



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2001/01/25

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/09/02

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2010/09/28

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2002/06/27

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2001/000243

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2001/055054

(30) Priorité/Priority: 2000/01/27 (FR00/01056)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C04B 35/536* (2006.01),  
*B01J 20/20* (2006.01), *B01J 20/30* (2006.01),  
*C04B 38/06* (2006.01), *B01J 20/28* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:  
PY, XAVIER, FR;  
DAGUERRE, EMMANUEL, FR;  
GOETZ, VINCENT, FR;  
SPINNER, BERNARD, FR

(73) Propriétaire/Owner:  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE, FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : MATERIAU COMPOSITE COMPRENANT DU CHARBON ACTIF ET DU GRAPHITE EXPANSE

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL COMPRISING ACTIVATED CARBON AND EXPANDED GRAPHITE

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention a pour objet un matériau composite comprenant du charbon actif et du graphite expansé. Le matériau est un bloc au sein duquel le charbon actif est réparti de manière homogène et uniforme sous forme de particules microporeuses, la texture des particules est caractérisée par un volume microporeux  $V_0$  compris entre 0,1 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> et 1,5 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> et une dimension moyenne des micropores  $L_0$  comprise entre 2 Å et 30 Å, les particules de charbon actif ont sensiblement la même texture quelle que soit leur localisation dans le matériau composite, les conductivités thermiques du matériau sont comprises entre 1 et 100 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Ledit matériau est obtenu par traitement thermique d'un mélange de graphite expansé et d'un précurseur de charbon actif en présence d'un agent activant à une température et pendant une durée suffisantes pour obtenir un taux d'usure du précurseur de charbon actif compris entre 5 et 70 % en masse.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
2 août 2001 (02.08.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/55054 A1**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

C04B 35/536, 38/06

(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; 109, boulevard  
Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/00243

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international :

25 janvier 2001 (25.01.2001)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/01056

27 janvier 2000 (27.01.2000)

FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75008 Paris  
(FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : PY, Xavier  
[FR/FR]; 34, rue du 14 Juillet, F-66680 Canohes (FR). DA-  
GUERRE, Emmanuel [FR/FR]; 16, quai des Moulins,  
F-34202 Sete (FR). GOETZ, Vincent [FR/FR]; 10, av-  
enue de la Canteranne, F-66450 Pollestres (FR). SPIN-  
NER, Bernard [FR/FR]; 228, avenue Einstein, F-66100  
Perpignan (FR).En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL COMPRISING ACTIVATED CARBON AND EXPANDED GRAPHITE

(54) Titre : MATERIAU COMPOSITE COMPRENANT DU CHARBON ACTIF ET DU GRAPHITE EXPANSE

(57) Abstract: The invention concerns a composite material comprising activated carbon and expanded graphite. The material is a block wherein the activated carbon is homogeneously and uniformly distributed in the form of microporous particles. The texture of said particles is characterised by a microporous volume  $W_0$  ranging between  $0.1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  and  $1.5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  and a mean pore dimension  $L_0$  ranging between  $2 \text{ \AA}$  and  $30 \text{ \AA}$ , the activated carbon particles have substantially the same texture wherever they are located in the composite material, the thermal conductivity levels of the material range between 1 and  $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Said material is obtained by heat treatment of a mixture of expanded graphite and an activated carbon precursor in the presence of an activating agent at a temperature and for a time interval sufficient to obtain a wear rate of the activated carbon precursor ranging between 5 and 70 % by mass.(57) Abrégé : L'invention a pour objet un matériau composite comprenant du charbon actif et du graphite expansé. Le matériau est un bloc au sein duquel le charbon actif est réparti de manière homogène et uniforme sous forme de particules microporeuses, la texture des particules est caractérisée par un volume microporeux  $W_0$  compris entre  $0,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  et  $1,5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  et une dimension moyenne des micropores  $L_0$  comprise entre  $2 \text{ \AA}$  et  $30 \text{ \AA}$ , les particules de charbon actif ont sensiblement la même texture quelle que soit leur localisation dans le matériau composite, les conductivités thermiques du matériau sont comprises entre 1 et  $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Ledit matériau est obtenu par traitement thermique d'un mélange de graphite expansé et d'un précurseur de charbon actif en présence d'un agent activant à une température et pendant une durée suffisantes pour obtenir un taux d'usure du précurseur de charbon actif compris entre 5 et 70 % en masse.

WO 01/55054 A1

## **Matériau composite comprenant du charbon actif et du graphite expansé**

La présente invention concerne un matériau composite contenant du charbon actif et un procédé pour sa préparation.

5 Le charbon actif a de très nombreuses et très anciennes applications comme adsorbant carboné. Il est classiquement préparé par un procédé consistant soit à carboniser un précurseur carboné, puis à activer le carbone obtenu à l'aide d'un agent activant physique, soit à activer directement le  
10 précurseur carboné à l'aide d'un agent activant chimique, l'étape d'activation étant dans les deux cas accompagnée d'un traitement thermique. Un tel procédé conduit généralement à un produit solide pulvérulent. L'utilisation de charbons actifs pulvérulents comme adsorbant présente cependant de  
15 nombreux inconvénients. Le caractère pulvérulent provoque des pertes de charges dans les systèmes ou les procédés dans lesquels le charbon actif est utilisé. En outre, le charbon actif pulvérulent, s'il est utilisé tel quel, a tendance à s'échapper du réacteur dans lequel il est utilisé.

20 En outre, les charbons actifs de l'art antérieur, ainsi que les lits fixes de charbons actifs, présentent une mauvaise conductivité thermique, ce qui limite leur usage dans de nombreuses applications industrielles.

De très rares précurseurs de charbon actif peuvent être  
25 activés de manière uniforme sous forme de grains concassés. Ainsi, M. Lopez, et al., (Preparation of activated carbon from wood monolith, Carbon, (Ed. Elsevier) 1996, 34/6, 825-827) décrit un procédé consistant à imprégner uniformément un précurseur de carbone (bois, coque d'amande ou de noix de  
30 coco, ...) par trempage dans une solution aqueuse à 80°C contenant un agent activant (par exemple  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ) ou directement dans l'acide concentré ( $H_3PO_4$  à 80%). Le précurseur imprégné est ensuite séché et (ou directement) activé à une température de l'ordre de 500°C pendant environ  
35 une heure. L'agent activant résiduel est ensuite éliminé par rinçage à l'eau. Le temps nécessaire pour la phase d'imprégnation est cependant très élevé, ce qui limite l'intérêt industriel et économique du

procédé. Par ailleurs, l'étape thermique du procédé d'activation induit des gradients cinétiques dans les grains et par conséquent des gradients de texture de l'adsorbant. Les grains ainsi obtenus ne sont donc pas uniformes en propriétés. L'importance du problème augmente avec la dimension des grains.

