

Manuscrit reçu le le 17 mai 2014 et accepté le 19 octobre 2015

Pré-oxydation et activation du charbon de la lignine : procédure de l'activation

Saloua SEBBAHI ^{1*}, Fatima. KIFANI-SAHBAN ², Souad EL HAJJAJI ¹ et André ZOULALIAN ³

¹ Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, B.P. 1014, Rabat, Maroc.

² Laboratoire de Thermodynamique et Énergétique, Département de Physique, Faculté des Sciences, B.P. 1014, Rabat, Maroc.

³ LERMAB, Équipe de Génie des Procédés. Université H. Poincaré-Nancy 1. B.P. 239, Nancy Cedex, France.

Résumé

Dans cet article, nous avons étudié l'effet du prétraitement à l'air sur le comportement de l'activation du charbon de la lignine. À cet effet, nous avons suivi l'évolution de la perte de masse, de la composition élémentaire, de la microstructure et des variations dimensionnelles accompagnant le charbon de la lignine au cours de son activation avec CO₂, au cours du prétraitement à l'air et lors de l'activation précédée de l'oxydation. La pré-oxydation est un traitement effectué à l'air de la température ambiante jusqu'à 245 °C. La durée de ce prétraitement est fixée à 6 heures. Au-delà de 140 °C, nous avons vu qu'il existe une relation entre la perte de masse et la teneur en carbone d'une part, et entre les variations dimensionnelles et la teneur en oxygène, d'autre part. Dans la mesure où la teneur en carbone diminue et celle de l'oxygène augmente, le carbone subirait une oxydation partielle accompagnée d'une fixation de l'oxygène. À 245°C, la teneur en carbone a baissé de 10 %, celle de l'oxygène a augmenté de 45 %. Dans ces conditions, l'échantillon a évolué d'un comportement thermoplastique vers un comportement thermodurcissable. Le charbon pré-oxydé réagit plus que le charbon non oxydé au cours de l'activation par CO₂ tandis que la réduction de volume dans le premier cas est plus faible que dans le second cas. Par rapport au charbon non oxydé, le charbon pré-oxydé et ensuite activé, montre par la caractérisation microscopique la formation et le développement de la microporosité au détriment de la macroporosité.

Mots clés : carbonisât de la lignine, oxydation, activation, air, CO₂, variation dimensionnelle, fractographies, thermoplasticité.

* Auteur correspondant : Saloua Sebbahi, e-mail : sebbahi_seloua@yahoo.fr , Tél: +212 6 61 39 79 64

Abstract

In this paper, we studied the effect of oxidation pre-treatment on the activation behavior of lignin char. We followed the evolution of mass loss, of the elemental composition, of the microstructure and dimensional variations accompanying the lignin char during activation with CO₂, during pre-oxidation by air and during activation preceded by oxidation. The pre-oxidation is a treatment carried out in air from ambient up to 245 °C. The duration of this pre-treatment is set at 6 hours. Beyond 140 °C, we have seen that there is a relationship between the mass loss and the carbon content on the one hand, and between the dimensional variations and the oxygen content on the other hand. In so far as the carbon content decreases while that of oxygen increases, the coal would undergo partial oxidation accompanied by a fixation of oxygen. At 245 °C, the carbon content decreased by 10 %, that of oxygen was increased to 45 %. Under these conditions, the sample has evolved from a thermoplastic behaviour to a thermosetting behaviour. The pre-oxidised coal reacts more than the non oxidised coal during the CO₂ activation whereas the reduction in volume in the first case is smaller than in the second one. Compared to the non oxidised coal, the pre-oxidised and then activated carbon, by the microscopic characterization, shows the formation and the development of microporosity at the expense of macroporosity.

Keywords : lignin char, oxidation, activation, air, CO₂, dimensional variation, micrographs, thermoplasticity.

1. Introduction

L'oxydation à l'air des charbons d'origine fossile [1-5] et végétale [6-9] est une étape qui précède l'activation. L'oxydation consiste à traiter le charbon sous air à des températures inférieures à 400 °C afin de réduire sa stabilité thermique lors de l'activation [10, 11]. La littérature précise que le pré-traitement agit sur les propriétés physiques notamment la thermoplasticité [12-17], sur la composition chimique [18-23] et sur la structure poreuse [24-29]. L'oxydation modifie la composition chimique du charbon, le contenu en oxygène du charbon étant généralement augmenté. L'oxygène fixé donne lieu à des réarrangements dans la masse carbonneuse suite à la formation de ponts oxygénés. Ces réarrangements semblent réduire considérablement la thermoplasticité [12-14] et améliorer le développement de la porosité [28, 29]. Les réarrangements produits dans la structure ont une incidence sur les dimensions du matériau. Dans nos travaux sur les carbonisats du bois [8] et du PEEK, le volume de l'échantillon augmente durant la pré-oxydation. Cependant, durant l'activation, le volume de l'échantillon pré-oxydé diminue moins que celui de l'échantillon non pré-oxydé. La quantité d'oxygène fixé par les carbonisats de bois et de PEEK sont respectivement de 8 % et de 10 %. Quant à Maloney *et coll.* [16], ils ont noté que lorsque la fixation d'oxygène est inférieure à 2 %, l'oxydation provoque des réductions substantielles dans le volume du

