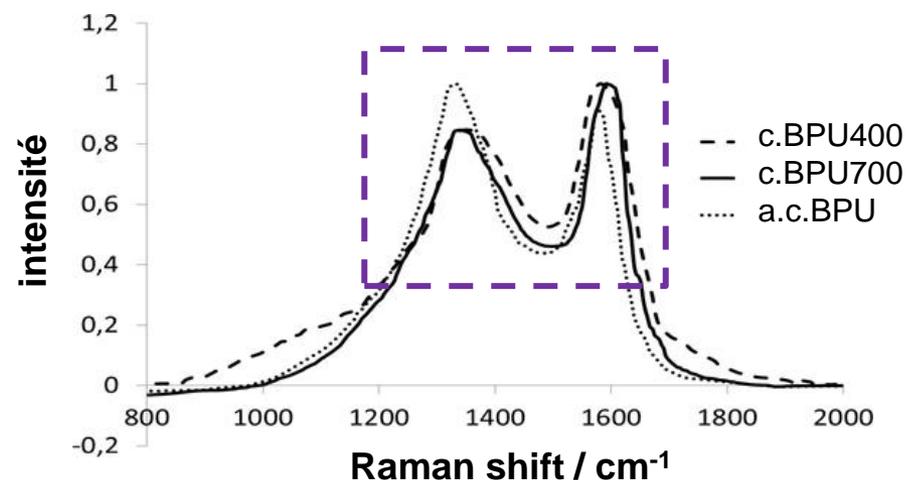
	c.BPU400	c.BPU700
Feuillets de graphène	0.213	0.266
Défauts structuraux (plan de graphène) + cycles aromatiques (≥ 6 cycles)	0.201	0.257
Structures type graphène	0.414	0.523
Petits cycles aromatiques (3-5 cycles) + carbone amorphe	0.342	0.317
Chaines aliphatiques	0.112	0.099
Grands cycles aromatiques + défauts structuraux (feuillets type graphène / petits cycles aromatiques)	0.588	0.810

- Température de pyrolyse ↗
 - Chaines aliphatiques ↘
 - Carbone amorphe ↘
 - Graphène ↗
 - Défauts feuillets + cycles aromatiques ↗
- Formation de structures type graphène
 - Formation de systèmes à grands cycles aromatiques
 - Consommation du C amorphe et des composés volatiles

Spectroscopie Raman

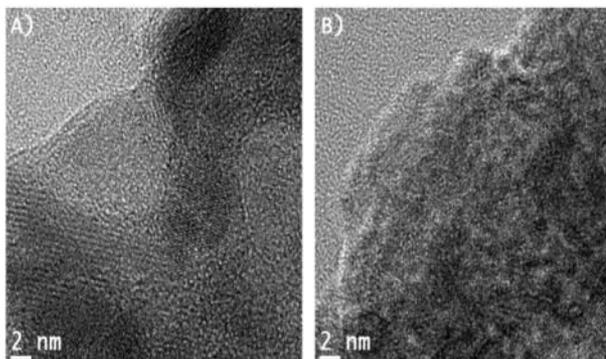
	c.BPU700	a.c.BPU
Feuillets de graphène	0.266	0.244
Défauts structuraux (plan de graphène) + cycles aromatiques (≥ 6 cycles)	0.257	0.363
Structures type graphène	0.523	0.607
Petits cycles aromatiques (3-5 cycles) + carbone amorphe	0.317	0.233
Chaines aliphatiques	0.099	0.100
Grands cycles aromatiques + défauts structuraux (feuillets type graphène / petits cycles aromatiques)	0.810	1.560

- Durant l'activation
 - D > G : désordre ↗
(défauts de structure type graphène : lacunes, insertion, structures turbo ou courbées)
 - Structures type graphène ↗
(ordre de la structure carbonée ↗)



