

(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 décembre 2010 (02.12.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/136672 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 31/08 (2006.01) C01B 31/12 (2006.01)
C01B 31/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/000392

(22) Date de dépôt international :
27 mai 2010 (27.05.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0902539 27 mai 2009 (27.05.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 rue
Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **BROTHIER,
Meryl** [FR/FR]; 308 avenue de la Ravanasse, Lot N° 10,
F-13090 Aix en Provence (FR).

(74) Mandataire : **HENRY, Benoît**; Cabinet Breventia,
Conseil en Propriété Industrielle, 2, rue du Paradis,
F-68300 Saint-Louis (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
requises (règle 48.2.h))

(54) Title : SOLID CARBONACEOUS MATERIAL HAVING ONE OR MORE ADJUSTED PROPERTIES, PART
COMPRISING THE MATERIAL AND USES OF THE MATERIAL

(54) Titre : MATERIAU CARBONE SOLIDE A PROPRIETE(S) AJUSTEE(S), PIECE COMPRENANT LE MATERIAU,
UTILISATIONS DU MATERIAU

(57) Abstract : The invention relates to a solid carbonaceous material comprising at least one additive, the microstructure of this material being such that it has all of the following: a BET specific surface area of between 50 m²/g and 2000 m²/g; a total porosity of between 800 mm³/g and 1300 mm³/g, in which the volume due to the microporosity and to the mesoporosity represents between 10% and 80% of the volume of the total porosity; and an amorphous character such that the ratio of the amount of carbon having a graphitic structure to the total amount of carbon is between 20% and 95%. Such a material is used to catalyse the destruction of pollutants contained in a fluid. The invention also relates to a part comprising the material and to the uses of the material.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau carboné solide comprenant au moins un additif, la microstructure de ce matériau étant telle qu'il présente à la fois : une surface spécifique BET comprise entre 50 m²/g et 2000 m²/g; une porosité totale comprise entre 800 mm³/g et 1300 mm³/g, dans laquelle le volume dû à la microporosité et à la mésoporosité représente entre 10% et 80% du volume de la porosité totale; un caractère amorphe tel que le rapport entre la quantité de carbone de structure graphitique et la quantité de carbone total est compris entre 20 % et 95 %. Un tel matériau permet de catalyser la destruction de matières polluantes contenues dans un fluide. L'invention concerne également une pièce comprenant le matériau et les utilisations du matériau.

WO 2010/136672 A1

-1-

**MATERIAU CARBONE SOLIDE A PROPRIETE(S) AJUSTEE(S) ,
PIECE COMPRENANT LE MATERIAU, UTILISATIONS DU MATERIAU.**

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention appartient au domaine des
matériaux carbonés solides. Elle concerne plus
particulièrement un matériau carboné solide dont au moins
une propriété(s) peut être ajustée en vue de catalyser la
destruction des matières polluantes contenues dans un
10 fluide.

ETAT DE LA TECHNIQUE

A l'aide de procédés thermochimiques de gazéification,
la biomasse peut être convertie en un gaz de synthèse
15 essentiellement constitué de monoxyde de carbone (CO) et
d'hydrogène (H₂).

Ces procédés de conversion ont néanmoins pour
inconvenient qu'ils génèrent également des sous-produits de
dégradation (goudrons, suies, ...) qui polluent le gaz de
20 synthèse formé, pénalisant ainsi sa valorisation au travers
de procédés tels que des procédés de cogénération ou de
synthèse de biocarburant de type Fischer-Tropsch.

Afin d'obtenir un gaz de synthèse le plus pur
possible, une des solutions consiste à effectuer la
25 conversion thermochimique de la biomasse tout en catalysant
simultanément la destruction des matières polluantes
formées. Cette conversion est réalisée à une température le
plus souvent comprise entre 800°C à 1400°C, à l'aide par
exemple d'un procédé de conversion dit « moyenne
30 température » (800°C à 1000°C) ou « haute température »
(1100°C à 1400°C).

Les procédés de conversion de moyenne température
peuvent être catalysés à l'aide de catalyseurs minéraux tels

-2-

que ceux à base de minerais naturels (dolomite, olivine) ou de nickel.

Ces catalyseurs minéraux présentent néanmoins au moins un inconvénient tel qu'un coût de fabrication élevé, une
5 tendance à se désactiver (notamment par empoisonnement ou cokéfaction) et une faible tenue mécanique à partir de 900°C-1000°C qui empêche leur mise en œuvre dans les procédés de conversion haute température.

Les matériaux carbonés présentent quant à eux l'un des
10 meilleurs ratios efficacité/coût pour catalyser la destruction des matières polluantes, car ils sont généralement moins onéreux à produire (certains pouvant être fabriqués in situ) et moins sensibles à la baisse d'efficacité catalytique. Ils peuvent par ailleurs être
15 utilisés à une température supérieure à celle de mise en œuvre des catalyseurs minéraux, ce qui les destine en particulier à la catalyse des procédés de conversion haute température (1100°C à 1400°C).

Ces matériaux carbonés sont principalement issus du
20 traitement thermique i) du charbon (obtention de charbons actifs,...), ii) de la biomasse solide (résidu carboné solide obtenu par carbonisation/pyrolyse lente et le plus souvent spontanée de la biomasse), ou iii) de gaz tels que l'acétylène, le propylène (obtention de pyrocarbones ou de
25 suies).

Leur efficacité catalytique pourrait être améliorée en accentuant des caractéristiques intrinsèques telles que :

- le caractère amorphe (faible organisation structurelle) et la présence d'instabilités énergétiques
30 (valence libre, degré d'aromaticité, défaut ponctuel, lacune électronique, discontinuité, ...) qui sont propices à la formation de sites actifs ;

- la surface spécifique, une grande valeur de ce paramètre induisant généralement une efficacité
35 catalytique importante ;

-3-

- le rapport (microporosité et/ou mésoporosité) / porosité totale, les micropores et mésopores ayant pour avantage de limiter la gazéification et donc la consommation du matériau carboné, tout en participant au mécanisme
5 d'absorption dissociative du méthane et des goudrons ;

- la présence d'hétéroatomes, tels que l'oxygène ou l'hydrogène, qui peuvent former des espèces intermédiaires actives pour la conversion des polluants (en particulier des goudrons) ;

10 - la teneur en élément inorganique, catalyseur intrinsèque de certaines réactions de reformage/destruction des goudrons.

Or, il est à ce jour difficile ou impossible d'ajuster voire d'optimiser une ou plusieurs des caractéristiques des
15 matériaux carbonés de l'état de la technique précités en vue d'améliorer leur efficacité catalytique.

L'optimisation catalytique pose ainsi de nombreux problèmes pour la première catégorie de matériau carboné précitée (catalyseur issu du charbon).

20 Comme indiqué précédemment pour l'ensemble des catalyseurs carbonés, l'efficacité catalytique du charbon dépend notamment de son caractère amorphe. Par exemple, lors de la catalyse de la conversion du méthane, cette efficacité décroît lorsque l'on passe du lignite (structure amorphe) au
25 charbon bitumineux (structure turbostratique) puis au graphite (structure graphitique), comme cela est décrit dans le document « Bai Z. et al, Hydrogen production by methane decomposition over coal char, International Journal of Hydrogen Energy, 2006, vol. 31, pages 899-905 » [1].

30 Or, la structure d'un catalyseur carboné issu du charbon est fortement tributaire du charbon d'origine choisi pour l'élaborer. Il est en particulier très difficile d'accroître significativement le degré de caractère amorphe de ce catalyseur carboné par rapport à celui de son charbon
35 d'origine.

Concernant la surface spécifique d'un catalyseur issu du charbon, même si cette caractéristique peut être améliorée par traitement chimique (à la vapeur d'eau, au CO₂,...) comme cela est décrit dans la demande de brevet
5 EP 1897852 (KUREHA CORP) [4], un tel traitement n'est généralement pas compatible avec l'accroissement du rapport (microporosité et/ou mésoporosité)/porosité totale.

La quantité d'hétéroatomes de type oxygène ou hydrogène au sein du catalyseur dépendant là encore de celle
10 du charbon d'origine, elle est généralement faible et ne peut être aisément modifiée.

Enfin, la teneur en élément inorganique (tels que les cendres) est une autre caractéristique du catalyseur qui est limitée par la nature du charbon d'origine. Afin de remédier
15 à cela, les demandes de brevets US 4,087,378 (CARLSON DAVID H. J.) [2] et WO/1994/000383 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) [3] proposent d'imprégner un charbon avec un élément inorganique. Néanmoins, ces imprégnations tendent à recouvrir les sites actifs du charbon et à en
20 obstruer les pores, ce qui va à l'encontre de l'objectif d'augmentation de la surface spécifique et de la microporosité et/ou mésoporosité. De plus, ces procédés nécessitent des quantités de solution voire des temps d'imprégnation importants, ce qui les rend onéreux et
25 générateurs d'effluent.

Pour ce qui est de la deuxième catégorie de catalyseurs précitée, les matériaux carbonés issus de la biomasse solide peuvent éventuellement avoir une teneur en hétéroatomes (tels que l'oxygène et l'hydrogène) et un degré
30 d'aromaticité non négligeables, même si tout comme les charbons, de telles caractéristiques peuvent fortement varier selon la composition de la biomasse initiale et le traitement thermique ayant permis d'obtenir de tels matériaux.

35 Des imprégnations en élément inorganique ou des traitements chimiques visant à développer la surface

-5-

spécifique peuvent là encore être réalisés, mais ces procédés présentent globalement les mêmes inconvénients que ceux rencontrés avec les catalyseurs issus du charbon.

Concernant la dernière catégorie de catalyseurs précitée, les catalyseurs issus du traitement thermique de charges gazeuses présentent généralement une structure graphitique développée qui est défavorable à leur réactivité intrinsèque. Les pyrocarbones ont en particulier une structure relativement isotrope.

Ces catalyseurs développent par ailleurs une plus ou moins grande surface spécifique selon les paramètres du traitement thermique de fabrication.

Il est enfin difficile d'assurer la présence d'hétéroatome ou d'élément inorganique au sein de ce type de catalyseurs du fait de la nature même des précurseurs (charges gazeuses).

Il apparaît donc que les catalyseurs carbonés actuellement utilisés présentent une ou plusieurs caractéristiques qu'il est difficile ou impossible d'ajuster (voire d'optimiser) en vue d'accroître leur pouvoir de catalyse, notamment vis-à-vis des réactions de destruction des matières polluantes (en particulier les goudrons) contenues dans un gaz de synthèse obtenu par gazéification de la biomasse.

Un des buts de l'invention est précisément de répondre à ce besoin en fournissant un matériau carboné solide dont tout ou partie des caractéristiques de structure et/ou de composition peuvent être aisément modifiées, en vue notamment d'une plus grande efficacité en tant que catalyseur des réactions de destruction des matières polluantes contenues dans un gaz de synthèse.