matériau et n'ont rien précisé concernant des taux supérieurs ou les variations dimensionnelles éventuelles au cours de l'activation.

C'est pourquoi, nous examinons dans ce travail, entre autre, l'effet du pré-traitement sur les variations des dimensions des carbonisats de la lignine. Le temps et la température retenus pour effectuer l'oxydation à l'air ayant déjà fait l'objet d'un précédent travail [22, 23].

2. Partie expérimentale

2.1. Caractéristiques du charbon de la lignine

La lignine, sous forme de poudre, est commercialisée par Aldrich (France). Cette substance a été utilisée dans les travaux de Kifani-Sahban *et coll.* [30, 31]. La carbonisation de la lignine est effectuée dans un four tubulaire sous un courant d'azote de 30 cm³/min avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min. La température de carbonisation est de 600 °C et le temps de séjour du résidu charbonneux à cette température est de 2h. Le charbon ainsi préparé est dénommé CL600. L'analyse élémentaire du charbon de la lignine est donnée dans le tableau 1.

Tableau 1: Analyse élémentaire du charbon de la lignine

% C	% H	% O	% N
75.76	2.16	15.29	0.35

2.2. Procédure de pré-oxydation

Les échantillons de CL600 sont pré-oxydés sous air dans le four où s'effectue la carbonisation. Le débit d'air est de 24 cm³/min. La température de pré-oxydation, notée T_{po}, varie de 60 à 245 °C et la durée du pré-traitement, notée t_{po}, est fixée à 6 heures.

2.3. Procédure d'activation

Les échantillons de CL600 pré-oxydés ou non, sont gazéifiés en présence de CO₂. Le débit de ce dernier est de 24 cm³/min. L'échantillon, dont la masse est d'environ 100 mg, est chauffé sous azote jusqu'à la température d'activation. Une fois que la température d'activation est atteinte et demeure constante, l'apport d'azote est interrompu et le CO₂ est introduit dans le four. Les températures d'activation examinées varient entre 600 °C et 900 °C. À la fin de la réaction, le refroidissement s'effectue sous azote.

Le rendement de l'activation appelé "burn-off" et noté B.O. est évalué par la relation suivante:

$$\% \text{BO} = \frac{m_c - m_{ca}}{m_c} \times 100$$

où m_c : masse de charbon avant activation

m_{ca} : masse de charbon après activation.

2.4. Caractérisation microscopique

La caractérisation microscopique des échantillons est faite sur un microscope électronique à balayage, GEOL JSM T330, au Département de Physique de la Faculté des Sciences de Rabat, Maroc.

2.5. Mesure des variations dimensionnelles

Les mesures des variations dimensionnelles que subit le charbon de la lignine au cours de la pré-oxydation et de l'activation sont faites sur des pastilles. Les échantillons sont mesurés dans les directions principales avant et après traitement. Les dimensions des échantillons sont mesurées au 1/100 de mm près. Dans tous les essais, les conditions opératoires sont identiques à celles utilisées pour la pré-oxydation et pour l'activation des charbons en poudre notamment la vitesse de montée en température et le débit de gaz.

La déformation globale correspond à la variation de volume d'un matériau. Cette variation peut, en général, être représentée par le Jacobien de la transformation (noté J) [30,31]. Le Jacobien est le rapport du volume de l'échantillon à un instant donné (V) au volume initial (V_0). En mécanique des milieux continus, le Jacobien s'écrit comme suit :

$$J = \frac{V}{V_0} \quad (1)$$

$$J = 1 + \text{div} \vec{u} \quad (2)$$

$$J = 1 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (3)$$

Où \vec{u} est le vecteur déplacement et $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, sont les déformations dans les directions principales de l'échantillon.

3. Résultats et discussions

3.1. Variations dimensionnelles et perte de masse des carbonisats non oxydés au cours de l'activation

Les tracés du rendement et du Jacobien de l'activation de CL600 en fonction de la température sont donnés sur la figure 1.