Différents procédés pour l'élaboration d'un charbon actif sous forme d'un matériau composite macroscopique ont été étudiés. Dans certains procédés de l'art antérieur, on utilise du charbon actif préexistant comme produit de départ. On peut citer par exemple le procédé décrit par T.K. Bose, et al., (US-4,999,330, 1991). Dans ce procédé, des particules de charbon actif superadsorbant sont enrobées par un liant par mise en suspension dans une solution dudit liant dans un solvant, ledit solvant étant ensuite éliminé par évaporation. Le produit restant est comprimé et chauffé. Une partie du liant est décomposée et environ 10% de la porosité du charbon actif est inhibée. Un tel procédé présente divers inconvénients. L'étape d'enrobage du charbon actif par le liant est longue et coûteuse en énergie à cause de l'étape d'évaporation du solvant. En outre, une partie de la porosité du charbon actif est perdue, le pouvoir adsorbant du matériau composite étant ainsi inférieur à celui d'un charbon actif pulvérulent initial. Un autre procédé de cette nature est décrit par S. Follin, ["Approche de Dubinin pour la caractérisation de charbons actifs et évaluation des performances de cycles frigorifiques à adsorption. Application à la production de froid par le couple charbon actif - CO<sub>2</sub>", Thèse IMP Université de Perpignan, 1996]. Ce procédé est dérivé du procédé Bose précité, dans la mesure où il consiste à enrober des particules de charbon actif d'un liant à l'aide d'une solution du liant dans un solvant, puis à comprimer après élimination du solvant. L'amélioration apportée réside dans l'addition de graphite naturel expansé au charbon actif enrobé après élimination du solvant et avant compression. La présence de particules de graphite naturel expansé améliore de manière substantielle la conductivité thermique du matériau composite adsorbant obtenu. Toutefois, l'on constate

dans ce cas également une perte sensible du pouvoir adsorbant, résultant principalement de la présence du liant. Cette perte peut être de l'ordre de 15 à 30 % suivant le liant utilisé.

Dans d'autres procédés, on prépare le charbon actif lors de l'élaboration du matériau composite. Par exemple, K.P. Gadkaree (Carbon Honeycomb Structures for adsorption applications, Carbon, (Ed. Elsevier) 1998, 36/7-8, 981-989) décrit un procédé qui consiste à réaliser un support de type nid d'abeille en céramique poreuse extrudée. Ce support est ensuite imprégné par une résine polymérique, par exemple une résine phénolique, de faible viscosité. L'ensemble est ensuite séché, carbonisé et activé, par exemple par carbonisation sous  $N_2$  à  $900^\circ C$ , puis activation sous  $CO_2$  à des taux d'usure de 25 à 30%. Le matériau composite ainsi obtenu forme un continuum et présente une très bonne tenue mécanique. Toutefois, un tel procédé ne peut être appliqué qu'aux précurseurs polymériques. En outre, la teneur en charbon actif et la conductivité thermique du matériau obtenu sont faibles.

La figure 1 représente l'évolution du volume microporeux  $W_0$  du charbon actif présent dans un matériau composite, en fonction du taux massique initial de potasse (en masse de potasse  $m_{KOH}$  sur masse de précurseur  $m_p$ ).

La figure 2 représente l'évolution de la dimension moyenne des micropores  $L_0$  d'un charbon actif en fonction du taux de potasse.

La figure 3 représente la distribution de la taille des macropores dans les blocs obtenus selon l'exemple 1 en fonction de la taille des pores  $d_p$ .

La figure 4 représente la taille moyenne des macropores des blocs selon l'exemple 2.

La figure 5 représente la variation du volume microporeux en fonction de la taille des micropores  $L_0$  pour un charbon actif pulvérulent sans matrice de graphite expansé ( $\bullet$ ), pour un charbon actif au sein d'une matrice de graphite expansé selon l'exemple 1 ( $\circ$ ) et pour un charbon actif au sein d'une matrice de graphite expansé selon l'exemple 2 ( $\square$ ).

3a

Le but de la présente invention est de fournir un matériau composite macroscopique contenant essentiellement du charbon actif et présentant une bonne conductivité thermique, qui peut aisément être mis en forme afin d'être adapté aux différentes utilisations industrielles. Un autre but de l'invention est un procédé pour l'élaboration d'un tel matériau.

Le matériau composite selon l'invention comprend du charbon actif et du graphite expansé. Il est caractérisé en ce que :

- il constitue un bloc au sein duquel le charbon actif est réparti de manière homogène et uniforme sous forme de particules microporeuses ;
- la texture des particules microporeuses est caractérisée par un volume microporeux  $W_0$  compris entre  $0,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  et  $1,5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  et une dimension moyenne des micropores  $L_0$  comprise entre  $2 \text{ \AA}$  et  $30 \text{ \AA}$  ;
- les particules de charbon actif ont sensiblement la même texture, quelle que soit leur localisation dans le matériau composite ;

- les conductivités thermiques du matériau sont comprises entre 1 et  $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Le matériau composite selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une matrice de graphite expansé au sein de laquelle les particules de charbon actif sont uniformément réparties, ledit matériau étant thermiquement anisotrope. Il peut également se présenter sous la forme d'une dispersion de graphite et de charbon actif l'un dans l'autre, ledit matériau étant alors thermiquement isotrope. Dans tous les cas, la macroporosité du graphite expansé est comprise entre  $10 \mu\text{m}$  et  $800 \mu\text{m}$ . Le rapport en poids charbon actif/graphite expansé dans le matériau de l'invention peut varier dans un très large intervalle. Il est de préférence compris entre 50% et 99%.

Le matériau composite selon l'invention est obtenu par un procédé qui comprend une étape au cours de laquelle on soumet un agent activant et un mélange de graphite expansé et d'un précurseur de charbon actif à un traitement thermique à une température et pendant une durée suffisantes pour obtenir un taux d'usure ("burn-off") du précurseur de charbon actif compris entre 5 et 70 % en masse. Par taux d'usure, on entend une perte de masse du précurseur de charbon actif lors du traitement thermique.

Le graphite expansé utilisé dans le procédé de la présente invention peut être obtenu par les procédés d'expansion de l'art antérieur. On peut citer par exemple le procédé décrit dans FR-2682370, qui consiste à intercaler un réactif dans un matériau précurseur, puis à soumettre le composé d'insertion obtenu, éventuellement lavé à l'eau et séché, à une élévation brutale de la température (flash thermique). Le départ rapide de l'intercalat s'accompagne d'une expansion (ou exfoliation) unidimensionnelle irréversible de chaque particule de graphite. Comme réactif, on peut utiliser par exemple les mélanges chlorure ferrique-ammoniac ou l'acide sulfurique. Toutefois, les réactifs ayant une décomposition exothermique sont particulièrement avantageux. Parmi ces réactifs ayant une décomposition exothermique, on peut citer l'acide perchlorique, utilisé seul ou en mélange avec l'acide

nitrique, ou encore le nitrométhane. La densité apparente du graphite expansé ainsi obtenu est très faible (quelques grammes par  $\text{dm}^3$  contre 2 kg par  $\text{dm}^3$  pour le matériau précurseur). Son aire spécifique est de l'ordre de quelques  
5 dizaines de  $\text{m}^2/\text{g}$ , alors qu'elle est de l'ordre de 1  $\text{m}^2/\text{g}$  pour le matériau précurseur. On préfère tout particulièrement le graphite expansé obtenu à partir de graphite naturel.

Le précurseur de charbon actif est une matière première à fort taux de carbone. A titre d'exemple, on peut citer les  
10 brais d'origine quelconque, les matières cellulosiques et les matières polymériques. Comme matériaux cellulosiques, on peut citer par exemple le bois, les coques d'amandes, les coques de noix de coco et la tourbe. Comme matière polymérique, on peut citer les résines phénoliques.