EXPOSE DE L'INVENTION

La présente invention concerne ainsi un matériau carboné solide comprenant au moins un additif, la

-6-

microstructure dudit matériau carboné solide étant telle qu'il présente à la fois :

- une surface spécifique BET comprise entre 50 m²/g et 2000 m²/g,

5 - une porosité totale comprise entre 800 mm³/g et 1300 mm³/g, dans laquelle le volume dû à la microporosité et à la mésoporosité représente entre 10% et 80% du volume de la porosité totale,

10 - un caractère amorphe tel que le rapport entre la quantité de carbone de structure graphitique et la quantité de carbone total est compris entre 20% et 95%.

L'invention porte également sur les utilisations du matériau carboné solide, et une pièce comprenant ce matériau.

15 L'invention concerne par ailleurs un procédé de fabrication du matériau carboné solide, le matériau carboné solide susceptible d'être obtenu par ce procédé de fabrication, ainsi que des biohuiles additivées et des huiles synthétiques additivées (et leurs mélanges)
20 constituant les précurseurs de ce matériau.

D'autres objets, caractéristiques et avantages de l'invention vont maintenant être précisées dans la description qui suit, donnée à titre illustratif et non limitatif, en référence aux figures suivantes annexées.

25

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure 1 est un graphe représentant la variation de masse d'une biohuile de base en fonction de la température.

30 Les Figures 2a et 3a schématisent deux orientations possibles des graphènes de matériaux carbonés.

Les Figures 2b et 3b représentent des clichés de Microscopie Electronique à Transmission (MET) de matériaux carbonés.

35 La Figure 4 est un diagramme indiquant les étapes essentielles et les principales étapes optionnelles du procédé de fabrication de l'invention.

-7-

La Figure 5 illustre la capacité de régénération de la surface spécifique du matériau carboné solide de l'invention par ouverture de sa porosité initialement fermée.

La Figure 6 est un graphe représentant l'évolution de l'efficacité catalytique en fonction de la durée d'utilisation du matériau carboné solide de l'invention.

La Figure 7 est un graphe représentant la quantité de gaz se volatilisant lors du traitement thermique additionnel du procédé de fabrication de l'invention.

10

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

L'obtention conjointe d'une surface spécifique BET comprise entre 50 m²/g et 2000 m²/g et d'une porosité totale comprise entre 800 mm³/g et 1300 mm³/g, dans laquelle le volume dû à la microporosité et à la mésoporosité représente entre 10% et 80% du volume de la porosité totale, est inattendue, de telles valeurs pour les caractéristiques du matériau carboné solide de l'invention étant communément considérées comme incompatibles.

En effet, la surface spécifique d'un matériau carboné solide est le plus souvent développée en le soumettant à une attaque chimique et/ou thermique. Or, ce mode de fabrication de l'état de la technique ne permet pas d'obtenir une microporosité et une mésoporosité significatives. Ces porosités ont pourtant pour avantage de limiter la gazéification et donc la consommation du matériau carboné solide, tout en participant le cas échéant à la destruction de matières polluantes telles que le méthane et les goudrons contenus dans un fluide.

Les caractéristiques propres à la microstructure du matériau carboné solide de l'invention peuvent être déterminées comme indiqué ci-après.

La surface spécifique BET peut être mesurée à l'aide d'une méthode telle que celle définie dans la Norme DIN 66131 ou NF X 11 622.

35

La porosité totale (complément de la compacité) exprimée en mm^3/g peut quant à elle être déterminée par observation statistique d'images prises en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) en coupe du matériau carboné solide, ou par une méthode connue de l'homme du métier en métallurgie des poudres (par exemple la méthode de mesure telle que celle décrite dans la norme DIN 25494).

La porosité totale peut également être déterminée indirectement par une méthode connue de l'homme du métier dans laquelle on mesure pour le matériau carboné solide :

- la masse et le volume apparent (volume excluant la porosité fermée) afin de calculer la densité apparente,
- la porosité ouverte (par exemple par pycnométrie ou immersion) et la densité vraie (par exemple par flottation (mesure hydrostatique) de la densité de l'échantillon très finement broyé, ou par imagerie aux rayons X), ce qui permet de calculer la porosité fermée (en comparant densité vraie et densité apparente),
- la porosité totale qui est la somme de la porosité fermée et de la porosité ouverte.

La microporosité et la macroporosité se réfèrent à des pores telles que définies par la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), à savoir des pores présentant respectivement un diamètre moyen inférieur à 2 nm et supérieur à 50 nm. La mésoporosité désigne des pores de diamètre moyen intermédiaire, à savoir un diamètre moyen compris entre 2 nm et 50 nm.

La répartition de la taille moyenne des pores peut notamment être déterminée par analyse statistique d'image prise en Microscopie Electronique ou par une méthode telle que celle décrite dans « Adsorption of CO , and SO_2 on activated carbons with a wide range of micropore size distribution, M. MOLINA-SABIO and Al., Carbon, 1995, Vol. 33, No. 12, Pages 1777-1782 » [9].

Afin de déterminer son caractère amorphe, les quantités de carbone de structure graphitique et de carbone

total du matériau carboné solide peuvent être mesurées par diffraction aux rayons X.

Le matériau carboné solide de l'invention ne comprenant pas d'additif présente généralement à 25°C une composition élémentaire conforme à la formule $\text{CH}_x\text{O}_y\text{E}_z$.

Les indices stœchiométriques x et y sont tels que $0 \leq x \leq 1,5$ et $0 \leq y \leq 1$ et/ou $0,01 < x+y < 2,5$.

Préférentiellement, ces indices sont tels que $0,003 \leq x \leq 0,03$ et/ou $0,001 \leq y \leq 0,008$.

L'élément E représente un ou plusieurs éléments, tel(s) que défini(s) ci-après pour la biohuile de base. La valeur de l'indice « z » peut être telle que la proportion massique au sein du matériau carboné solide de l'élément E (ou le cas échéant de la somme des éléments E) est inférieure à 1%.

A titre d'exemple, la composition élémentaire sans additif du matériau carboné solide de l'invention est $\text{CH}_{0,19}\text{O}_{0,04}$ à 1000°C, les indices stœchiométriques de l'hydrogène et de l'oxygène pouvant varier à plus ou moins 30% atomique, préférentiellement à plus ou moins 15% atomique.

Généralement, la densité apparente du matériau carboné solide sans additif représente moins de 90% (voire moins de 80%) de la densité théorique du graphite généralement considérée comme étant égale 2,25.

Préférentiellement, le matériau carboné solide de l'invention présente une ou plusieurs des caractéristiques de microstructure suivante(s) :

- une surface spécifique BET comprise entre 200 m^2/g et 2000 m^2/g ;

- le volume dû à la microporosité et à la mésoporosité représente entre 20% et 80% du volume de la porosité totale ;

- le rapport entre la quantité de carbone de structure graphitique et la quantité de carbone total est compris

-10-

entre 20% et 80% (encore plus préférentiellement entre 20% et 50%) ;

- la porosité fermée représente entre 1% et 60% du volume de ladite porosité totale (encore plus
5 préférentiellement entre 20% et 60%, voire entre 40% et 60%).

L'intérêt du matériau carboné solide en tant que catalyseur réside notamment dans sa porosité spécifique.

Dans l'ensemble de la description de l'invention, le
10 terme « catalyseur » peut également désigner un pseudo-catalyseur, à savoir un matériau carboné solide qui est en tout ou partie consommé au cours de la réaction qu'il favorise (on considère ici qu'il s'agit d'une catalyse malgré la consommation du pseudo-catalyseur). Un pseudo-
15 catalyseur carboné solide peut par exemple être consommé par la réaction de gazéification qu'il catalyse.

Les pores ouverts du matériau carboné solide sont en contact direct avec le milieu extérieur. Ils augmentent ainsi sa surface spécifique et donc son pouvoir
20 catalytique.

A l'issue d'une utilisation prolongée du matériau carboné solide, notamment en tant que catalyseur, les pores ouverts peuvent toutefois être obstrués par les produits issus des réactions catalysées, ou leur paroi peut être
25 consommée lorsqu'il agit en tant que pseudo-catalyseur.

Ces deux phénomènes peuvent fortement réduire la durée de vie du matériau carboné solide. Ils n'affectent toutefois pas les pores fermés du matériau carboné solide, ces derniers n'étant pas accessibles par le milieu extérieur.

30 Avantageusement, le matériau carboné solide comprend donc une part importante de pores fermés qui sont en outre répartis le plus souvent de façon homogène dans l'ensemble de son volume. Ces pores fermés peuvent permettre de régénérer le matériau carboné solide pour compenser la
35 diminution de surface spécifique due à la perte de la porosité ouverte initiale.

Cette régénération peut être réalisée soit par broyage du matériau carboné solide, soit par l'ouverture progressive de la porosité initialement fermée dans le cas où le matériau carboné solide agissant en tant que pseudo-catalyseur est par exemple consommé par gazéification lors de son utilisation en atmosphère contenant de la vapeur d'eau ou du CO₂.

Cette capacité du matériau carboné solide de l'invention à se régénérer est illustrée par la Figure 5 dans laquelle l'ouverture progressive de la porosité fermée (notée PF) permet de créer une nouvelle porosité ouverte (notée PO₂) qui vient s'ajouter à la porosité ouverte initiale (notée PO₁) du matériau carboné solide.

Comme schématisé sur la Figure 6, la surface spécifique du matériau carboné solide reste ainsi stable plus longtemps ou diminue moins rapidement en cours d'utilisation, ce qui permet notamment de prolonger son pouvoir catalytique.

Toujours préférentiellement, le matériau carboné solide de l'invention présente une ou plusieurs des caractéristiques de composition suivante(s) :

- ledit au moins un additif est réparti de façon homogène dans la masse du matériau carboné solide (à savoir au sein de la matière constitutive du matériau carboné solide, ce qui exclue les pores de ce matériau) ;

- le matériau carboné solide comprend, en poids supplémentaire par rapport au poids de carbone qui le constitue, de 0,1% à 1% d'oxygène et/ou de 0,025% à 0,25% d'hydrogène en poids ayant pour origine les molécules constitutives d'une biohuile de base ;

- ledit au moins un additif est un type d'additif ou un mélange de plusieurs additifs de même type ou de types différents choisi(s) parmi le groupe consistant en une particule solide, un élément inorganique, un composé comprenant de l'hydrogène et/ou de l'oxygène et un gaz ;

-12-

- ledit additif est ladite particule solide constituant de 5% à 70% (voire de 10% à 40%) en poids dudit matériau carboné solide ;

5 - ladite particule solide est composée à plus de 50% en poids de carbone ;

- ladite particule solide est le résidu carboné obtenu par une pyrolyse rapide de la biomasse ;

- ladite particule solide a une taille moyenne comprise entre 0,1 μm et 50 μm ;

10 - ledit additif est ledit élément inorganique constituant de 0,1% à 30% (voire de 5% à 25%) en poids dudit matériau carboné solide ;

- ledit élément inorganique est choisi parmi le groupe consistant en K, Mg, Fe, Ni, Co et leurs mélanges ;

15 - le matériau carboné solide comprend, en poids supplémentaire par rapport au poids de carbone qui le constitue, de 1% à 130% (voire de 10% à 130%) d'oxygène et/ou de 0,1% à 12,5% (voire de 1% à 12,5%) d'hydrogène en poids apporté(s) par ledit composé en tant qu'additif ;

20 - ledit composé comprenant de l'hydrogène et/ou de l'oxygène est un oxyde métallique ;

- ledit additif est ledit gaz constituant de 0,1% à 5% en poids dudit matériau carboné solide.