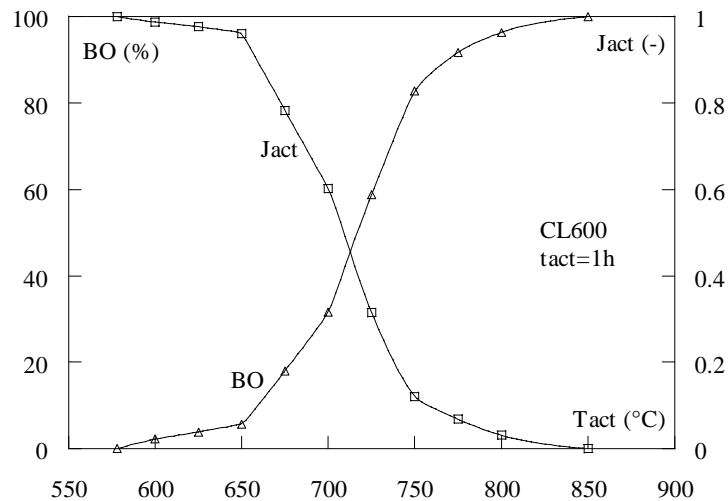


Fig. 1 : Evolution du rendement de l'activation et du Jacobien de transformation de CL600 en fonction de la température d'activation

Les deux tracés indiquent que le B.O. et le Jact sont très sensibles à l'effet de la température entre 650 °C et 750 °C. En dehors de ces limites, ils sont pratiquement constants et l'évanescence de la substance a lieu à 800 °C.

Dans la suite de notre travail, la température et la durée retenues pour activer les carbonisâts sont respectivement 700 °C et 1 heure.

3.2. Variations dimensionnelles et perte de masse des carbonisâts au cours de l'oxydation

Les tracés de perte de masse et des variations dimensionnelles qui se produisent lors de l'oxydation sous air des carbonisâts de la lignine sont donnés sur la figure 2. L'effet de la température et la durée de l'oxydation sur quelques caractéristiques physico-chimiques des carbonisâts a déjà fait l'objet d'un travail antérieur [22, 23].

Comme l'indiquent les tracés de la figure 2, il se produit une première perte de masse suivie d'une reprise de masse entre 60 °C et 140 °C. Dans l'intervalle de température précité, la perte n'excède pas 2 % et est équivalente au gain. Au-delà de 140 °C, la perte de masse diminue en fonction de la température et ne dépasse pas 6%.

Le Jacobien de la réoxygénation J_{po} (fig.2) indique qu'entre 60 et 140°C, l'évolution du Jacobien est similaire à celle de la perte de masse ce qui n'est pas le cas à partir de 140°C car le volume de l'échantillon continue d'augmenter même s'il y a perte de masse.

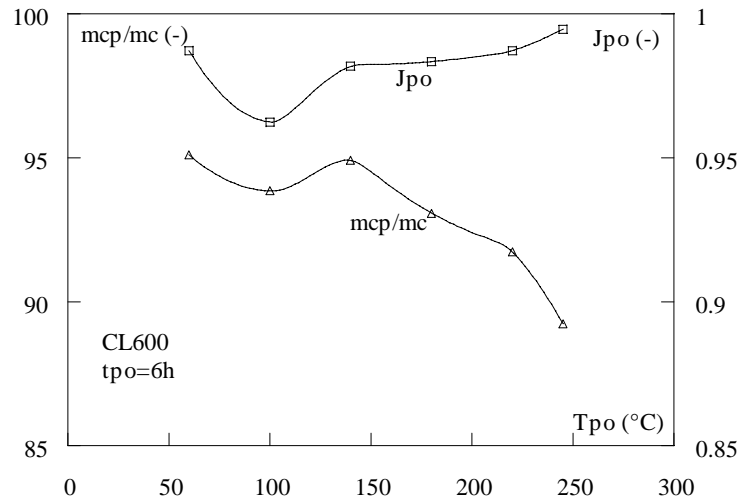


Fig. 2 : Perte de masse et Jacobien de transformation de CL600 au cours de la pré-oxydation

Par ailleurs, les tracés de la figure 2 et de la figure 3 indiquent que la perte de masse et le contenu en carbone évoluent de façon similaire au cours de l'oxydation et il en est de même pour le Jacobien et le contenu en oxygène.