15 Les brais peuvent être des brais de pétrole, de houille, de pneus, de bois, de pyrolyse sous vide ou de déchets divers. On les utilise de préférence sous forme de brais principalement mésogéniques et partiellement mésophasiques. Un brai principalement mésogénique et partiellement  
20 mésophasique contient d'environ 25 à 40% de résine de type  $\alpha$ , d'environ 40 à 60% de résine de type  $\beta$  et d'environ 15 à 30% de résine de type  $\gamma$ . Une résine de type  $\alpha$  est une résine insoluble dans le toluène et dans la quinoléine, une résine de type  $\beta$  est une résine insoluble dans le toluène et soluble  
25 dans la quinoléine, et une résine de type  $\gamma$  est une résine soluble dans le toluène et dans la quinoléine.

Divers procédés peuvent être mis en œuvre pour obtenir un brai principalement mésogénique et partiellement mésophasique. Selon un premier procédé, on soumet un brai contenant  
30 des résines de type  $\gamma$  à un traitement thermique, puis on effectue une extraction sélective par le toluène des résines de type  $\gamma$  non polymérisées. Selon un autre procédé, on soumet un brai contenant des résines de type  $\gamma$  à un traitement thermique, puis on élimine par distillation les résines  $\gamma$  non  
35 polymérisées. Selon un troisième procédé, on soumet un brai contenant des résines de type  $\gamma$  à un traitement thermique en présence d'un gaz oxydant, par exemple par bullage d'air. De tels procédés sont décrits plus en détail par exemple dans la

demande de brevet n° 99.14607.

Le procédé d'élaboration de charbon actif au sein d'un matériau composite contenant du graphite expansé permet d'utiliser comme agent activant des composés qui donnent lieu  
5 à des réactions d'activation exothermiques, lesdits composés n'étant pas utilisables dans les procédés de l'art antérieur. La bonne conductivité thermique du graphite expansé permet en effet de maîtriser le caractère exothermique de la réaction d'activation en évacuant la chaleur produite hors du  
10 matériau. Ainsi, le précurseur de charbon actif est activé au cœur du matériau composite dans les mêmes conditions qu'à la périphérie du matériau, la texture des grains de charbon actif étant alors sensiblement uniforme dans le matériau.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre avec un  
15 agent activant chimique liquide, un agent activant chimique pulvérulent, ou un agent activant physique.

Dans une variante du procédé de l'invention, on utilise un agent activant chimique liquide. Le procédé consiste alors à :

20 - réaliser un mélange uniforme de précurseur de charbon actif, d'agent activant chimique liquide et de graphite expansé divisé et à comprimer pour obtenir un bloc consolidé ;

- soumettre le bloc à un traitement thermique à une  
25 température entre 350°C et 900°C pendant une durée suffisante pour obtenir un taux d'usure du précurseur de charbon actif entre 5 et 70 % en masse ;

- éliminer l'agent activant résiduel.

L'agent activant chimique liquide est un agent liquide à  
30 l'état pur, ou sous forme d'une solution concentrée. L'agent activant peut être par exemple une solution concentrée d'acide fort ou un sel fondu. De même que lors de l'utilisation d'un agent activant sous forme de solide divisé, la proportion d'activant chimique liquide AC par rapport au  
35 précurseur de charbon actif PC dans le mélange réactionnel est de préférence telle que  $0,5 \leq AC/PC \leq 5/1$  en poids.

Lorsque le précurseur de charbon actif est un brai, qui est imperméable aux solutions, l'agent activant liquide

enrobe les particules de précurseur. On obtient ainsi une pâte constituées de particules de précurseur de charbon actif enrobées par l'agent activant et de particules de graphite expansé.

5 Lorsque le précurseur de charbon actif est un matériau cellulosique, qui est perméable aux solutions, l'agent activant liquide imprègne les particules de précurseur de charbon actif pour former une pâte constituée de particules de précurseur de charbon actif imprégnées par l'agent  
10 activant et de particules de graphite expansé. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de comprimer le mélange particules imprégnées - graphite expansé pour former un bloc.

La taille et le volume de la macroporosité augmentent avec le taux d'agent activant liquide. Ce mode de mise en  
15 œuvre permet de faire varier dans une large mesure les propriétés du charbon actif obtenu au sein du matériau composite en fonction du taux d'agent activant chimique utilisé. Aux faibles taux d'imprégnation ou d'enrobage, on obtient des matériaux ayant les propriétés de charbons actifs à forte  
20 sélectivité inhérentes à un faible volume microporeux et une faible dimension moyenne de pores. Aux taux d'imprégnation ou d'enrobage élevés, on obtient des matériaux ayant les propriétés de charbons actifs super adsorbants inhérentes à un volume microporeux élevé et une dimension moyenne de pores  
25 élevée. L'originalité liée à l'utilisation d'un agent chimique liquide et d'un matériau cellulosique comme précurseur de charbon actif est l'obtention d'un matériau composite thermiquement isotrope. Un autre avantage réside dans le fait que le mélange obtenu sous forme de pâte avant activation par  
30 traitement thermique est modelable et peut donc être mis en forme par simple moulage, sans compression, ou par extrusion. On peut ainsi obtenir aisément des blocs de matériau composite contenant du charbon actif ayant des formes très variées. L'élaboration des blocs peut être effectuée en continu.

35 Dans une autre variante du procédé de l'invention, l'agent activant chimique est sous forme de poudre. Le procédé consiste alors à :

- préparer un mélange uniforme d'un précurseur pulvérulent de charbon actif, de graphite expansé et d'un agent activant chimique divisé que l'on comprime pour former un bloc consolidé ;

5       - soumettre le bloc consolidé à un traitement thermique sous atmosphère neutre à une température entre 350°C et 600°C, pendant une durée suffisante pour obtenir un taux d'usure du précurseur de charbon actif compris entre 5 et 70 % en masse ;

10       - éliminer l'activant chimique résiduel.

Lorsque l'agent activant chimique est sous forme de poudre, il est préférable d'utiliser une taille moyenne de grains inférieure ou égale à la taille de la porosité de la matrice consolidée de graphite naturel.

15       L'agent activant chimique sous forme de solide divisé est choisi dans le groupe constitué par les bases fortes telles que la potasse anhydre ou faiblement hydratée broyée, les acides tels que l'acide phosphorique, et les acides de Lewis. On peut citer en particulier le chlorure de zinc, K<sub>2</sub>S, 20   KCNS, NaCl et FeCl<sub>3</sub>.

Lorsque l'on utilise un agent activant chimique sous forme de solide divisé, la proportion d'agent activant chimique AC par rapport au précurseur de charbon actif PC dans le mélange réactionnel est de préférence telle que  $0,5 \leq AC/PC \leq$  25   5/1 en poids. Le volume de la macroporosité du matériau composite obtenu augmente avec le taux d'agent activant chimique, le diamètre moyen de la macroporosité restant constant. Ainsi, la densité apparente du bloc de matériau composite décroît lorsque le taux d'agent activant chimique augmente. 30   Pour les taux d'agent activant chimique les plus élevés, la cohésion du matériau composite diminue, le bloc de matériau composite devenant moins dense et moins résistant. On peut remédier à cet inconvénient en soumettant le bloc de matériau composite obtenu après activation à une compression 35   supplémentaire dans un moule qui peut être celui dans lequel a été effectuée la compression antérieure au traitement thermique d'activation.