25 Dans un mode de réalisation particulier, le matériau carboné solide se présente en tant que préforme solide destinée à réaliser une pièce de géométrie déterminée.

30 L'invention concerne par ailleurs l'utilisation en tant que catalyseur du matériau carboné solide, de préférence pour catalyser la destruction des matières polluantes contenues dans un fluide.

Un tel fluide est notamment un gaz ou un liquide tel qu'une huile, une eau résiduaire.

35 Préférentiellement, le matériau carboné solide de l'invention catalyse la destruction des matières polluantes contenues dans un gaz de synthèse issu de la conversion thermochimique de la biomasse. Cette destruction peut

éventuellement être réalisée simultanément ou à la suite de la conversion thermochimique de la biomasse à moyenne ou haute température (800°C à 1200°C) indiquée précédemment.

L'invention porte également sur l'utilisation du
5 matériau carboné solide pour fabriquer un élément de filtration. Le matériau carboné solide peut ainsi être mis en forme pour constituer un élément filtrant dans lequel la porosité ouverte est privilégiée vis-à-vis de la porosité de porosité fermée, par exemple en broyant le matériau carboné
10 solide de l'invention sous forme de poudre.

L'invention porte par ailleurs sur une pièce comprenant le matériau carboné solide.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un matériau carboné solide, comprenant les
15 étapes successives suivantes :

a) on incorpore au moins un additif dans une biohuile de base issue de la pyrolyse rapide de la biomasse afin de préparer une biohuile additivée ;

b) on effectue une chauffe de ladite biohuile
20 additivée en lui appliquant une vitesse de chauffe comprise entre 50°C/s et 5000°C/s pendant une durée d'application de la vitesse de chauffe d'au moins 0,1 s, afin d'obtenir ledit matériau carboné solide.

Le terme « chauffe » désigne un traitement thermique
25 effectué en absence d'oxygène (thermolyse) ou en défaut de ce dernier (pyrolyse), la présence d'oxygène n'étant généralement pas rédhibitoire pour la mise en œuvre du procédé de fabrication de l'invention, tant que sa concentration ne dépasse pas quelques % (typiquement 3%) du
30 volume de l'atmosphère réactionnelle dans laquelle se déroule ce procédé.

Par commodité de lecture, dans l'ensemble de la présente description, le terme « biohuile de base » désigne la biohuile de base issue de la pyrolyse rapide de la
35 biomasse.

Cette biohuile de base peut généralement être définie en termes de composition, de structure et de propriétés comme décrit dans l'ouvrage « Fast Pyrolysis of Biomass : A handbook, CPL Press, 2008, Bridgwater A.V. et al, ISBN-13 : 978-1872691077 » [7], en particulier les chapitres 1, 2, 5, 7, 9, 11.

La biohuile de base répond généralement aux critères suivants.

Elle se présente sous forme d'une substance comprenant généralement, dans des proportions variables, au moins une molécule (de préférence toutes les molécules) appartenant au groupe constitué des phénols, des sucres, des alcools, des acides organiques et de l'eau.

La composition élémentaire moyenne de la biohuile de base peut en particulier être telle que, soumise à une température croissant à une vitesse inférieure à 100°C/minutes, cette biohuile présente généralement une variation de masse (dM/dT) dans laquelle les molécules qu'elle contient se divisent le plus souvent selon trois gammes principales de température de volatilisation (pouvant pour partie être reliées à leur masse moléculaire) comme cela est illustré sur la Figure 1 ou décrit par exemple dans les documents « Branca C. et al., Multistep mechanism for the devolatilization of biomass fast pyrolysis oils, Industrial Eng. Chem. Research, 2006, 45, 5891 » [5] ou « Garcia-Perez M. et al., Characterisation of bio-oils in chemical families, Biomass and bioenergy, 2007, vol. 31, pages 222-242 » [6].

A une température de 25°C, cette composition peut généralement être représentée par une formule brute du type $\text{CH}_{1,9}\text{O}_{0,7}\text{E}_\varepsilon$, les indices stœchiométriques de l'hydrogène et de l'oxygène pouvant varier à plus ou moins 30% atomique. L'élément « E » représente un ou plusieurs éléments, différent(s) de C, H ou O, choisi(s) appartenant par exemple au groupe consistant en Si, N, K, Mg, Na et P. La valeur de l'indice « ε » est généralement telle que la proportion

massique au sein de la biohuile de base de l'élément E (ou le cas échéant de la somme des éléments E) est inférieure à 1%.

La biohuile de base présente généralement un caractère
5 amorphe tel que la proportion de carbone cyclique (cycle saturé, ou insaturé de type aromatique) peut varier de 20% à 80% (de préférence de 30% à 70%) par rapport au nombre total d'atomes de carbone constitutifs de la biohuile de base, de telle sorte que :

10

$$0,2 \leq (C_{\text{cycle insaturé}} + C_{\text{cycle saturé}}) / C_{\text{total}} \leq 0,8$$

Les quantités « Ccycle insaturé », « Ccycle saturé »,
et « Ctotal » peuvent être évaluées par des méthodes connues
15 de l'homme du métier telles que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ou la Microscopie Electronique à Transmission (MET).

En pratique, le nombre d'atomes de carbone intégrés
dans un cycle (saturé ou non) dans la biohuile de base est
20 le plus souvent inférieur (en général d'au moins 10%) à celui de tout type de charbon ou du résidu carboné solide obtenu à l'issue d'une pyrolyse de la biomasse.

Ces critères sont généralement transmis en tout ou
partie à la biohuile additivée après ajout d'un additif à la
25 biohuile de base.

La biohuile de base constitue la phase liquide obtenue
à l'issue de la pyrolyse rapide de la biomasse, après
élimination éventuelle des phases gazeuse et/ou solide
obtenues le cas échéant à l'issue de cette pyrolyse.

30 La biohuile de base et la biohuile additivée peuvent donc être liquides. Cet état n'est généralement pas stable : à température ambiante, ces biohuiles peuvent se figer plus ou moins rapidement, typiquement au bout d'une semaine à quelques mois en fonction des conditions de stockage
35 (luminosité, humidité,...). Une pâte est alors obtenue. Elle

-16-

constitue un état intermédiaire entre une phase liquide et une phase solide.

Si nécessaire, le passage de la biohuile de base ou de la biohuile additivée d'un état liquide à un état pâteux
5 peut être accéléré voire provoqué en la soumettant à une pyrolyse lente consistant généralement à appliquer une température comprise entre 100°C et 600°C selon une vitesse de montée en température inférieure à 100°C/s.

La biohuile de base est issue de la pyrolyse rapide de
10 la biomasse.

La biomasse recouvre toute substance organique carbonée pouvant devenir une source d'énergie (bois, végétaux, déchets organiques,...), tel que cela est notamment défini dans l'article 2 de la Directive Européenne
15 2001/77/CE du 27 septembre 2001.

La biomasse peut ainsi être constituée en tout ou partie d'une matière condensée carbonée d'origine naturelle telle que le charbon, les boues, voire le gaz naturel ou le méthane qui sont alors liquéfiés.

De préférence, la biomasse est de type
20 lignocellulosique. Elle comprend alors généralement au moins une molécule choisie parmi le groupe consistant en la lignine (dans ses différentes formes, ou de molécules issues de sa transformation ou purification), la cellulose,
25 l'hémicellulose, et un produit de dégradation de ces molécules.

La pyrolyse rapide de la biomasse par laquelle la biohuile de base est obtenue se caractérise généralement par une pyrolyse dans laquelle on applique une température
30 comprise entre 400°C et 1000°C selon une vitesse de pyrolyse comprise entre 100°C/s et 1000°C/s.

Il s'agit par exemple d'une pyrolyse dite « pyrolyse flash » dans laquelle on peut appliquer une température inférieure à 1000°C à une vitesse de pyrolyse comprise entre
35 500°C/s et 1000°C/s.

-17-

Alternativement, la biohuile de base peut être remplacée dans le procédé de fabrication de l'invention par une huile synthétique de base, à savoir une huile qui résulte du mélange de molécules spécifiques incorporées aux concentrations voulues afin d'imiter la biohuile de base et/ou ses propriétés.

L'huile synthétique de base doit répondre à plusieurs critères.

Ainsi, elle se présente sous forme d'une substance comprenant, dans des proportions variables, au moins une molécule (de préférence toutes les molécules) appartenant au groupe constitué des phénols, des sucres, des alcools, des acides organiques et de l'eau.

Par ailleurs, l'huile synthétique de base présente un caractère amorphe identique à celui de la biohuile de base, ainsi qu'une composition à une température de 25°C qui répond à la même formule brute du type $\text{CH}_{1,90,7}\text{E}_\text{e}$ que celle de la biohuile de base.

Une huile synthétique additivée peut être obtenue après incorporation dans l'huile synthétique de base d'au moins un additif conforme à l'invention. Elle peut à son tour imiter la biohuile additivée et/ou ses propriétés, et se substituer en tout ou partie à la biohuile additivée dans l'invention (notamment dans le procédé de fabrication de l'invention), en particulier dans ses modes de réalisation préférentiels, afin d'obtenir le matériau carboné solide.

A titre d'exemple, le tableau 1 illustre la composition en masse d'une huile synthétique de base.

Tableau 1

Molécules	% massique
Phénol	11,0
Acide Acétique	23,5
Levoglucosan	6,0
Eugénol	19,0
Lignine (ou éléments constitutifs de type monolignols)	3,5
Acide Hexadécanoïque	8,0
Naphtalène	0,5
P-Xylène	0,5
Eau	28,0

5 Une des caractéristiques essentielles du procédé de fabrication de l'invention réside dans la mise en œuvre d'une biohuile additivée présentant une ou plusieurs caractéristiques conférées en particulier par le ou les additif(s) qu'elle contient.

10 De façon inattendue, alors que l'état de la technique subit le plus souvent la présence d'une biohuile et s'efforce de stabiliser son état liquide initial (pour contrer sa tendance à la solidification sous forme d'une pâte), le procédé de l'invention tire au contraire profit de
15 cette tendance à la solidification pour transmettre au matériau carboné solide tout ou partie des caractéristiques avantageuses (notamment de structure et/ou de composition) de la biohuile additivée.

Cette tendance est même accentuée en augmentant la
20 vitesse de solidification de la biohuile additivée grâce à une autre caractéristique essentielle du procédé de l'invention qu'est la chauffe de la biohuile additivée, un tel traitement thermique permettant de solidifier la biohuile additivée tout en figeant au plus vite les
25 caractéristiques précitées de cette biohuile avant qu'elles ne se dégradent.

Pour obtenir un tel effet, la chauffe de la biohuile additivée se caractérise par une vitesse de montée en température comprise entre 50°C/s et 5000°C/s.

5 Une vitesse de montée en température supérieure à 5000°C/s n'est toutefois pas rédhibitoire pour la mise en œuvre du procédé de fabrication de l'invention.