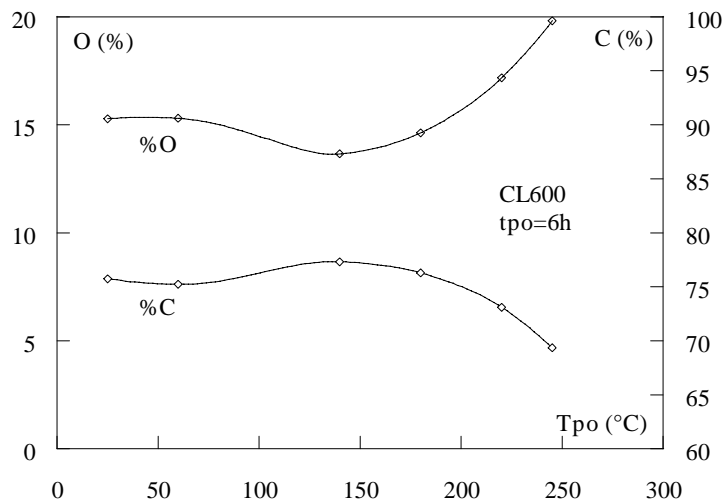


Fig. 3 : Evolution du contenu en carbone et du contenu en oxygène de CL600 au cours de la pré-oxydation

Dans la mesure où au-delà de 140 °C, le contenu en carbone diminue alors que celui de l'oxygène augmente, le charbon subirait une oxydation partielle accompagnée d'une fixation de l'oxygène.

De plus, l'augmentation de volume du charbon pourrait s'expliquer par les seuls réarrangements provoqués par l'apport en oxygène, l'effet de la température n'ayant pas de conséquences majeures puisque le pré-traitement est effectué aux faibles températures et la

perte de masse est faible à 245 °C. En effet, le pourcentage d'oxygène fixé à cette température est de 45 % alors que le pourcentage de carbone perdu est seulement de 10 %.

3.3. Rendement et Jacobien de l'activation des carbonisâts oxydés

Les rendements de l'activation du charbon pré-oxydé et du charbon non pré-oxydé sont représentés sur la figure 4. L'effet de l'oxygénation sur le processus d'activation se manifeste par une meilleure réactivité du charbon pré-oxydé.

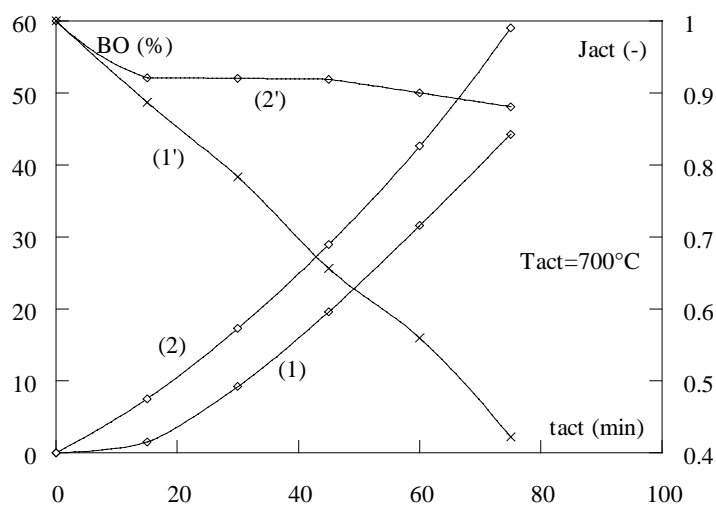


Fig. 4 : Évolution du BO et de Jact en fonction du temps d'activation

(1) BO de CL600 ; (2) BO de CL600 pré-oxydé 6 h à 245 °C
 (1') Jact de CL600 ; (2') Jact de CL600 pré-oxydé 6 h à 245 °C

Quant au Jacobien de l'activation, les tracés de la figure 4 montrent que la diminution de volume de l'échantillon pré-oxydé est nettement plus faible que celle de l'échantillon non pré-oxydé même si le rendement de l'activation est plus élevé dans le premier cas. Ceci indiquerait que la structure du charbon pré-oxydé est plus accessible à la pénétration du CO₂ et se prête mieux aux réarrangements et à la formation de la microstructure comme il ressort de la caractérisation microscopique abordée dans le prochain paragraphe.

3.4. Caractérisation microscopique

Les fractographies de la surface externe des échantillons sont regroupées sur la figure 5. Le pré-traitement conduit à la formation d'agglomérats séparés par des fissures. Ces fissurations sont caractéristiques d'une relaxation des contraintes et d'une diminution des limitations physiques, ce qui est en faveur d'une meilleure accessibilité du CO₂ dans l'échantillon lors de

la gazéification (fig.5b'). De plus, les fractographies de la figure 5 (a et b) montrent que l'aspect de la surface du charbon pré-oxydé diffère de celui du charbon non pré-oxydé. Le changement de l'aspect de la surface et l'apparition des fissures indiqueraient l'évolution du matériau d'un comportement thermoplastique vers un comportement thermodurcissable. Cette constatation a également été avancée par Teng *et coll.* [18] et notée par Alvarez *et coll.* [27] et Serio *et coll.* [32].