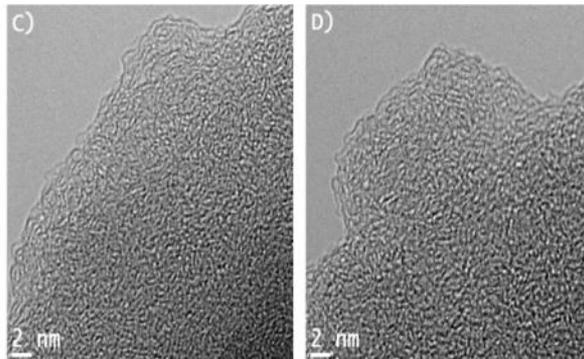
Microscopie Electronique à Transmission

c.BPU400



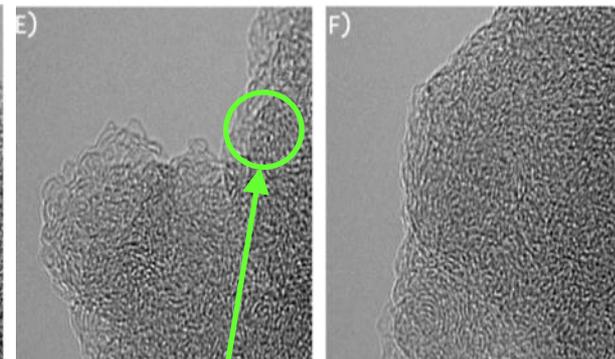
- Pas de feuillet de graphène
- Nanoparticules cristallisées

c.BPU700



- Feuilletts de graphène
- Structure turbo désordonnées
- Empilement graphène (2-4 couches)

a.c.BPU



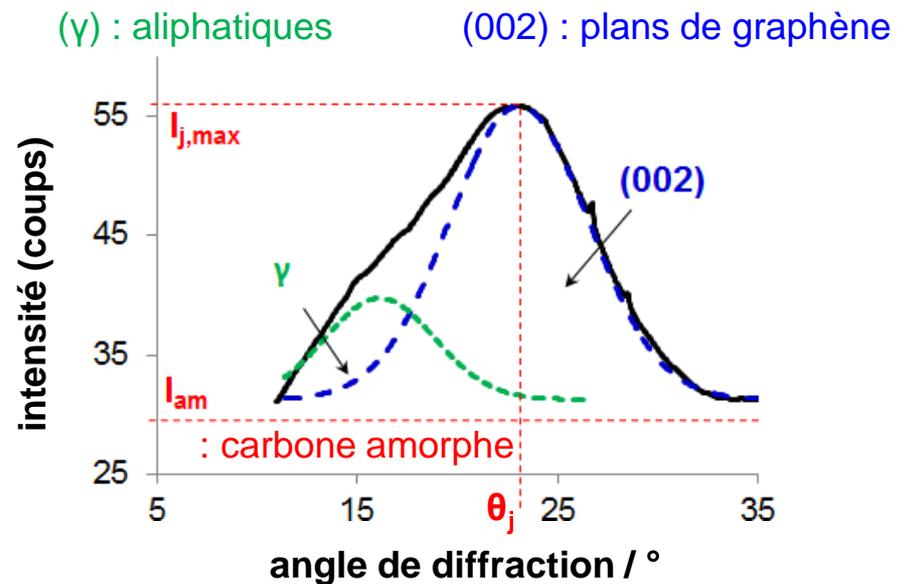
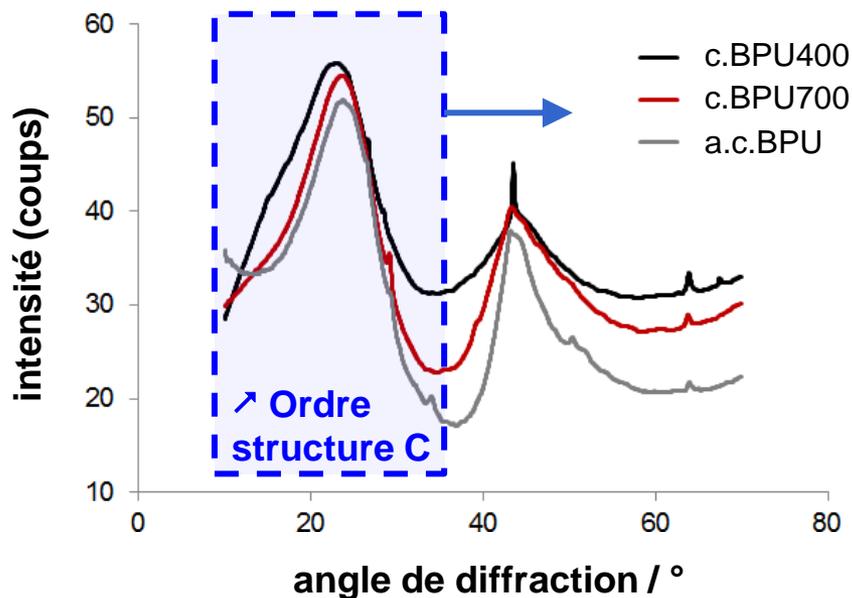
- Feuilletts de graphène
- Structure turbo plus régulières
- Empilement graphène (3-4 couches)
- Nanocristallites graphitiques