Dans de telles conditions, le matériau carboné solide est généralement obtenu en effectuant la chauffe de la biohuile additivée pendant une durée d'application de la
10 vitesse de chauffe d'au moins 0,1 s (en pratique, une durée d'application de la vitesse de chauffe d'au moins 0,1 s et inférieure à la durée permettant d'atteindre la température de sublimation du matériau carboné solide, soit généralement une durée d'application de la vitesse de chauffe comprise
15 entre 0,1 s et 10 s).

Alternativement, la durée d'application de la vitesse de chauffe est telle que la masse du matériau carboné solide représente au moins 10% (de préférence entre 10% et 50%) de la masse de la biohuile additivée, soit une perte de masse
20 (différence entre la masse de la biohuile additivée et la masse du matériau carboné solide, divisée par la masse de la biohuile additivée) qui est au plus de 90% (de préférence une perte de masse comprise entre 50% et 90%). Cette perte de masse au cours de la chauffe correspond à la perte par
25 volatilisatation de molécules constitutives (ou résultant de leur chauffe) de la biohuile additivée.

Avantageusement, l'état sous lequel se présente la biohuile additivée (en particulier l'état liquide) est favorable à l'absorption optimale de l'énergie thermique
30 nécessaire à sa solidification rapide, et ce malgré l'application de la vitesse de chauffe de l'invention correspondant à un gradient de température compris entre 50°C/s et 5000°C/s.

La chauffe selon l'invention peut être obtenue par
35 différentes techniques connues de l'homme du métier.

Une vitesse de chauffe comprise entre 50°C/s et 5000°C/s peut être obtenue en chauffant la biohuile additivée par sonochimie, par micro-onde, ou à l'aide d'un four à piston permettant d'imposer un choc thermique à la biohuile additivée tel que le four à piston décrit dans le document « Résistance aux chocs thermiques des céramiques Thermomécaniques, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 1991, P. PEIGNE » [8].

Lorsque la vitesse de chauffe selon l'invention est comprise entre 50°C/s et 1000°C/s, la chauffe peut consister en une « pyrolyse flash » pouvant être réalisée à l'aide de méthodes connues de l'homme du métier telles que celles utilisant un pyrolyseur par ablation ou un four cyclone.

De préférence, la vitesse de chauffe du procédé de l'invention est comprise entre 1500°C/s et 5000°C/s (encore plus préférentiellement entre 2000°C/s et 5000°C/s) afin d'atteindre une vitesse de solidification encore plus élevée. Une telle vitesse permet un transfert optimal des caractéristiques précitées de la biohuile additivée vers le matériau carboné solide, voire le cas échéant la création de micro-explosions dues au fait que la vitesse de volatilisation de certaines molécules de la biohuile additivée devient plus faible que la vitesse d'absorption de l'énergie thermique par cette même biohuile. Ces micro-explosions conduisent au fractionnement de la biohuile additivée, ce qui accentue les effets avantageux de la solidification rapide provoquée par une vitesse de chauffe élevée.

La température minimale pouvant être atteinte au cours de la chauffe est généralement de 100°C (température à partir de laquelle se produit la vaporisation de l'eau et donc la solidification de la biohuile additivée).

De préférence, la température minimale est celle à partir de laquelle toutes les molécules constitutives de la biohuile additivée sont pyrolysées, à savoir le plus souvent

une température comprise entre 500°C et 600°C à laquelle tous les dérivés lignitiques ont été carbonisés.

La température maximale de la chauffe n'a pour seule limite que la destruction par sublimation du matériau carboné solide. Toutefois, cette température maximale est
5 préférentiellement de 2000°C (température de graphitisation de la plupart des matières carbonées à pression atmosphérique) afin de conserver au mieux le caractère amorphe du matériau carboné solide.

10 La température appliquée au cours de la chauffe est ainsi le plus souvent comprise entre 500°C et 2000°C.

Préférentiellement, la température maximale de la chauffe est fixée de telle sorte qu'au moins un des éléments inorganiques contenus dans la biohuile additivée ne se
15 volatilise pas complètement, ou qu'au moins un de ces éléments inorganiques (ou leurs mélanges) ne se liquéfie pas.

Encore plus préférentiellement, cette température maximale est inférieure à 1300°C-1400°C, température au-delà
20 de laquelle les composés comprenant de l'hydrogène et/ou de l'oxygène se volatilisent généralement tous de façon significative (comme cela est illustré par la Figure 7) et le matériau carboné solide peut se densifier par diminution de sa porosité.

25 Bien entendu, ces valeurs de températures minimale et maximale sont données à pression atmosphérique. L'homme du métier saura les adapter en fonction de la pression de mise en œuvre du procédé de fabrication de l'invention. Ces valeurs de température lui permettent de calculer la durée
30 minimale d'application de la vitesse de chauffe (le plus souvent 0,1 s) et la durée maximale d'application de la vitesse de chauffe (le plus souvent 10 s), en fonction de la vitesse de chauffe appliquée à la biohuile additivée.

Concernant l'additif incorporé à la biohuile de base
35 du procédé de fabrication de l'invention, il peut s'agir de tout type d'additif connu de l'homme du métier pour conférer

-22-

une propriété déterminée, sachant que le terme « additif » employé dans l'ensemble de la présente description ou chaque additif décrit ci-après (particule solide, élément inorganique, ...) désigne un type d'additif.

5 L'additif incorporé représente généralement de 0,5% à 70% du poids de la biohuile additivée.

Idéalement, l'additif est soluble dans la biohuile de base hormis le cas indiqué ci-après où il consiste en une particule solide.

10 Si nécessaire, la biohuile de base est portée à une température comprise entre 20°C et 90°C afin de faciliter l'incorporation de l'additif.

L'incorporation de l'additif peut être réalisée par simple mélange de la biohuile de base sous forme liquide avec l'additif, ce qui permet d'obtenir un mélange particulièrement homogène.

Lorsque la biohuile de base est sous forme de pâte, cette incorporation peut être réalisée par mélange/malaxage.

20 L'additif incorporé permet en particulier de conférer un pouvoir catalytique amélioré au matériau carboné solide qui agit alors en tant que catalyseur.

Le pouvoir catalytique du matériau carboné solide est favorisé par le fait que tout ou partie du caractère complexe et hétérogène de la biohuile de base (notamment la présence de défauts structuraux, d'hétéroatomes tels que l'oxygène et l'hydrogène, le caractère amorphe, la composition) est avantageusement transféré au matériau carboné solide, via la biohuile additivée, par le procédé de fabrication de l'invention.

30 Ce pouvoir catalytique est notamment favorisé par le caractère amorphe qui est compris entre 20% et 95%, sachant que la présence d'une quantité d'au moins 5% de carbone total ne présentant pas de structure graphitique permet d'obtenir notablement un tel effet avantageux.

Préférentiellement, le caractère amorphe du matériau carboné solide est compris entre 20% et 50%, encore plus préférentiellement compris entre 20% et 40%.

5 Le pouvoir catalytique du matériau carboné solide est par ailleurs amélioré par la vitesse de montée en température propre à la chauffe (et en particulier par une valeur élevée de cette vitesse), une telle chauffe ayant notamment pour avantages :

10 - d'augmenter la porosité totale du fait du dégazage rapide imposé par le gradient thermique pouvant être élevé de la chauffe.

15 - de minimiser ou éviter la graphitisation (voire détruire les structures graphitiques), afin de préserver au mieux le caractère hétérogène de la biohuile additivée. La microstructure du matériau carboné solide de l'invention est alors telle qu'une partie des graphènes (unités structurales du graphite) qu'il contient présente des orientations anisotropes (structure à plans clivés) telle qu'illustrée par le schéma de la Figure 2a et par le cliché de
20 microscopie électronique à transmission (MET) de la Figure 2b. Cette microstructure est à comparer à la microstructure classique du graphite (graphènes à plans parallèles) illustrée par les Figures 3a et 3b ;

25 - de limiter la vaporisation i) de substances volatiles ou semi-volatiles à effet catalytique qui peuvent être initialement contenues dans la biohuile de base (par exemple des composés comprenant de l'hydrogène et/ou de l'oxygène) et/ou ii) la perte d'un additif compris dans la biohuile additivée.

30 Préférentiellement, ledit au moins un additif incorporé à la biohuile de base afin de préparer une biohuile additivée est un type d'additif ou un mélange de plusieurs additifs de même type ou de types différents choisi(s) parmi le groupe consistant en une particule
35 solide, un élément inorganique, un composé comprenant de

-24-

l'hydrogène et/ou de l'oxygène, un tensioactif, un gaz, un agent oxydant et un agent porogène.

La biohuile additivée peut ainsi comprendre un mélange de plusieurs additifs de même type (par exemple plusieurs
5 additifs du type tensioactif qui présentent une structure distincte) ou de types différents (par exemple une particule solide et un tensioactif).

Les pourcentages en poids pour chaque type d'additif contenu dans la biohuile additivée tels qu'ils sont indiqués
10 ci-après se réfèrent au pourcentage en poids pour cet additif lorsqu'il est le seul de ce type, ou le cas échéant à la somme des pourcentages en poids des additifs de même type lorsqu'ils sont plusieurs.

L'additif incorporé à la biohuile de base peut être
15 une particule solide (à savoir un type de particule solide).

Préférentiellement, ladite particule solide constitue de 5% à 70% en poids de ladite biohuile additivée (encore plus préférentiellement de 30% à 70% en poids). Cette quantité fait en sorte que l'émulsion formée présente
20 généralement une viscosité telle que la biohuile additivée est pompable en vue de l'industrialisation du procédé de l'invention. Elle peut néanmoins varier en fonction de paramètres tels que la granulométrie des particules ou l'énergie appliquée pour réaliser l'émulsion.

Ladite particule solide a préférentiellement une
25 taille moyenne comprise entre 0,1 μm et 50 μm , encore plus préférentiellement entre 1 μm et 10 μm .

Cette taille moyenne correspond à la valeur moyenne du diamètre de la particule solide lorsqu'elle est
30 substantiellement sphérique, ou à la valeur moyenne de ses dimensions principales lorsqu'elle n'est pas substantiellement sphérique.

La taille moyenne de la particule solide suit de préférence une distribution granulométrique au moins
35 bimodale. Cette distribution peut être déterminée par diffraction laser ou selon la méthode définie par la norme

ISO 15901-1 : 2005, à l'aide par exemple d'un microtomographe à rayons X haute résolution ou d'un tomographe radiographe haute énergie.

De préférence, le rapport de hauteur entre un premier
5 profil de répartition centrée sur une taille moyenne déterminée et un second profil de distribution centrée sur la taille moyenne immédiatement supérieure est de 10, ce qui a pour effet de favoriser une teneur en poids élevée de particule solide au sein de la biohuile additivée en
10 s'approchant du modèle d'empilement compact.

Ainsi, dans le cas d'une distribution granulométrique trimodale dans laquelle les profils P1, P2 et P3 désignent des profils centrés sur une taille moyenne croissante, les hauteurs correspondantes de ces profils sont tels que :
15 $H1/H2 = H2/H3 = 10$.