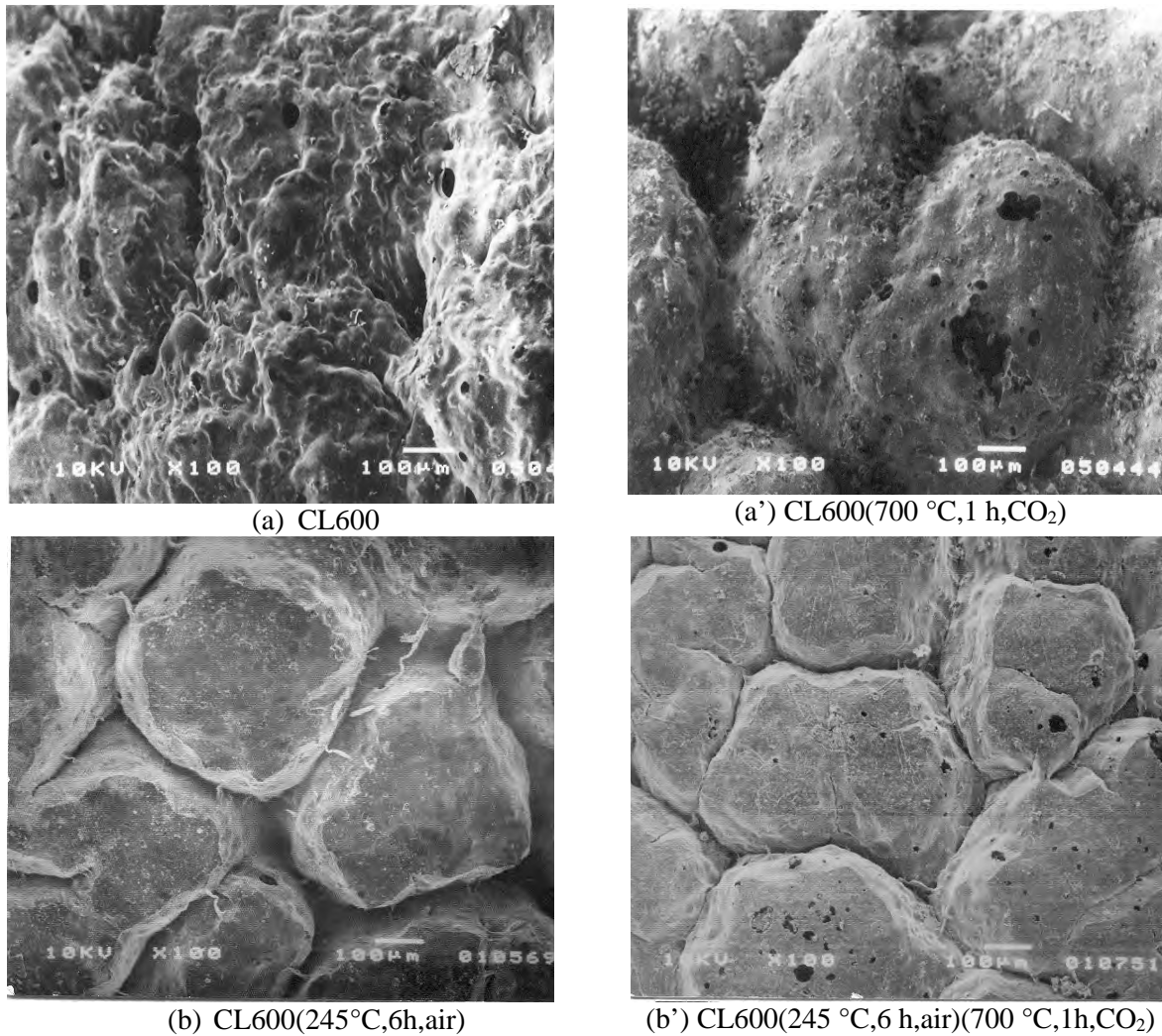


Fig. 5 : Fractographies de la face externe des échantillons

Par ailleurs, l'aspect externe de l'échantillon pré-oxydé puis activé (fig.5b') est pratiquement identique à celui de l'échantillon pré-oxydé (fig.5b). La gazéification des échantillons aurait donc essentiellement lieu à l'intérieur des échantillons. Notons tout de même la formation d'ouvertures à la surface de l'échantillon pré-traité puis activé (fig.5b'). Ces ouvertures sont

probablement dues aux réactions de surface. Nos constatations concordent avec celles de Teng *et coll.* [18].