- **Température de pyrolyse ↗**
 - Graphitisation partielle de la matrice carbonée
 - Disparition des nanoparticules cristallisées
- **Activation**
 - ↗ ordre de la structure carbonée



Augmentation de la Bande D en Raman

Diffraction des Rayons X



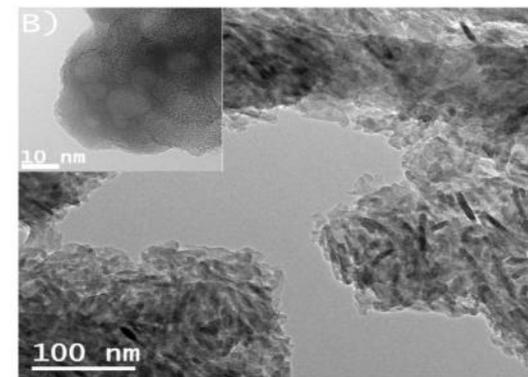
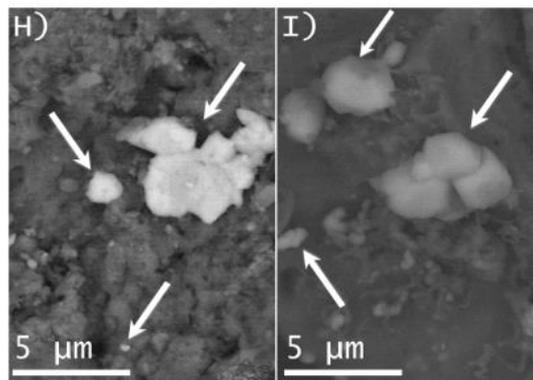
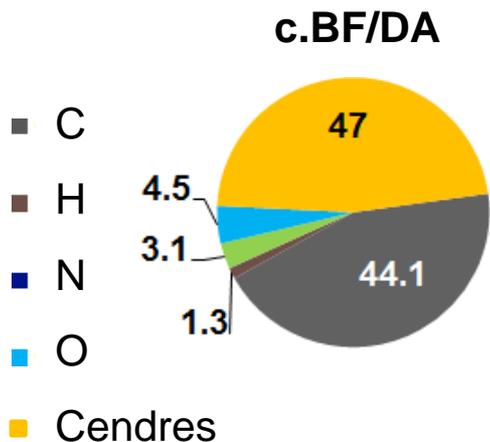
Éléments	Description	c.BPU400	c.BPU700	a.c.BPU
d_{002} / nm	Distance inter-couches	0.385	0.379	0.375
f_α / %	Facteur d'aromaticité	79	88	88
I_{am} / cps	Fond continue	28554	22750	17106