La particule solide a pour avantage qu'elle constitue un point de nucléation et d'hétérogénéité qui favorise la polycondensation des molécules contenues dans la biohuile additivée, et donc son passage de l'état liquide à l'état de
20 pâte, voire à l'état solide lorsqu'elle est soumise au procédé de fabrication de l'invention.

La particule solide permet par ailleurs de créer des défauts structurels dans la biohuile additivée, ce qui permet d'augmenter le caractère amorphe du matériau carboné
25 solide obtenu par le procédé de l'invention.

Enfin, elle constitue un point d'accrochage de germination par présence de défauts qui favorise la formation de bulles lors du fractionnement de la biohuile additivée.

30 Ladite particule solide est de préférence composée à plus de 50% en poids de carbone. Cette particule solide carbonée fait par exemple partie de la famille des fines (particules comprenant une ou plusieurs substances carbonées (ou leurs dérivés) telles que lignine, cellulose, biomasse,
35 et de préférence charbon, charbon actif). Il s'agit par exemple du résidu carboné solide obtenu par une pyrolyse

-26-

rapide de la biomasse, par exemple la biomasse lignocellulosique, un tel résidu conférant un pouvoir catalytique accru au matériau carboné solide dans lequel il est incorporé.

5 A titre d'exemple, le Tableau 2 indique la composition élémentaire moyenne du bois et des résidus carbonés qu'il permet d'obtenir par pyrolyse lente à différentes températures.

Tableau 2

10

Produit	Composition	% massique en carbone
Bois	$\text{CH}_{1,53}\text{O}_{0,74}$	47,3
Résidu carboné à 400°C	$\text{CH}_{0,58}\text{O}_{0,19}$	76,8
Résidu carboné à 600°C	$\text{CH}_{0,27}\text{O}_{0,07}$	89,6
Résidu carboné à 800°C	$\text{CH}_{0,28}\text{O}_{0,06}$	90,6

De par leur teinte généralement noire, les particules solides carbonées constituent autant de corps noirs (au sens
15 thermique du terme) ayant la capacité de générer par rayonnement une élévation forte et localisée de la température, ce qui favorise une vitesse élevée de solidification de la biohuile additivée au cours du procédé de l'invention.

20 L'additif incorporé à la biohuile de base peut également être un élément inorganique.

Il peut être apporté sous forme native, de composé comprenant l'élément inorganique, ou de sel. Ces formes peuvent comprendre plus d'un élément inorganique.

25 De préférence, ledit élément inorganique en tant qu'additif constitue de 0,1% à 30% en poids de ladite biohuile additivée (encore plus préférentiellement de 5% à 30%, voire 10% à 30%).

30 Cette quantité se réfère au seul poids de l'élément inorganique, en faisant abstraction du fait qu'il est compris ou non dans un composé (ou un sel) incorporant l'élément inorganique.

Ledit élément inorganique est préférentiellement choisi parmi le groupe consistant en K, Mg, Fe, Ni, Co et leurs mélanges.

Généralement, à la température d'utilisation du
5 matériau carboné solide auquel il est incorporé, l'élément inorganique est sous forme solide et/ou il ne produit pas de précipité, de liquide voire de matière volatile ou semi-volatile susceptible de constituer une matière polluante. Il permet alors de catalyser certaines réactions de
10 reformage/destruction des goudrons.

Avantageusement, la présence d'un élément inorganique au sein de la biohuile additivée permet d'éviter les inconvénients des méthodes de l'état de la technique dans lesquelles une imprégnation en élément inorganique est
15 réalisée a posteriori sur un catalyseur solide carboné, ces inconvénients étant en particulier le bouchage des sites actifs, la mauvaise répartition de l'élément inorganique, la production d'effluents ainsi que des coûts de production plus élevés.

L'additif peut également être constitué par un composé comprenant de l'hydrogène et/ou de l'oxygène, de telle sorte que la biohuile additivée présente un excès d'au moins un de ces hétéroatomes par rapport à la composition élémentaire moyenne de la biohuile de base. Cet excès est généralement
20 tel que ladite biohuile additivée comprend, en quantité supplémentaire par rapport à ladite biohuile de base, de 5% à 30% de moles d'oxygène et/ou de 5% à 50% de moles d'hydrogène apportée(s) par ledit composé en tant qu'additif. L'excès est en général maximal pour une
25 température, appliquée lors de la chauffe, qui est comprise entre 300°C et 1000°C.

Cette incorporation permet notamment de compenser la perte éventuelle, par exemple lors de la chauffe du procédé de l'invention, d'hydrogène et/ou d'oxygène initialement
35 présents dans la biohuile de base.

Généralement, par rapport au résidu carboné issu de la pyrolyse de la biomasse dont un exemple de composition est indiqué dans le Tableau 2, le matériau carboné solide de l'invention peut ainsi présenter un excès en hydrogène et/ou oxygène qui subsiste jusqu'à une température de l'ordre de 1300°C. Au-delà de cette température, les composés hydrogéné et/ou oxygéné contenus dans la biohuile additivée ou initialement contenus dans la biohuile de base sont généralement volatilisés.

Préférentiellement, les composés hydrogéné et/ou oxygéné compris dans la biohuile additivée comprennent du carbone.

Encore plus préférentiellement, ils comprennent au moins en partie de l'oxygène sous forme d'une fonction de type $-C-O$, voire de type $-C=O$, ces fonctions présentant des énergies de liaison entre l'atome de carbone et l'oxygène qui garantissent une stabilité accrue de ce composé vis-à-vis de la température. Cette stabilité permet notamment d'éviter ou de limiter le dégazage de tels composés à la température d'utilisation du matériau carboné solide.

A titre d'exemple, le composé comprenant de l'hydrogène et/ou de l'oxygène peut être choisi parmi le groupe consistant en l'eau, les acides carboxyliques, les alcools, et/ou leurs mélanges.

Le composé comprenant de l'hydrogène et/ou de l'oxygène peut également comprendre un élément inorganique tel que défini précédemment. Ledit composé comprenant de l'hydrogène et/ou de l'oxygène est par exemple un oxyde métallique, de préférence l'oxyde de fer.

Un tensioactif peut également être incorporé en tant qu'additif à la biohuile de la base afin de faire mousser la biohuile additivée comme indiqué ci-après.

Ledit tensioactif en tant qu'additif constitue préférentiellement de 0,1% à 5% en poids de ladite biohuile additivée (encore plus préférentiellement entre 0,1 et 1%).

De préférence, ledit tensioactif est un tensioactif non ionique dont la composition élémentaire comprend avantageusement une part importante d'hydrogène et/ou d'oxygène, et/ou il est exempt d'élément inorganique tel que défini précédemment.

Le tensioactif non ionique est de préférence un ester de sucre ou un nonylphénol ethoxylate. L'ester de sucre peut être choisi parmi le groupe consistant en le stéarate d'éthyle, le stéarate de méthyle, l'oléate de méthyle, palmitate de méthyle, et/ou leurs mélanges.

Toujours préférentiellement, le tensioactif est un tensioactif qui ne comporte pas d'élément inorganique (tel que le sodium) néfaste à l'effet catalytique du matériau carboné solide ou favorisant la corrosion.

L'additif peut également consister en un gaz, le gaz ajouté se trouvant alors généralement dissous dans la biohuile additivée. La dissolution du gaz peut être favorisée en soumettant la biohuile additivée à une surpression (typiquement une pression comprise entre 1 et 30 bars).

Ce gaz est le plus souvent un gaz rare ou un gaz inerte (en particulier inerte chimiquement vis-à-vis du matériau carboné solide), tel que par exemple l'azote ou l'argon.

Généralement, la quantité de gaz ajouté est telle que ledit gaz en tant qu'additif constitue de 0,1% à 5% en poids de ladite biohuile additivée (préférentiellement de 1% à 5% en poids).

L'ajout du gaz à la biohuile de base peut être réalisé selon différentes méthodes.

Le gaz peut être ajouté directement à la biohuile de base, par exemple par barbotage.

Alternativement, le gaz ajouté est généré au sein de la biohuile de base à l'aide d'un agent porogène (de préférence soluble) qui constitue alors un additif au sens de l'invention.

-30-

L'agent porogène est alors généralement ajouté dans une quantité telle qu'il constitue en tant qu'additif de 0,1% à 1% en poids de ladite biohuile additivée.

Il est choisi parmi les agents porogènes connus de l'homme du métier.

Selon un autre mode de réalisation, le gaz ajouté est généré par oxydation de la biohuile de base par un agent oxydant, ce qui peut conduire au fractionnement extrême de la biohuile additivée sous forme d'une mousse.

Généralement, ledit agent oxydant constitue en tant qu'additif de 0,1% à 5% en poids de ladite biohuile additivée.

L'agent oxydant peut être une molécule telle que l'eau oxygénée, un acide, voire un gaz réactionnel oxydant tel que le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone ou l'oxygène.

Après ajout du gaz selon l'une de ces méthodes, ledit gaz en tant qu'additif subit généralement une détente au cours de ladite chauffe afin de former des bulles de gaz au sein de ladite biohuile additivée. La détente peut être précédée par une mise sous pression de la biohuile additivée (typiquement une pression comprise entre 1 et 30 bars).

Cette formation de bulles de gaz permet de générer une porosité totale (en particulier une porosité fermée) au sein du matériau carboné solide obtenu à l'issue de la chauffe. Elle consiste généralement à porter la biohuile additivée par le gaz à une température comprise entre 20°C et 90°C et une pression de 1 à 30 bars. Puis, au cours de la chauffe, une diminution brutale de la pression (pression comprise entre 0,1 à 20 bars) (ou le choc thermique due à cette chauffe) provoque la détente du gaz et génère des bulles de gaz dont le diamètre peut être inférieur à 1 µm, voire inférieur à 50 nm.

La formation de bulles de gaz peut être favorisée par la présence de particules solides en tant qu'additif qui constituent des points d'accrochage des bulles.

La taille des bulles peut être diminuée au sein de la biohuile additivée pour aboutir en particulier à des microbulles (des bulles de diamètre inférieur à 1 μm , voire à 50 nm) de sorte que la porosité totale résultante du matériau carboné solide comprend une part importante d'au moins un type de porosité telle que la microporosité, la mésoporosité, la porosité fermée.

Cette diminution de la taille des bulles peut être réalisée en :

- diminuant la pression du gaz en tant qu'additif lors de sa détente ou la taille moyenne de la particule solide en tant qu'additif, ou
- favorisant la vitesse de volatilisation et/ou dégradation de composés constitutifs de la biohuile additivée (par augmentation de la vitesse de chauffe), ce qui conduit au fractionnement des bulles.

Ainsi, préférentiellement, la porosité totale du matériau carboné solide est telle que le rapport (microporosité+mésoporosité) / (porosité totale) est compris entre 10% et 80%. Un tel rapport a pour avantage i) de limiter la gazéification et donc la consommation du matériau carboné solide de l'invention, et ii) de participer au mécanisme d'absorption dissociative du méthane et des goudrons.

La porosité totale résulte de la somme de la porosité ouverte et de la porosité fermée.

La porosité fermée peut représenter une part importante de la porosité totale du matériau carboné solide (de préférence entre 1% et 60% du volume de la porosité totale, encore plus préférentiellement entre 20% et 60%, voire entre 40% et 60%).