La figure 6 regroupe les fractographies relatives à la partie interne des échantillons. Celles-ci montrent que la pré-oxydation a un effet aussi bien sur la dimension que sur le nombre des craquelures. En effet, l'échantillon pré-oxydé puis activé (fig.6b') présente moins de macropores et plus de micropores comparé à l'échantillon non pré-oxydé avant activation (fig.6a'). Le développement de la microporosité dans l'échantillon pré-oxydé indique, comme il a déjà été précisé, que la structure est plus accessible à la pénétration du CO₂.

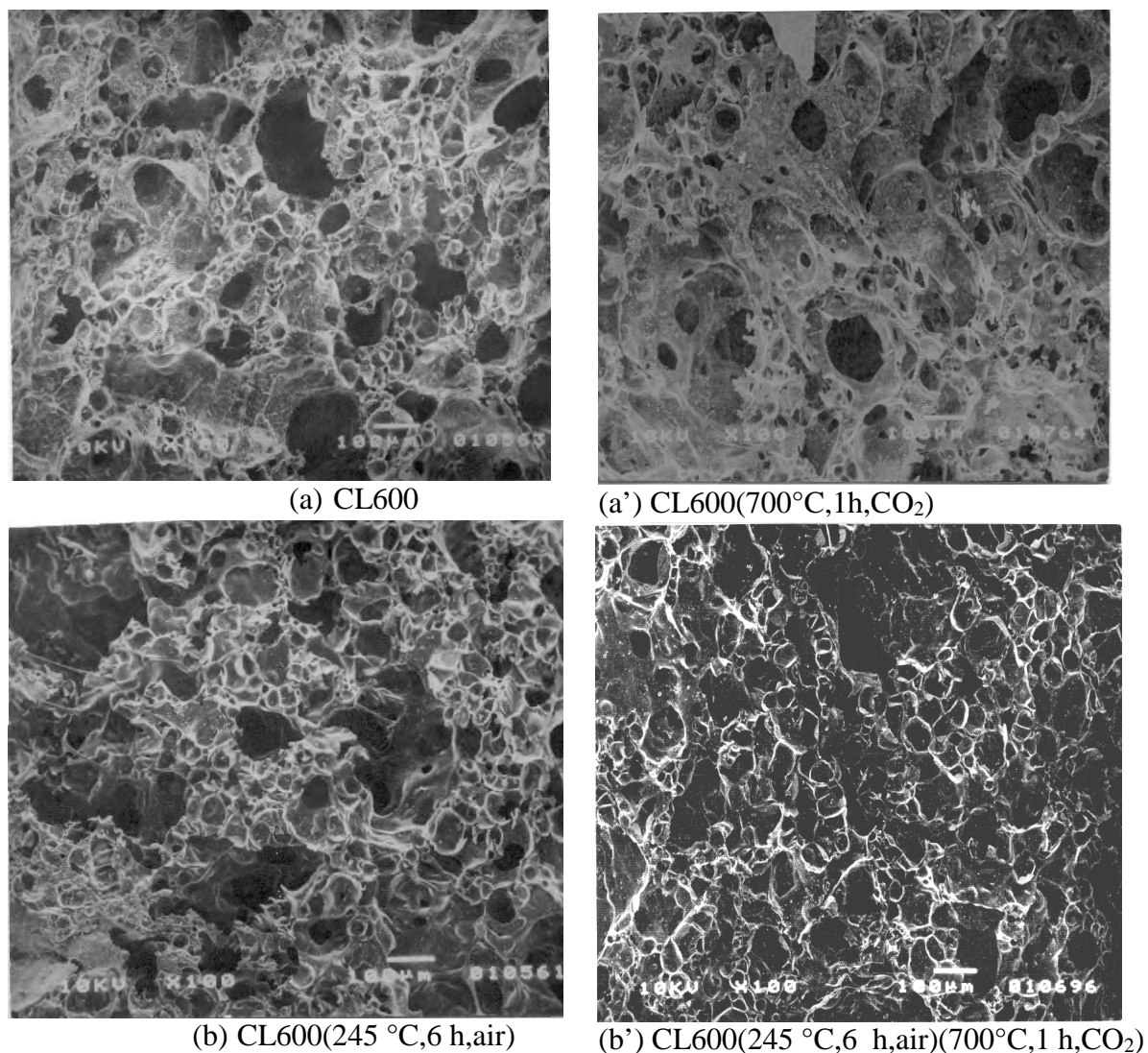


Fig. 6 : Fractographies de la face interne des échantillons

4. Conclusion

Nous avons montré dans ce travail l'impact de l'oxydation à l'air sur certaines caractéristiques physico-chimiques et thermomécaniques des carbonisats de la lignine.