➔ **Confirmation des résultats Raman et MET**

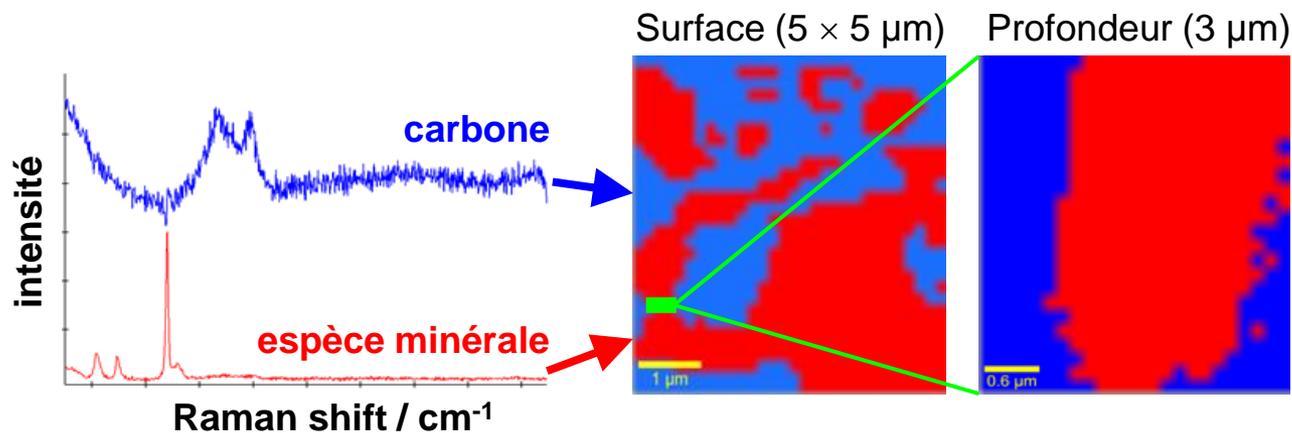
Char (espèces minérales)

— Distribution

- MEB, MET, Raman



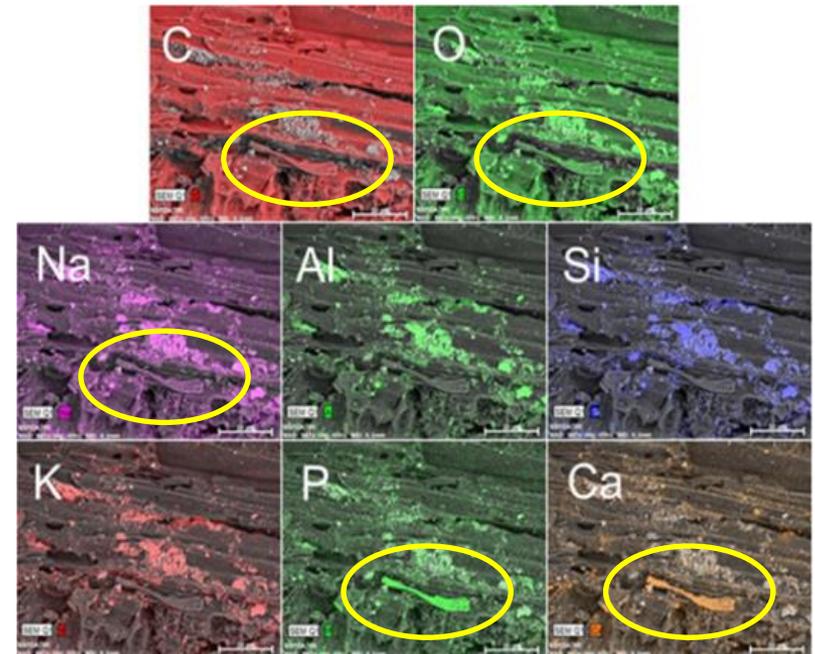
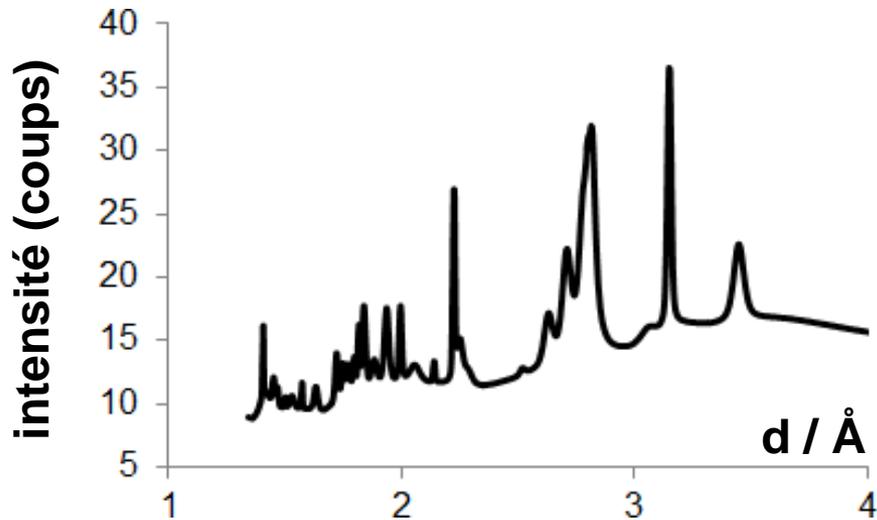
% en masse	c.BF/DA
CaO	39
P ₂ O ₅	26
K ₂ O	6.4
Cl	7.5
Fe ₂ O ₃	1.6
Al ₂ O ₃	14
SiO ₂	2.0
MgO	Nd
SO ₃	2.7