Toujours à titre préférentiel, le procédé de fabrication de l'invention peut comporter en outre différentes étapes exposées en détail dans la description qui suit. Les principales étapes préférentielles sont représentées schématiquement en pointillés sur la Figure 4.

-32-

Ainsi, dans un mode de réalisation particulier, l'absorption de l'énergie thermique par ladite biohuile additivée peut être encore améliorée en réalisant son fractionnement au cours de ladite chauffe.

5 Au sens de l'invention, le fractionnement désigne une opération permettant de fragmenter la biohuile additivée.

De préférence, le fractionnement de ladite biohuile additivée est réalisé par micro-explosion contrôlée, par sonochimie, ou par la formation de bulles de gaz au sein de
10 la biohuile additivée tel que décrit précédemment.

Le fractionnement est facilité lorsqu'il est effectué avec une biohuile additivée de viscosité réduite telle qu'une biohuile additivée sous forme liquide ou une huile synthétique additivée.

15 La micro-explosion contrôlée peut être réalisée en ajoutant un gaz explosif (ou détonnant) à la biohuile additivée, généralement à une quantité telle que la biohuile additivée comprend de 0,1% à 5% en poids du gaz explosif (ou détonnant).

20 Le gaz explosif (ou détonnant) est typiquement choisi parmi le groupe consistant en CH_4 , H_2 , C_3H_8 et/ou leurs mélanges. Il est ajouté en absence d'oxygène ou d'air pour des questions de sécurité.

Préférentiellement, ladite biohuile additivée se
25 présente sous forme d'une mousse ou de gouttelettes, en particulier à l'issue dudit fractionnement.

La biohuile additivée sous forme d'une mousse consiste avantageusement en un film dont la faible épaisseur (inférieure à quelques microns) favorise l'absorption
30 optimale et isotherme de l'énergie thermique transmise lors de la chauffe.

Dans un autre mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, ladite biohuile additivée est sous forme de pâte. Elle peut alors être mise en forme avant
35 ladite chauffe, par exemple par une opération telle qu'un moulage, une extrusion ou une injection. Cela permet

d'obtenir un matériau carboné solide de forme spécifique à l'issue du procédé de l'invention, en vue de réaliser en série industrielle une pièce de forme complexe avec une bonne précision.

5 Selon un autre mode de réalisation particulier, ledit matériau carboné solide obtenu à l'issue de ladite chauffe du procédé de fabrication de l'invention peut subir au moins un traitement complémentaire, de préférence choisi parmi tel qu'un traitement thermique additionnel, une attaque chimique
10 ou un broyage.

 Le traitement thermique additionnel consiste à porter le matériau carboné solide à une température égale ou supérieure à sa température d'utilisation en tant que catalyseur (notée $T_{\text{catalyseur}}$), à savoir typiquement à une
15 température qui n'excède pas celle de la chauffe et qui n'est en pratique supérieure que de 1°C à 10°C par rapport à $T_{\text{catalyseur}}$.

 La température appliquée au cours du traitement thermique additionnel est ainsi généralement comprise entre
20 500°C et 1300°C.

 Un tel traitement permet d'éviter ou de limiter le dégazage de molécules volatiles ou semi-volatiles du matériau carboné solide lors de son utilisation en tant que catalyseur tout en préservant au mieux son caractère
25 amorphe, la présence d'oxygène, d'hydrogène et d'élément inorganique apporté(s) en tant qu'additif.

 Comme cela est schématisé sur la Figure 7, il peut consister en l'application de différents paliers isothermes au cours desquels des molécules qui possèdent des
30 températures d'évaporation voisines se volatilisent ensemble. Le dernier pallier correspond à l'application d'une température supérieure à la température $T_{\text{catalyseur}}$.

 Le traitement thermique additionnel peut être de vitesse réduite (5 à 100°C/minute). Il est généralement de
35 courte durée (typiquement de 10 à 30 minutes) afin de ne pas favoriser la graphitisation du matériau carboné solide.

-34-

Alternativement, il peut également consister en l'application de la vitesse de chauffe élevée conforme au procédé de l'invention afin de minimiser ou éviter la graphitisation du carbone (voire détruire les structures graphitiques) comme indiqué précédemment.

Afin d'augmenter la porosité totale et la surface spécifique du matériau carboné solide, le traitement complémentaire réalisé à l'issue de l'étape de chauffe du procédé de l'invention peut également consister en une attaque chimique (par le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, ...) par une des méthodes connues de l'homme du métier. Cette attaque est généralement mise en œuvre à une température comprise entre 20°C et 1300°C.

Un broyage peut également être réalisé afin que le matériau carboné solide se présente sous forme d'une poudre à la granulométrie favorable à l'utilisation envisagée, afin par exemple d'augmenter la surface spécifique du matériau carboné solide si il est destiné à être utilisé en tant que catalyseur.

La poudre de matériau carboné solide obtenue à l'issue du broyage peut subir un compactage afin de mettre en forme le matériau carboné solide obtenu par le procédé de fabrication de l'invention.

Un liant (par exemple l'eau) et/ou un agent porogène peut être ajouté à la poudre de matériau carboné solide avant le compactage.

Le compactage est généralement réalisé sous une atmosphère composée d'un gaz (tel que le dioxyde de carbone, l'argon, l'azote, l'hélium) et/ou à une température comprise entre 20°C et 600°C.

L'invention porte également le matériau carboné solide susceptible d'être obtenu par le procédé de fabrication décrit précédemment, qui se distingue notamment des matériaux carbonés solides de l'état de la technique par la combinaison d'une surface spécifique, d'une porosité et d'un caractère amorphe particuliers.

-35-

Ces caractéristiques de microstructure sont obtenues par l'application de la vitesse de chauffe du procédé de l'invention sur la biohuile additivée en vue de la solidifier, une telle vitesse ayant notamment pour avantages

5 i) de préserver au mieux la caractèrè amorphe de la biohuile additivée et ii) de provoquer la volatilisation de tout ou partie des matières volatiles contenues dans la biohuile additivée afin d'obtenir une surface spécifique et une porosité propres au matériau carboné solide de l'invention.

10 L'invention concerne également plusieurs biohuiles additivées et huiles synthétiques additivées (et leurs mélanges) pouvant convenir à la mise en œuvre du procédé de fabrication de l'invention, et qui à titre préférentiel peuvent comprendre une ou plusieurs des caractéristiques de

15 la biohuile additivée telle(s) que décrite(s) précédemment pour le procédé de fabrication de l'invention.

Ces biohuiles additivées se caractérisent par le fait qu'elles comprennent :

- 20 - de 5% à 70% en poids d'au moins une particule solide en tant qu'additif à une biohuile de base issue de la pyrolyse rapide de la biomasse et/ou,
- de 5% à 30% en poids d'au moins un élément inorganique en tant qu'additif à une biohuile de base issue de la pyrolyse rapide de la biomasse et/ou,
- 25 - en quantité supplémentaire par rapport à une biohuile de base, de 5% à 30% de moles d'oxygène et/ou 5% à 50% de moles d'hydrogène apportée(s) par au moins un composé en tant qu'additif à une biohuile de base issue de la pyrolyse rapide de la biomasse et/ou,
- 30 - de 0,1% à 5% en poids d'au moins un tensioactif en tant qu'additif à une biohuile de base issue de la pyrolyse rapide de la biomasse et/ou,
- de 0,1% à 5% en poids d'au moins un gaz (de préférence dissous) en tant qu'additif à une biohuile de
- 35 base issue de la pyrolyse rapide de la biomasse et/ou,

-36-

- de 0,1% à 1% en poids d'au moins un agent porogène en tant qu'additif à une biohuile de base issue de la pyrolyse rapide de la biomasse et/ou,

5 - de 0,1% à 5% en poids d'au moins un agent oxydant en tant qu'additif à une biohuile de base issue de la pyrolyse rapide de la biomasse.

La biohuile additivée de l'invention peut également résulter du mélange d'au moins deux biohuiles additivées décrites ci-dessus.

10 Préférentiellement, cette biohuile additivée est élaborée à partir d'une biohuile de base obtenue à l'issue d'une pyrolyse rapide de la biomasse lignocellulosique.

Alternativement, la biohuile additivée peut être remplacée dans l'invention par une huile synthétique
15 additivée (ou un mélange d'au moins deux huiles synthétiques additivées, voir un mélange d'au moins une biohuile additivée et d'au moins une huile synthétique additivée) si ce n'est qu'elle est réalisée à partir d'une huile synthétique de base au lieu d'une biohuile de base. L'huile
20 synthétique additivée comprend donc le même additif au même pourcentage en poids que la biohuile additivée de l'invention telle que décrite précédemment.

L'huile synthétique additivée se caractérise donc par le fait qu'elle comprend :

25 - de 5% à 70% en poids d'au moins une particule solide en tant qu'additif à une huile synthétique de base et/ou,

30 - de 5% à 30% en poids d'au moins un élément inorganique en tant qu'additif à une huile synthétique de base et/ou,

- en quantité supplémentaire par rapport à une biohuile de base, de 5% à 30% de moles d'oxygène et/ou 5% à 50% de moles d'hydrogène apportée(s) par au moins un composé en tant qu'additif à une huile synthétique de base et/ou,

35 - de 0,1% à 5% en poids d'au moins un tensioactif en tant qu'additif à une huile synthétique de base et/ou,

-37-

- de 0,1% à 5% en poids d'au moins un gaz (de préférence dissous) en tant qu'additif à une huile synthétique de base et/ou,

5 - de 0,1% à 1% en poids d'au moins un agent porogène en tant qu'additif à une huile synthétique de base et/ou,

- de 0,1% à 5% en poids d'au moins un agent oxydant en tant qu'additif à une huile synthétique de base.

10 L'huile synthétique additivée de l'invention peut également résulter du mélange d'au moins deux huiles synthétiques additivées décrites ci-dessus.

La biohuile additivée (ou l'huile synthétique additivée) selon l'invention peut être sous forme de mousse ou de pâte.

15 Lorsqu'elle est sous forme de pâte d'une viscosité suffisante pour présenter une bonne tenue mécanique, la biohuile additivée (ou l'huile synthétique additivée) peut être modelée, afin de constituer une préforme pâteuse destinée à réaliser une pièce de géométrie déterminée.

20 Il ressort de la description qui précède que le procédé de l'invention permet de fabriquer un matériau carboné solide qui, tout en gardant une bonne tenue mécanique à des températures généralement comprises entre 800°C à 1200°C, présente une ou plusieurs caractéristiques
25 de structure et/ou de composition qui peuvent être aisément ajustées voire optimisées, en vue notamment d'une plus grande efficacité pour catalyser des réactions de destruction des matières polluantes contenues dans un gaz de synthèse.