L'atmosphère neutre sous laquelle est effectué le traitement thermique est créée dans le milieu réactionnel par l'azote, l'argon ou l'hélium.

5 Après le traitement thermique, le matériau sous forme de bloc consolidé est soumis à un lavage pour éliminer l'agent activant résiduel, jusqu'à l'obtention d'un liquide de lavage neutre. Le lavage est effectué par un solvant dudit agent activant résiduel. Le solvant est généralement l'eau.

10 La mise en œuvre du procédé de l'invention à l'aide d'un agent activant chimique sous forme d'un solide pulvérulent est simple, car elle n'utilise que des poudres. Mais elle ne permet pas d'ajuster les propriétés du matériau composite dans une large gamme par manque d'efficacité du contact entre l'agent activant et la particule de précurseur. Les  
15 matériaux composites obtenus ont les propriétés des charbons actifs à forte sélectivité.

Lorsque le procédé de l'invention met en œuvre un précurseur de charbon actif sous forme de poudre et un agent activant physique, il comprend les étapes suivantes :

- 20 - préparation d'un mélange pulvérulent de graphite expansé et de précurseur de charbon actif,  
- compression dudit mélange dans un moule pour obtenir un bloc consolidé,  
- mise en présence du bloc obtenu consolidé avec  
25 l'agent activant physique et traitement thermique.

Le traitement thermique est effectué de préférence à une température comprise entre 800°C et 1100°C, pendant une durée suffisante pour obtenir un taux d'usure du précurseur de charbon actif compris entre de préférence entre 20 et 70 % en  
30 masse.

L'agent activant physique est un gaz, choisi dans le groupe constitué par CO<sub>2</sub>, un mélange de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O, un mélange de CO<sub>2</sub> et de gaz inerte, un mélange de CO<sub>2</sub> ou de H<sub>2</sub>O dans un gaz inerte, H<sub>2</sub>O pur sous forme de vapeur ou dilué  
35 dans un gaz vecteur inerte. Le traitement thermique est effectué classiquement à une température comprise entre 800°C et 1100°C, pendant une durée suffisante pour obtenir un taux d'usure du précurseur de charbon actif compris entre 30 et 70

% en masse. Ces matériaux sont moins denses que les matériaux obtenus par activation chimique, mais ils présentent une homogénéité moindre entre la texture à la périphérie et la texture au centre du bloc de matériau.

5 Les matériaux composites sous forme de bloc obtenus par les modes de mise en œuvre du procédé de l'invention, en utilisant soit un agent activant chimique solide finement divisé, soit un agent activant physique, sont des matériaux thermiquement anisotropes. Ils présentent une conductivité  
10 thermique radiale  $\lambda_r$  et une conductivité thermique axiale  $\lambda_a$ . Ceci résulte d'une orientation partielle des plans de graphite expansé lors de la compression du mélange de poudres. En général,  $\lambda_a$  est presque indépendant de la densité de la matrice de graphite expansé, alors que  $\lambda_r$  est très sensible à  
15 ce paramètre. La conductivité thermique radiale  $\lambda_r$  est toujours très nettement supérieure à la conductivité thermique axiale  $\lambda_a$ . Cette propriété est particulièrement intéressante dans les procédés dans lesquels le matériau est utilisé sous forme d'un bloc cylindrique, notamment comme garnissage d'une  
20 colonne cylindrique, lorsque l'on souhaite un bon transfert thermique entre le garnissage et la paroi de la colonne et une limitation de toute forme de dispersion axiale.

Il apparaît ainsi que le procédé de l'invention, consistant à préparer le charbon actif par activation d'un précur-  
25 seur au sein d'un matériau composite contenant du graphite expansé, permet d'obtenir un adsorbant sous forme d'un bloc consolidé, supprimant ainsi les inconvénients liés à l'utilisation classique de charbon actif pulvérulent. Le procédé respecte la porosité du charbon actif et les mesures effectuées ont montré que la microporosité du charbon actif au  
30 sein du matériau composite était identique à celle du charbon actif pulvérulent qui aurait été obtenu à partir du même précurseur. Lors de l'utilisation du matériau composite comme adsorbant, les performances ne sont pas diminuées, du fait  
35 que l'accessibilité des pores aux fluides n'est pas diminuée par le procédé d'élaboration. Au contraire, on observe une accélération des processus d'adsorption/désorption due à l'action du graphite expansé sur les chaleurs correspon-

tes. La présence de graphite expansé présente un avantage supplémentaire du fait de sa bonne conductivité thermique qui compense la faible conductivité thermique du charbon actif. En effet, la plupart des applications des charbons actifs  
5 génèrent des effets thermiques dont l'élimination est souhaitée, et cette élimination est fortement favorisée par la présence du graphique expansé.

Enfin, le procédé d'élaboration permet d'obtenir le matériau composite sous une forme directement adaptée à  
10 l'application à laquelle il est destiné. Pour l'étape d'activation par traitement thermique, le mélange de précurseur de charbon actif et de graphite expansé peut être introduit dans un moule qui a la forme souhaitée pour l'application du matériau. A titre d'exemple, on peut citer les disques perforés  
15 utilisés comme adsorbants pour les réacteurs de stockage de gaz tels que  $H_2$ ,  $CH_4$  ou  $CO_2$ , ou pour les machines thermiques, des matériaux adsorbants sous forme de cylindres pour les échangeurs, des éléments ayant une forme particulière pour des garnissages structurés destinés au traitement de fluides  
20 ou à des réactions catalytiques hétérogènes. La recompression supplémentaire facultative de permet d'ajuster la forme, la porosité et la densité du bloc de matériau composite. En général, le bloc de matériau composite obtenu conserve la forme imposée par le moule dans lequel sont effectués la  
25 première compression et le traitement thermique d'activation. Lorsque la tenue mécanique obtenue après activation n'est pas satisfaisante, on effectue une remise en forme du bloc dans le moule initial. Cette remise en forme permet en outre de contrôler la densité du bloc de matériau composite. Par exem-  
30 ple, un bloc de forme cubique non recomprimé ayant une densité initiale apparente d'environ  $100 \text{ kg.m}^{-3}$  peut être densifié à  $410 \text{ kg.m}^{-3}$  par une recompression sous une pression de 200 bar. Cette recompression conduit en même temps à une diminution de la macroporosité et un optimum peut être défini  
35 pour ajuster les caractéristiques de chaque matériau à l'application à laquelle il est destiné. L'action adsorbante du matériau est orientée par le choix de la microporosité du charbon actif présent au sein du matériau composite. La

conductivité thermique du matériau est orientée par le choix de la densité du graphite expansé. Les performances en terme de transport de matière sont déterminées par la perméabilité du matériau composite, par le retrait post-activation de l'agent activant (lorsqu'il s'agit d'un agent chimique), et par le taux de recompression éventuel du bloc de matériau composite après le traitement thermique d'activation. Les propriétés hydrodynamiques sont imposées par la mise en forme du matériau et déterminent le transfert de matière et de chaleur entre le fluide et le bloc lors de son utilisation.

La présente invention est décrite plus en détail à l'aide des exemples suivants, qui sont donnés à titre d'illustration, mais auxquels l'invention n'est pas limitée.