Char (espèces minérales)

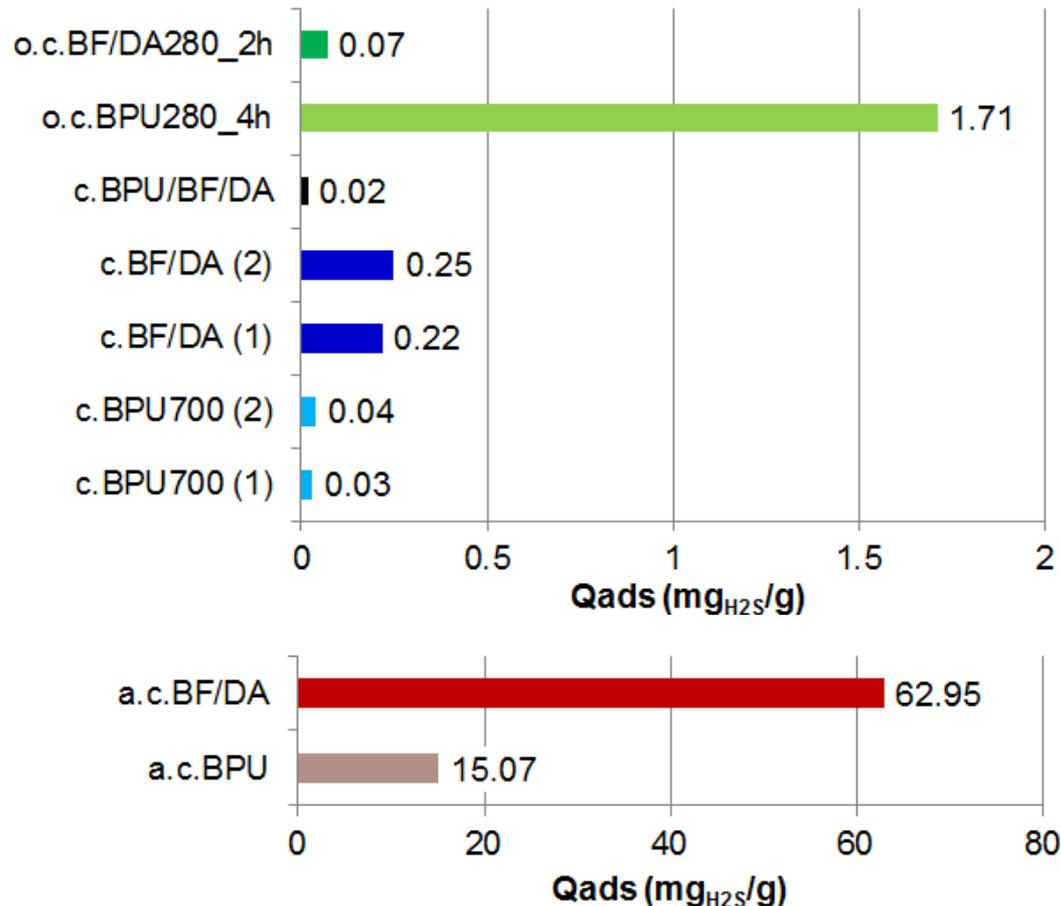
— Spéciation

- DRX + MEB-EDX



Tests d'adsorption – N₂/H₂S – T ambiante

Capacité d'adsorption (mg_{H₂S}/g)



— L'oxygénation ↗ la capacité d'adsorption de c.BPU (**× 50**) et ↘ celle de c.BF/DA (**÷ 13**)

— La capacité d'adsorption de c.BF/DA = **7×** c.BPU

— L'activation ↗↗↗ la capacité d'adsorption :

a.c.BPU = **437×** c.BPU

a.c.BF/DA = **270×** c.BF/DA

➔ **Structure carbonée**

➔ **Porosité**

Merci de votre attention !