30

REFERENCES CITEES

- [1] « Bai Z. et al, Hydrogen production by methane
5 decomposition over coal char, International Journal of
Hydrogen Energy, 2006, vol. 31, pages 899-905 ».
- [2] US 4,087,378
- [3] WO/1994/000383
- [4] EP 1897852
- 10 [5] « Branca C. et al., Multistep mechanism for the
devolatilization of biomass fast pyrolysis oils, Industrial
Eng. Chem. Research, 2006, 45, 5891 »
- [6] « Garcia-Perez M. et al., Characterisation of bio-
oils in chemical families, Biomass and bioenergy, 2007, vol.
15 31, pages 222-242 ».
- [7] « Fast Pyrolysis of Biomass : A handbook, CPL
Press, 2008, Bridgwater A.V. et al, ISBN-13 : 978-
1872691077 »
- [8] « Résistance aux chocs thermiques des céramiques
20 Thermomécaniques, Thèse de Doctorat, Institut National des
Sciences Appliquées de Lyon, France, 1991, P. PEIGNE »
- [9] « Adsorption of CO, and SO₂ on activated carbons
with a wide range of micropore size distribution, M. MOLINA-
SABIO and Al., Carbon, 1995, Vol. 33, No. 12, Pages 1777-
25 1782 »

REVENDEICATIONS

5 1) Matériau carboné solide comprenant au moins un additif, la microstructure dudit matériau carboné solide étant telle qu'il présente à la fois :

 - une surface spécifique BET comprise entre 50 m²/g et 2000 m²/g,

10 - une porosité totale comprise entre 800 mm³/g et 1300 mm³/g, dans laquelle le volume dû à la microporosité et à la mésoporosité représente entre 10% et 80% du volume de la porosité totale,

 - un caractère amorphe tel que le rapport entre la
15 quantité de carbone de structure graphitique et la quantité de carbone total est compris entre 20% et 95%.

 2) Matériau carboné solide selon la revendication 1, dans lequel le rapport entre la quantité de carbone de
20 structure graphitique et la quantité de carbone total est compris entre 20% et 80%.

 3) Matériau carboné solide selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la porosité fermée représente entre 1% et 60%
25 du volume de ladite porosité totale.

 4) Matériau carboné solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit au moins un additif est un type d'additif ou un mélange de plusieurs
30 additifs de même type ou de types différents choisi(s) parmi le groupe consistant en une particule solide, un élément inorganique, un composé comprenant de l'hydrogène et/ou de l'oxygène et un gaz.

5) Matériau carboné solide selon la revendication 4, dans lequel ledit additif est ladite particule solide constituant de 5% à 70% en poids dudit matériau carboné solide.

5

6) Matériau carboné solide selon la revendication 4 ou 5, dans lequel ledit additif est ledit élément inorganique constituant de 0,1% à 30% en poids dudit matériau carboné solide.

10

7) Matériau carboné solide selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel ledit élément inorganique est choisi parmi le groupe consistant en K, Mg, Fe, Ni, Co et leurs mélanges.

15

8) Matériau carboné solide selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, dans lequel ledit matériau carboné solide comprend, en quantité supplémentaire par rapport au poids de carbone qui le constitue, de 1% à 130% d'oxygène et/ou de 0,1% à 12,5% d'hydrogène en poids apporté(s) par ledit composé en tant qu'additif.

20

9) Matériau carboné solide selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, dans lequel ledit composé comprenant de l'hydrogène et/ou de l'oxygène est un oxyde métallique.

25

10) Matériau carboné solide selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, dans lequel ledit additif est ledit gaz constituant de 0,1% à 5% en poids dudit matériau carboné solide.

30

11) Utilisation du matériau carboné solide tel que défini par l'une quelconque des revendications 1 à 10 en tant que catalyseur.

35

-41-

12) Utilisation selon la revendication 11, dans laquelle ledit matériau carboné solide catalyse la destruction des matières polluantes contenues dans un fluide.

5

13) Utilisation selon la revendication 12, dans laquelle ledit fluide est un gaz de synthèse issu de la conversion thermochimique de la biomasse.

10

14) Utilisation du matériau carboné solide tel que défini par l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour la fabrication d'un élément de filtration.

15) Pièce comprenant le matériau carboné solide tel que défini par l'une quelconque des revendications 1 à 10.