#### Exemple 1

Préparation d'un composite de charbon actif et de graphite naturel expansé à partir de brai de houille, par enrobage par la potasse

On a utilisé un brai de houille évolué, c'est-à-dire un brai de houille pour lequel le taux de résines  $\beta$  a été augmenté par un traitement thermique accompagné d'une oxydation partielle par bullage réactif. Ledit brai de houille évolué a été broyé en particules dont la taille est comprise entre 50  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ . Les particules de brai ont ensuite été mises en suspension dans une solution aqueuse de potasse contenant le minimum d'eau, c'est-à-dire dans le cas présent, dans une solution à 54,7 % en poids (correspondant à la solubilité limite de KOH dans l'eau à 80°C). La suspension ainsi obtenue a été chauffée à 80°C et agitée jusqu'à évaporation totale de l'eau. On a ainsi obtenu une poudre anhydre, que l'on a broyée pour obtenir des particules de brai enrobées de potasse ayant une dimension inférieure à 250  $\mu\text{m}$ .

Différents essais ont été effectués en utilisant différents rapports massiques potasse/brai, compris entre 0,5/1 et 5/1, les autres conditions étant identiques.

La poudre de brai imprégné de potasse a ensuite été mélangée avec du graphite naturel expansé (GNE), le rapport en poids brai/GNE étant de 6/1. Le mélange obtenu a été

introduit dans un moule et mis sous forme d'un parallélé-  
pipède (2,5 x 2,5 x 0,5 cm) sous une pression de 100 bar. Le  
bloc de charbon activable ainsi obtenu a été placé dans une  
cellule en nickel, porté à une température de 800°C sous  
5 atmosphère inerte d'azote à une vitesse de 10°C/min, et main-  
tenu à cette température pendant deux heures. Après refroi-  
dissement, le bloc (constitué de particules de charbon actif  
distribuées au sein d'une matrice de graphite naturel  
expansé) a été rincé à l'eau jusqu'à obtention d'une eau de  
10 rinçage neutre, afin d'éliminer le résidu d'agent activant  
puis séché à l'étuve à 120°C

### Exemple 2

Préparation d'un composite de charbon actif et de graphite  
naturel expansé, à partir de brai de houille, par mélange  
15 solide - solide)

On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 1, mais  
en mettant le brai en contact avec la potasse par mélange de  
la poudre de brai avec de la potasse anhydre broyée ayant une  
granulométrie voisine de 100 µm. Les autres étapes du procédé  
20 sont identiques à celles de l'exemple 1.

### Exemple 3

Préparation d'un composite de charbon actif et de graphite  
expansé à partir d'un résidu cellulosique

On a broyé 3 g de résidu cellulosique constitué de coque  
25 d'amandes séchées pour obtenir des particules ayant un diamè-  
tre inférieur à 225 µm. Les particules obtenues ont été mises  
en suspension dans une solution aqueuse de ZnCl<sub>2</sub> à 700 g/l et  
la suspension a été portée à une température de 80°C et main-  
tenue à cette température pendant 21 heures sous agitation.

30 Après filtration et séchage à 120°C, la poudre imprégnée  
récupérée a été mélangée avec du graphite naturel expansé GNE  
dans des proportions massiques poudre imprégnée/GNE de 7/1.  
Le mélange de poudres a été comprimé dans un moule sous une  
pression de 80 bar et l'on a obtenu un bloc consolidé. On a  
35 porté le bloc sous atmosphère inerte à une température de  
600°C à une vitesse de 4°C/min et on l'a maintenu à cette

température pendant 5 heures. Après refroidissement, rinçage à l'eau et séchage, on a obtenu un bloc adsorbant ayant un taux massique de charbon actif de 57%, ledit charbon actif présentant les propriétés d'un superadsorbant ( $W_0 =$   
5  $1,23 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ,  $L_0 = 27 \text{ Å}$  ;  $S_{\text{BET}} = 1700 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

#### Exemple 4

##### Préparation d'un composite à partir de bois de pin

On a mélangé de la sciure de bois de pin avec de l'acide phosphorique à 85% et du GNE. Le mélange a ensuite été soumis  
10 à un traitement thermique dans un four tubulaire sous balayage d'air à  $80^\circ\text{C}$  pendant 3 heures, puis  $170^\circ\text{C}$  pendant 1 heure, et  $480^\circ\text{C}$  pendant 30 min.

Le matériau composite obtenu contient 84% en masse de charbon actif qui a les caractéristiques suivantes :  $W_0 =$   
15  $0,42 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ,  $L_0 = 14,6 \text{ Å}$  ;  $S_{\text{BET}} = 1208 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ce matériau présente une isotropie thermique particulièrement intéressante pour les procédés qui nécessitent une bonne conductivité thermique et une bonne perméabilité dans toutes les directions, comme par exemple le stockage de gaz.

#### Exemple 56

##### Caractérisation des matériaux obtenus par les procédés des exemples 1 et 2

On a déterminé le volume microporeux et la taille des micropores du charbon actif présent au sein du matériau  
25 composite obtenu dans les différents essais des exemples 1 et 2. On a également déterminé la distribution de la taille des macropores de la matrice GNE, dans les différents matériaux composites obtenus. On a en outre déterminé la distribution de la dimension moyenne des macropores de la matrice GNE pour  
30 les blocs préparés respectivement selon les exemples 1 et 2.

Le volume microporeux des particules de charbon actif et la dimensions moyenne des micropores des particules de charbon actif ont été déterminés par la méthode standard sur l'appareil ASAP-2000 de la société Micromeritics, par  
35 isotherme à l'azote et à 77 K.

La figure 1 représente l'évolution du volume microporeux  $W_0$  (exprimé en  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) du charbon actif présent dans le matériau composite, en fonction du taux massique initial de potasse (en masse de potasse  $m_{\text{KOH}}$  sur masse de précurseur  $m_p$ ).

5 La figure 2 représente l'évolution de la dimension moyenne des micropores  $L_0$  (exprimée en Å) du charbon actif en fonction du taux de potasse. Sur les deux figures, les valeurs représentées par ● correspondent aux matériaux de l'exemple 1, et les valeurs représentées par ○ correspondent  
10 aux matériaux de l'exemple 2.

Il apparaît que le volume microporeux du charbon actif varie dans un domaine de  $0,5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  à  $1,2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  et la dimension moyenne des micropores dans un domaine de 5 Å à 25 Å. L'on note que, lorsque l'activant et le brai sont mis en  
15 contact par la technique solide - solide, quel que soit le taux d'agent activant, les valeurs de volume microporeux et de dimension de micropores restent dans le domaine des charbons actifs à forte sélectivité utilisés notamment comme  
20 tamis moléculaires carbonés (faible volume poreux et faible dimension de micropores, par exemple  $0,5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , 5 Å). En revanche, la technique d'enrobage du brai par une solution aqueuse de potasse permet d'élaborer aussi bien des matériaux à forte sélectivité (pour les taux d'imprégnation les plus faibles) que des matériaux du type super-adsorbant ayant un  
25 volume microporeux et une dimension moyenne de micropores plus élevés (par exemple  $1,2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , 25 Å).

La dimension moyenne des macropores de la matrice GNE a été déterminée à l'aide d'un porosimètre à mercure.

La figure 3 représente la distribution de la taille des  
30 macropores  $V_{\text{Hg}}$  dans les blocs obtenus selon l'exemple 1, exprimée en volume d'intrusion de Hg ( $\text{cm}^3/\text{g}/\mu\text{m}$ ), en fonction de la taille des pores  $d_p$  (exprimée en  $\mu\text{m}$ ). De même, la figure 4 représente la taille moyenne des macropores des blocs selon l'exemple 2.