L'oxydation a un effet sur la masse, sur la composition chimique, sur les dimensions, sur la surface et la morphologie externe des carbonisats. La perte de masse et le contenu en carbone évoluent de façon similaire au cours de l'oxydation et il en est de même pour les variations dimensionnelles et le contenu en oxygène. À 245 °C, l'échantillon a fixé 45 % d'oxygène et a perdu 10 % de carbone. Le charbon subirait une oxydation partielle accompagnée d'une fixation de l'oxygène. L'apport en oxygène favorise la formation de ponts oxygénés dans la structure ce qui conduit à l'augmentation de volume du matériau. Dans ces conditions, le matériau évolue d'un comportement thermoplastique vers un comportement thermodurcissable.

L'oxydation à l'air du charbon améliore sa réactivité au cours de l'activation, minimise la diminution de ses dimensions et favorise le développement de la microstructure interne. La réactivité du charbon pré-oxydé est plus élevée que celle du charbon non pré-oxydé alors que les variations dimensionnelles dans le premier cas sont nettement plus faibles que dans le second. Le charbon pré-oxydé puis activé présente plus de micropores que l'échantillon non pré-oxydé.

Références

- (1) Centeno T.A. and Stoeckli F. (1994) On the activation of Asturian anthracite following various pretreatments, *Carbon*, **32**, 1463-1467.
- (2) Pis J.J., Parra J.B., de la Puente G., Rubiera F., and Pajares J.A. (1998) Development of macroporosity in activated carbons by effect of coal preoxidation and burn-off, *Fuel*, **77**, 625-630.
- (3) Parra J.B., Pis J.J., De Sousa J.C., Pajares J.A., and Bansal R.C. (1996) Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons, *Carbon*, **34**, 783-787.
- (4) Daulana C., Lyubchikb S.B., Rouzard J.-N., and Béguin F. (1998) Influence of anthracite pretreatment in the preparation of activated carbons, *Fuel*, **77**, 495-502.
- (5) Hyun Lee Si and Chang Da Lee (2001) Influence of pretreatment and activation conditions in the preparation of activated carbons from anthracite, *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 26-32.

- (6) Ma Elena et Fernandez Ibañez, (2002) Étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse présentée à l'Université de Neuchâtel Faculté des Sciences, Suisse.
- (7) Saoud F., Sebbahi S., Kifani-Sahban F., Sesbou A. et Hakam A., (2005) Contribution à l'étude de l'activation par la vapeur d'eau du charbon d'eucalyptus - effet de la préoxydation à l'air, Proceedings, Communication Orale, 3^{ème} École des Sciences et Technologies du Bois, ESTBIII-05, Université Alakhawain, Ifrane, Maroc.
- (8) Sebbahi S., Kifani-Sahban F., El Hajjaji S., Boukallouch M., Kifani A. et Zoulalian A., (2012) Influence du pré-traitement à l'air sur l'activation du charbon obtenu à partir du bois d'eucalyptus, Proceeding, 3^{ème} Colloque Maroco-Français en Chimie Moléculaire, Laboratoire International Associé (LIA), Université Mohamed V Rabat, Maroc.
- (9) Mourão P.A.M., Laginhas C., Custódio F., Nabais J.M.V., Carrott P.J.M., and Ribeiro Carrott M.M.L. (2011) Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors, *Fuel Processing Technology*, **92**, 241-246.
- (10) Worasuwannarak N., Hatori S., Nakagawa H., and Miura K. (2003) Effect of oxidation pre-treatment at 220 to 270°C on the carbonisation and activation behaviour of phenolic resin fiber, *Carbon*, **41**, 933-944.
- (11) Wang Q., Zhang X.I., Xu D., and Chen Q. (2007) Effect of Pre-oxidation on the Properties of Crushed Bituminous Coal and Activated Carbon Prepared Therefrom, *J China univ Mining and Technol*, **17**, 494-497.
- (12) Pis J.J., Centeno T.A., Mahamud M., Fuertes A.B., Parra J.B., Pajares J.A., and Bansal R.C. (1996) Preparation of activated carbons from coal, Part I: oxidation of coal, *Fuel Processing Technology*, **47**, 119-138.
- (13) Pis J.J., Mahamud M., Parra J.B., Pajares J.A., and Bansal R.C. (1997) Preparation of active carbons from coal, part II: carbonisation of oxidised coal, *Fuel Processing Technology*, **50**, 249-260.
- (14) Cimadevilla J.L.G., Alvarez R., and Pis J.J. (2005) Influence of coal forced oxidation on technological properties of cokes produced at laboratory scale, *Fuel Processing Technology*, **87**, 1-10.
- (15) Pis J.J., Cagigas A., Simon P., and Lorenzana J.J. (1988) Effect of aerial oxidation of coking coals on the technological properties of the resulting cokes, *Fuel Processing Technology*, **20**, 307-316.
- (16) Maloney D.J., Jenkins R.G., and Walker P.L.Jr. (1982), Low-temperature air oxidation of caking coals. 2. Effect on swelling and softening properties, *Fuel*, **61**, 175-181.