15

1/4

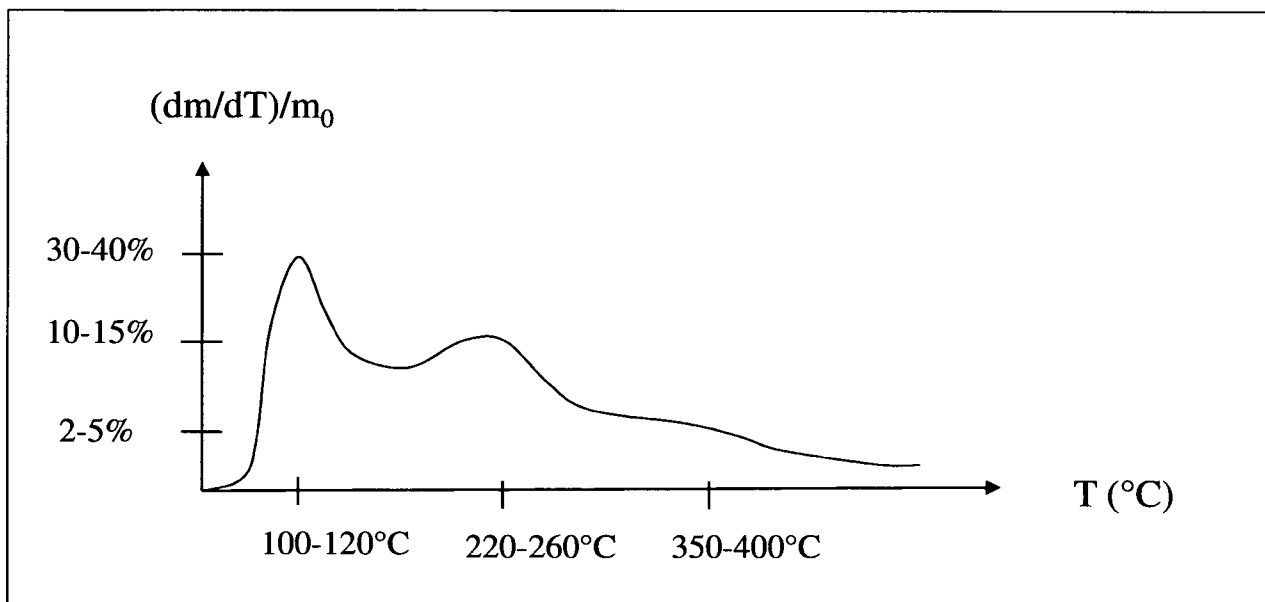


FIG. 1

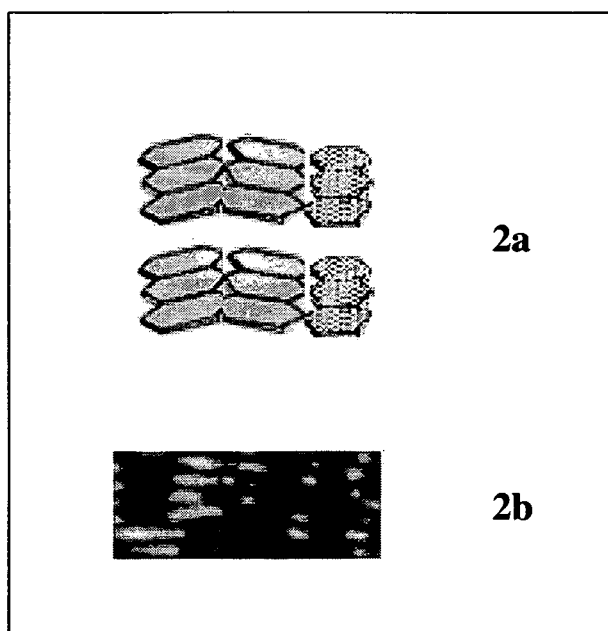


FIG. 2

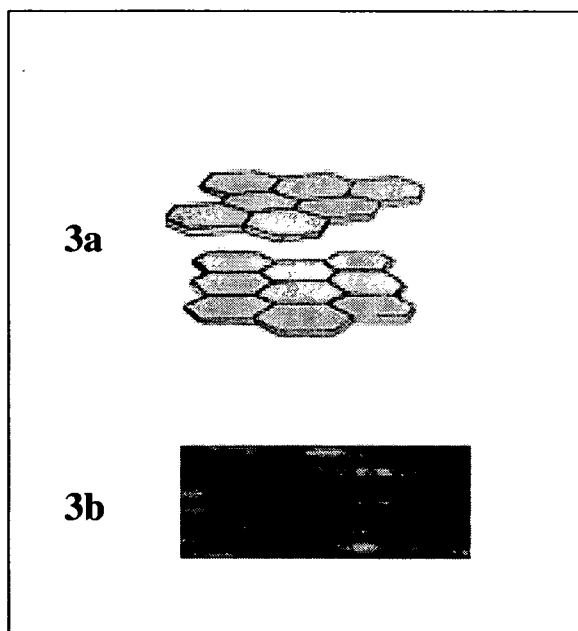


FIG. 3

2/4

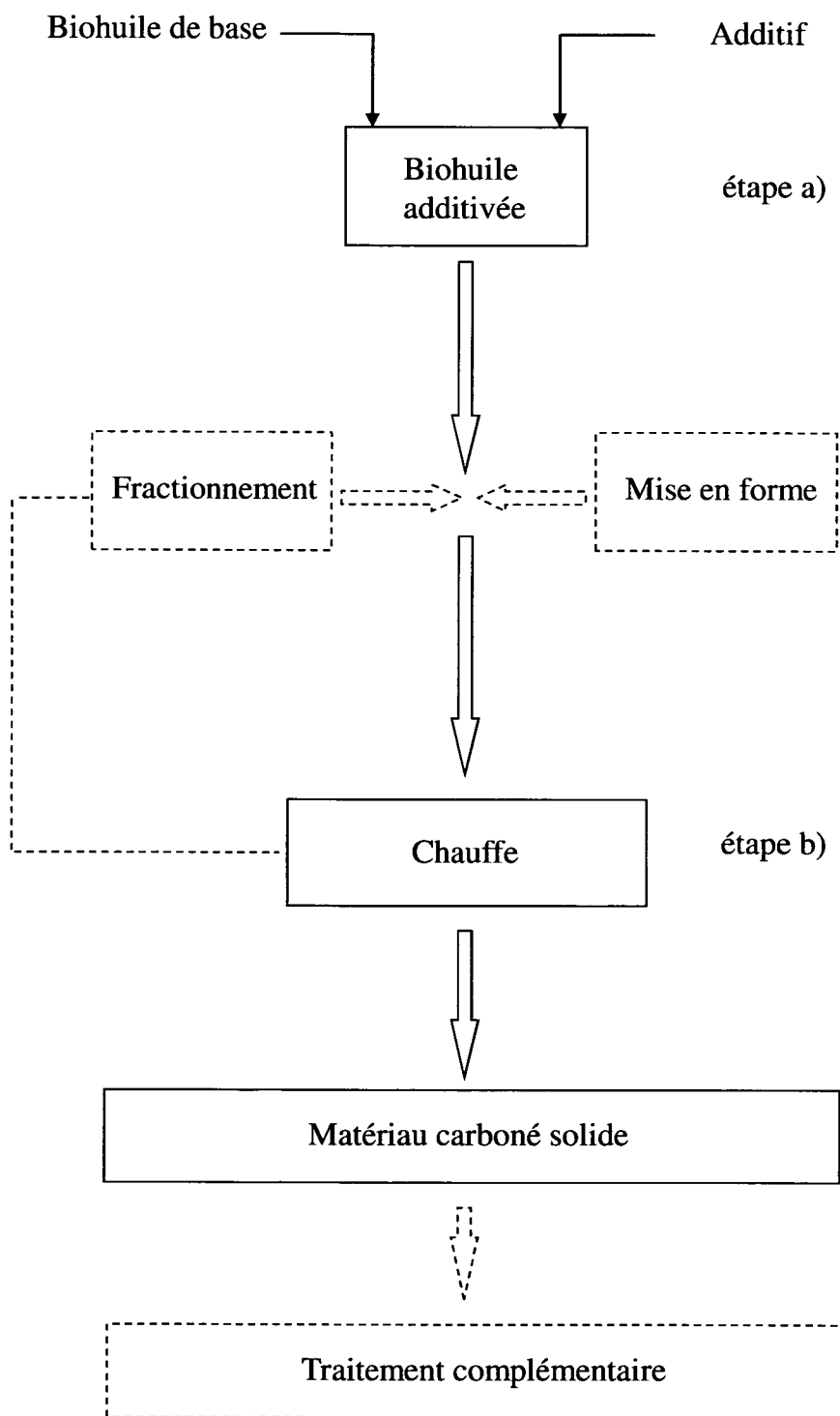


FIG. 4

3/4

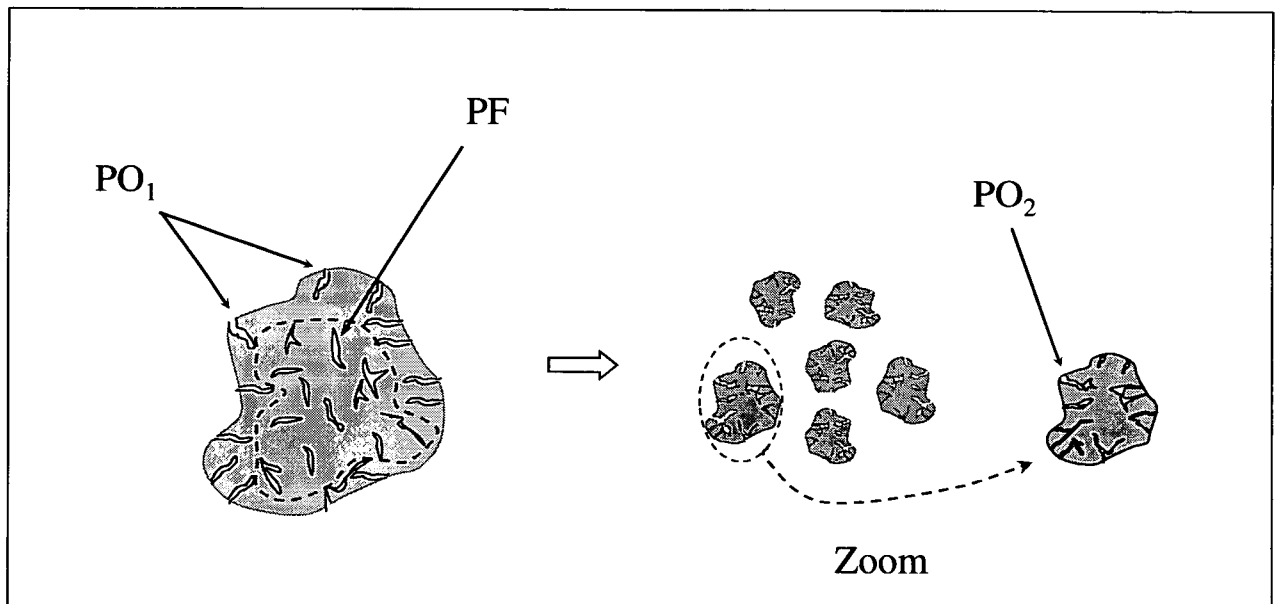


FIG. 5

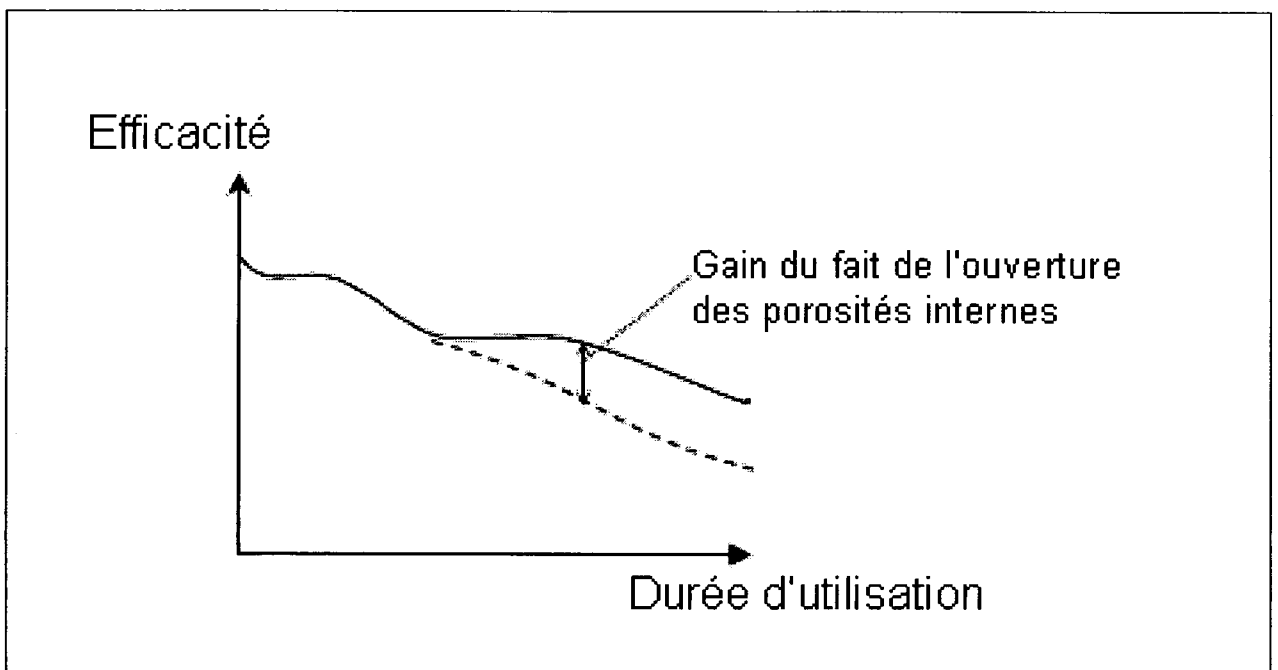


FIG. 6

4/4

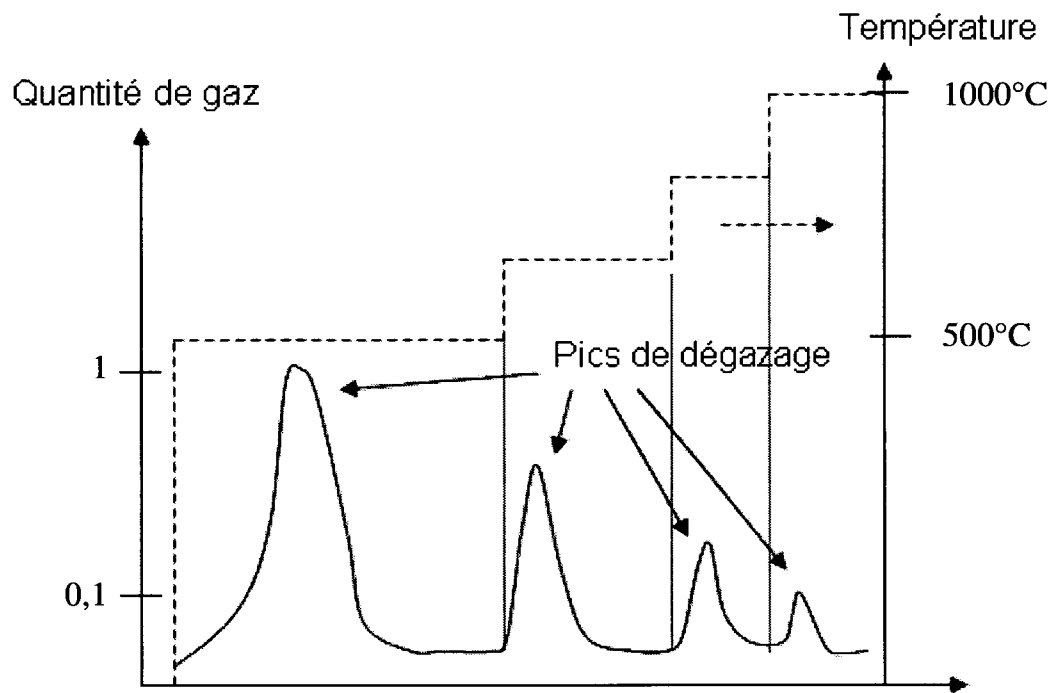


FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/000392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B31/08 C01B31/10 C01B31/12
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J.M. JUÁREZ-GALÁN, A. SILVESTRE-ALBERO, J. SILVESTRE-ALBERO, AND F. RODRÍGUEZ-REINOSO: "Synthesis of activated carbon with highly developed mesoporosity?" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, vol. 117, no. 1-2, 19 June 2008 (2008-06-19), pages 519-521, XP002559977 doi:10.1016/j.micromeso.2008.06.011 the whole document ----- -/--	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2010

Date of mailing of the international search report

26/10/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Arnotte, Emmanuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/000392

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AYRTON F. MARTINS, ANDRÉ DE L. CARDOSO, JOÃO A. STAHL AND JURACI DINIZ: "Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent" BIORESOURCE TECHNOLOGY, vol. 98, no. 5, March 2007 (2007-03), pages 1095-1100, XP002559978 doi:10.1016/j.biortech.2006.04.024 the whole document -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/000392

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B31/08 C01B31/10 C01B31/12 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	.M. JUÁREZ-GALÁN, A. SILVESTRE-ALBERO, J. SILVESTRE-ALBERO, AND F. RODRÍGUEZ-REINOSO: "Synthesis of activated carbon with highly developed mesoporosity?" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, vol. 117, no. 1-2, 19 juin 2008 (2008-06-19), pages 519-521, XP002559977 doi:10.1016/j.micromeso.2008.06.011 le document en entier ----- -/--	1-15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 11 octobre 2010		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/10/2010
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Arnotte, Emmanuel

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/000392

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	AYRTON F. MARTINS, ANDRÉ DE L. CARDOSO, JOÃO A. STAHL AND JURACI DINIZ: "Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent" BIORESOURCE TECHNOLOGY, vol. 98, no. 5, mars 2007 (2007-03), pages 1095-1100, XP002559978 doi:10.1016/j.biortech.2006.04.024 le document en entier -----	1-15