35 Sur la figure 3, les courbes correspondent à des taux d'imprégnation KOH/brai différents, variant entre 5/1 et 0,5/1. Ainsi :

- la courbe  $\Delta$  représente un taux de 5/1

- la courbe ● représente un taux de 4/1
- la courbe ◇ représente un taux de 3/1
- la courbe ▲ représente un taux de 2/1
- la courbe ★ représente un taux de 0,5/1

5 Sur la figure 4, les courbes correspondent à des taux d'imprégnation KOH/brai différents, variant entre 4/1 et 0,5/1. Ainsi :

- la courbe ● représente un taux de 4/1
- la courbe ◇ représente un taux de 3/1
- 10 - la courbe ▲ représente un taux de 2/1
- la courbe ○ représente un taux de 1/1
- la courbe - représente un taux de 0,5/1

Il apparaît que la taille moyenne des macropores des blocs est imposée par les dimensions des poudres utilisées et  
15 varie entre 50  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ . Il apparaît également que le volume macroporeux augmente avec le rapport agent activant / brai. Ainsi, la densité apparente des blocs décroît lorsque le taux d'agent activant utilisé pendant l'activation augmente. Cette densité apparente varie entre 100 et 450  $\text{kg.m}^{-3}$   
20 lorsque le rapport potasse/brai passe de 5/1 à 1/1.

L'évolution de la microporosité des charbons actifs par activation par la potasse au sein d'une matrice de graphite naturel expansé a été comparée à celle d'un charbon actif sans matrice. La figure 5 représente la variation du volume  
25 microporeux  $W_0$  (en  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) en fonction de la taille des micropores  $L_0$  (en Å) pour un charbon actif pulvérulent sans matrice de graphite expansé (●), pour un charbon actif au sein d'une matrice de graphite expansé selon l'exemple 1 (○) et pour un charbon actif au sein d'une matrice de graphite  
30 expansé selon l'exemple 2 (□). Cette figure montre que, quelle que soit la technique choisie, les produits obtenus présentent les mêmes propriétés d'adsorbant, l'évolution de leurs propriétés de microporosité décrivant une courbe unique. Le charbon activé au sein d'une matrice de graphite  
35 naturel expansé présentent des propriétés similaires à celles d'un charbon actif de l'art antérieur. Il est ainsi montré que le fait d'activer le charbon au sein de la matrice de graphite expansé ne perturbe pas le processus de trans-

formation du précurseur carboné en matériau adsorbant. La texture d'une particule de charbon actif au sein du matériau composite reste inchangée, que la particule soit située au centre du bloc de matériau composite ou à sa périphérie.

### Revendications

1. Procédé de préparation d'un matériau composite qui comprend du charbon actif et du graphite expansé constituant un bloc au sein duquel le charbon actif est réparti de manière homogène et uniforme sous forme de particules microporeuses et dans lequel :

- la texture des particules microporeuses est caractérisée par un volume microporeux  $W_0$  compris entre  $0,1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  et  $1,5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  et une dimension moyenne des micropores  $L_0$  comprise entre  $2 \text{ \AA}$  et  $30 \text{ \AA}$ ;

- les particules microporeuses ont sensiblement la même texture, quelle que soit leur localisation dans le matériau composite;

- les conductivités thermiques du matériau composite sont comprises entre 1 et  $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend une étape au cours de laquelle on soumet un agent activant et un mélange de graphite expansé et d'un précurseur de charbon actif à un traitement thermique à une température et pendant une durée suffisantes pour obtenir un taux d'usure du précurseur de charbon actif compris entre 5 et 70 % en masse.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de charbon actif est un brai, une matière cellulosique ou polymérique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la matière cellulosique est du bois, des coques d'amandes, des coques de noix de coco ou de la tourbe.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le brai est un brai principalement mésogénique et partiellement mésophasique.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent activant est un agent activant chimique sous forme de solide divisé.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- préparer un mélange uniforme d'un précurseur pulvérulent du charbon actif, du graphite expansé et de l'agent activant chimique divisé que l'on comprime pour former un bloc consolidé;
- soumettre le bloc consolidé au traitement thermique sous atmosphère neutre à une température entre 350°C et 600°C, pendant la durée suffisante pour obtenir le taux d'usure du précurseur de charbon actif compris entre 5 et 70 % en masse; et
- éliminer l'activant chimique résiduel.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent activant chimique est choisi dans le groupe constitué par les bases fortes, l'acide phosphorique et les acides de Lewis.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent activant est un agent chimique AC, dont la proportion par rapport au précurseur de charbon actif PC dans le mélange réactionnel est  $0,5 \leq 9 \text{ AC/PC} \leq 5/1$  en poids.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent activant est un agent chimique sous forme de liquide.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- réaliser un mélange uniforme de précurseur de charbon actif et d'agent activant chimique liquide et de graphite expansé divisé et comprimer pour obtenir un bloc consolidé;
- soumettre le bloc au traitement thermique à une température entre 350°C et 900°C pendant la durée suffisante pour obtenir le taux d'usure du précurseur de charbon actif entre 5 et 70 % en masse; et
- éliminer l'agent activant résiduel.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'agent activant chimique liquide est un agent liquide à l'état pur ou sous forme d'une solution concentrée.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent activant liquide est une solution concentrée d'acide ou un sel fondu.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent activant est un agent physique.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'agent activant physique est un gaz, choisi dans le groupe constitué par  $\text{CO}_2$ , un mélange de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ , un mélange de  $\text{CO}_2$  et de gaz inerte, un mélange de  $\text{CO}_2$  ou de  $\text{H}_2\text{O}$  dans un gaz inerte et  $\text{H}_2\text{O}$  pur sous forme de vapeur ou dilué dans un gaz vecteur inerte.

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- préparation d'un mélange pulvérulent du graphite expansé et du précurseur de charbon actif,
- compression dudit mélange dans un moule pour obtenir un bloc consolidé,
- mise en présence du bloc obtenu consolidé avec l'agent activant physique et traitement thermique à une température comprise entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ , pendant la durée suffisante pour obtenir le taux d'usure du précurseur de charbon actif compris entre 30 et 70 % en masse.