- (17) Senftle J.T. and Davis A. (1984) Effect of oxidative weathering on the thermoplastic and liquefaction behaviors of four coals, *International Journal of Coal Geology*, **3**, 375-381.
- (18) Teng H., Ho J.-A., and Hsu Y.-F. (1997) Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO₂ activation-influence of coal oxidation, *Carbon*, **35**, 275-283.
- (19) Petrova B., Budinova T., Petrov N., Yardim M. F., Ekinçi E., and Razvigorova M. (2005) effect of different oxidation treatments on the chemical structure and properties of commercial coal tar pitch, *Carbon*, **43**, 261-267.
- (20) Jasienko-Halat M. and Kedzior K. (2005) Comparison of molecular sieve properties in microporous chars from low-rank bituminous coal activated by steam and carbon dioxide, *Carbon*, **43**, 944-953.
- (21) Cetinkaya S. and Yurum Y. (2000) Oxidative pyrolysis of Turkish lignites in air up to 500°C, *Fuel Processing Technology*, **67**, 177-189.
- (22) Sebbahi S., Kifani-Sahban F., Boukallouch M., Kifani A., El Hajjaji S. et Zoulalian A., (2006) Influence du pré-traitement à l'air sur l'activation du charbon obtenu à partir de la lignine, *Proceeding, Communication Orale, 4^{ème} Ecole des Sciences et Technologies du Bois, ESTBIV-06, Khénifra, Maroc.*
- (23) Sebbahi S., Ahmido A., Kifani-Sahban F., El Hajjaji S., and Zoulalian A., (2014) Pre-oxidation and activation of the lignin char : carbonization and oxidation procedures, *Hindawi Publishing Corporation, Journal of Engineering* **2014** Article ID 972897, 1-9.
<http://dx.doi.org/10.1155/2014/972897> .
- (24) Pis J.J., Mahamud M., Pajares J.A., Parra J.B., and Bansal R.C. (1998) Preparation of active carbons from coal, part III: activation of char, *Fuel Processing Technology*, **57**, 149-161.
- (25) Centeno T.A. and Stoeckli F. (1995) The oxidation of an Asturian bituminous coal in air and its influence on subsequent activation by steam, *Carbon*, **33**, 581-586.
- (26) Centeno T.A., Pis J.J., Pajares J.A., and Fuertes A.B. (1995) Microporous structure of chars produced by pyrolysis of peroxidised coals, *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, **34**, 13-28.
- (27) Alvarez T., Fuertes A.B., Pis J.J., Parra J.B., Pajares J.A., and Menendez R. (1994) Influence of coal oxidation on the structure of char, *Fuel*, **73**, 1358-1364.
- (28) Seggiani M., Sandra V., and Paolo De F. (2005) Effect of pre-oxidation on the porosity development in a heavy oil fly ash by CO₂ activation, *Fuel*, **84**, 1593-1596.

(29) Chunlan Lu, Shaoping Xu, Wang Mei, Ligang Wei, Shuqin Liu, and Changhou Liu (2007) Effect of pre-oxidation on the development of porosity in activated carbons from petroleum coke, *Carbon*, **45**, 203-228.

(30) Kifani-Sahban F., Kifani A., Belkbir L., Zoulalian A., Arauzo J., and Cordero T. (1997) A physical approach in the understanding of the phenomena accompanying the thermal treatment of lignin, *Thermochimica Acta*, **298**, 199-204.

(31) Kifani-Sahban F. (1997) Étude des aspects physiques et physicochimiques de la pyrolyse lente de l'eucalyptus et des principaux constituants du bois, Thèse d'Etat, Faculté des Sciences Rabat, Maroc.

(32) Serio M.A., Solomon P.R., Kroo E., Bassilakis R., Malhotra R., and McMillen D.F. (1990) *ACS Div. Of Fuel Chem. Prepr.*, **35**, 61.