FIG. 1

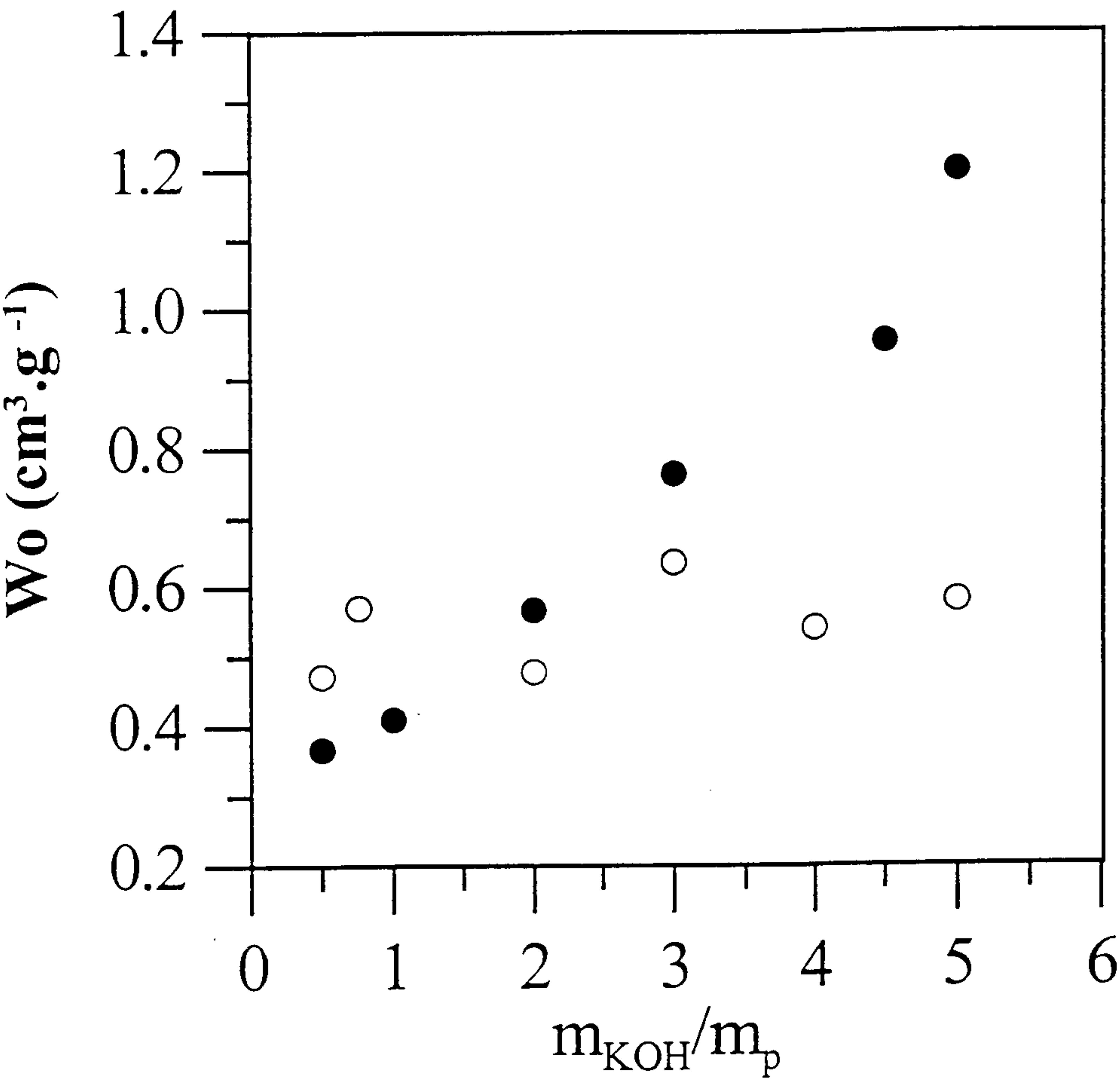


FIG. 2

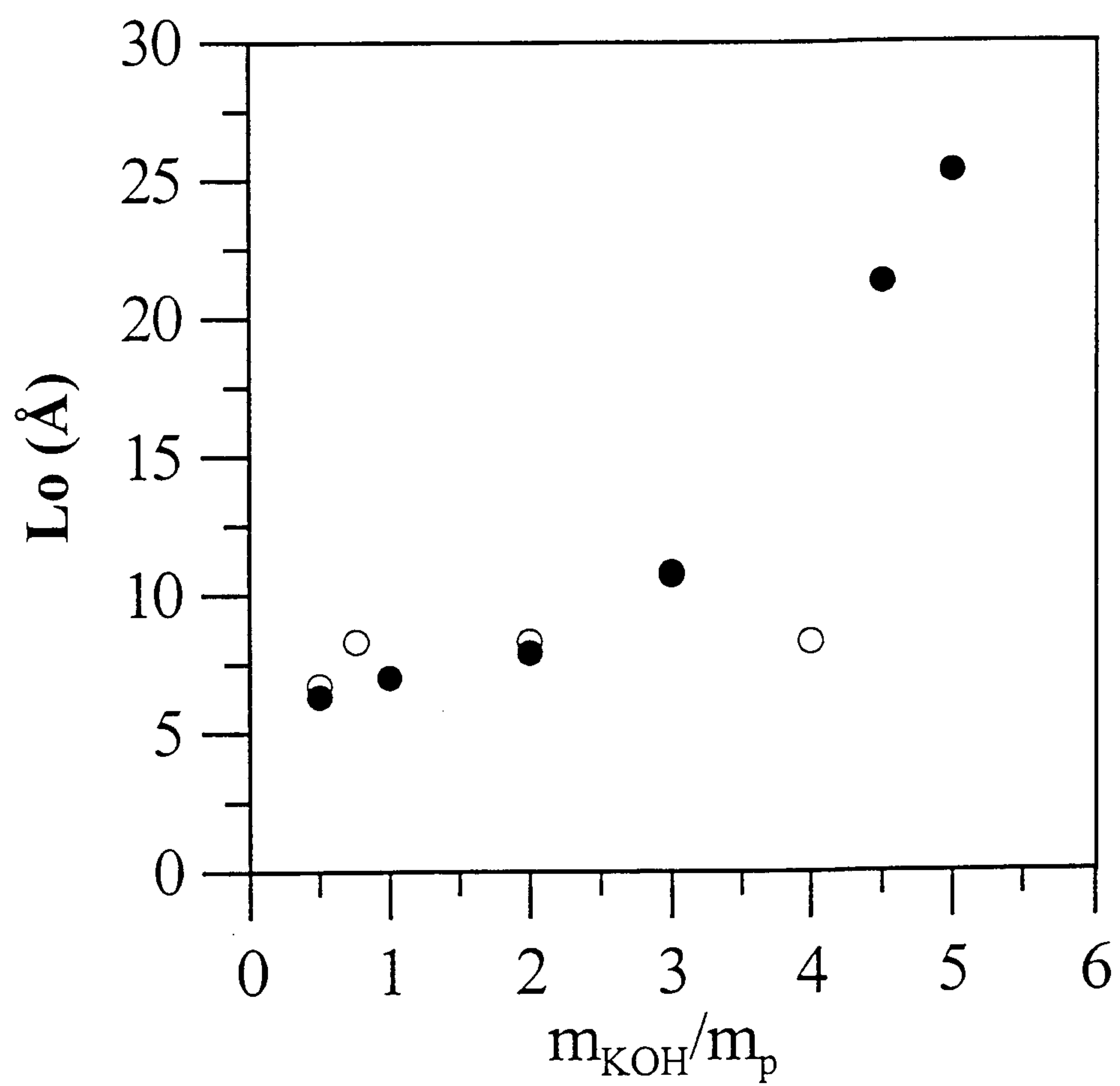


FIG. 3

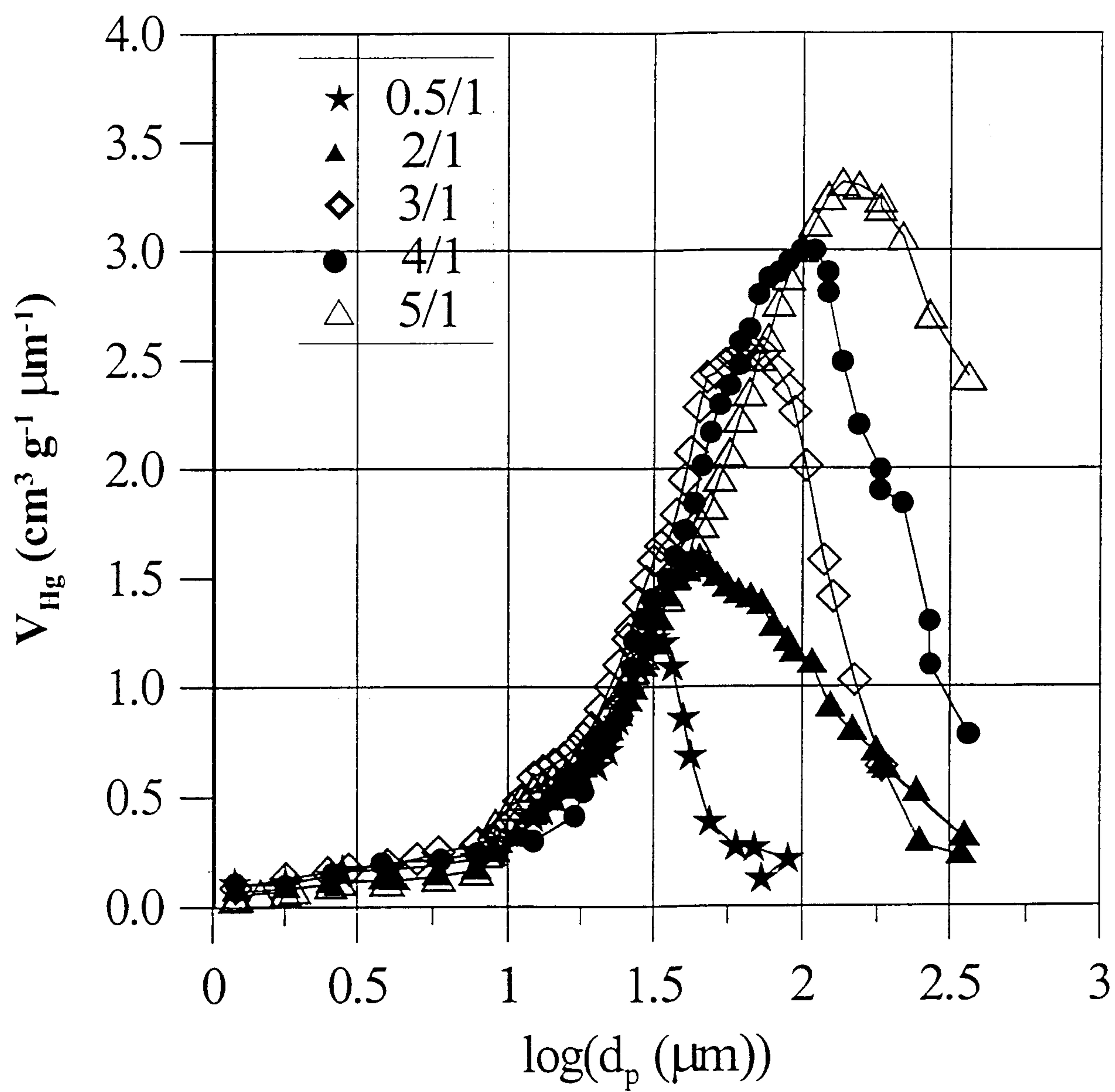
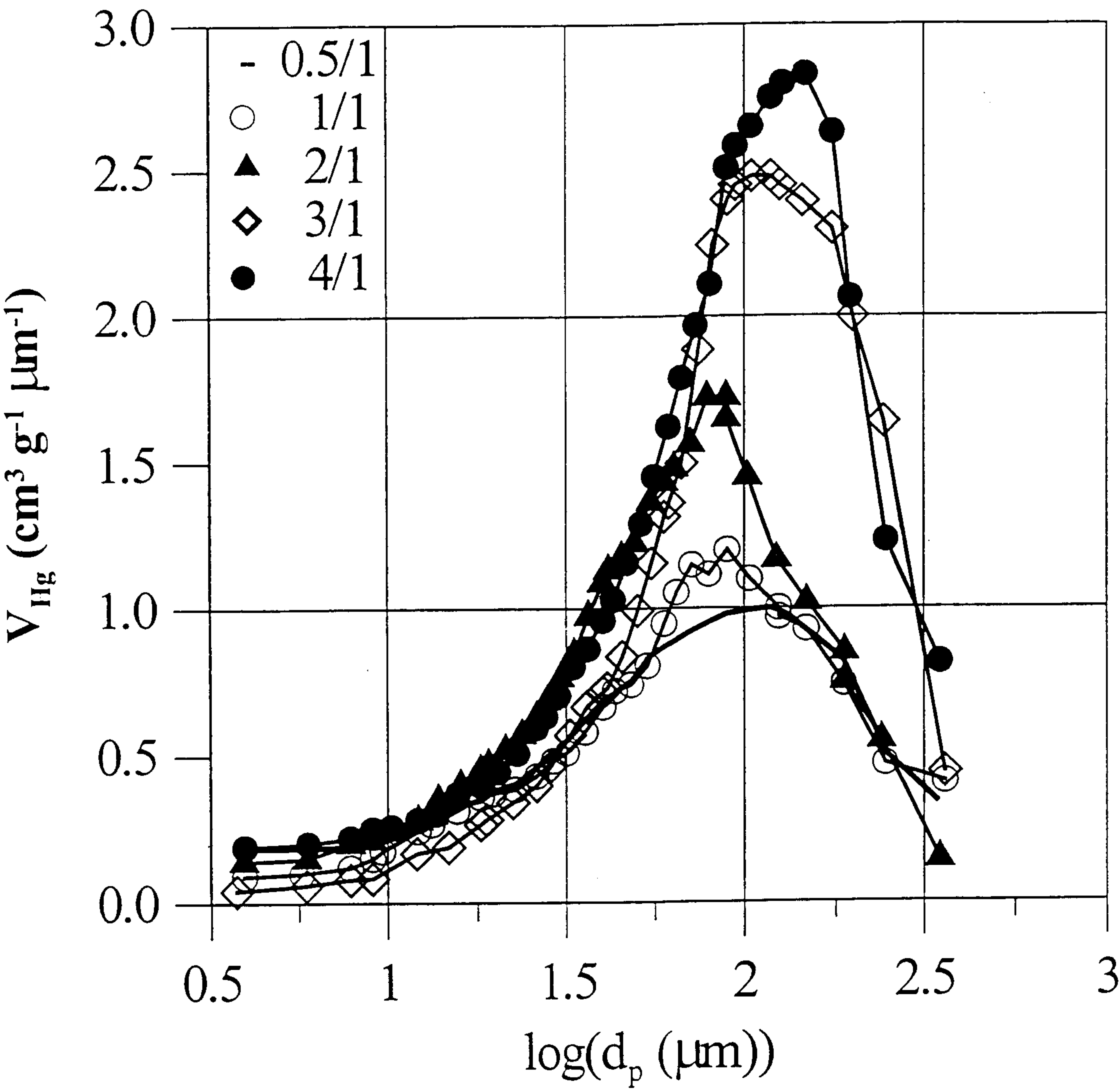


FIG. 4



5/5

FIG. 5

