

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 035 657

②① N° d'enregistrement national : **16 53757**

⑤① Int Cl⁸ : **C 01 B 31/00** (2016.01), B 01 J 13/02, C 01 B 31/10,
C 09 C 1/44

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ PARTICULES ENROBÉES DE CARBONE.

②② Date de dépôt : 27.04.16.

③③ Priorité : 30.04.15 US 62/155,142;
07.03.16 US 62/304,694.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 04.11.16 Bulletin 16/44.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 03.12.21 Bulletin 21/48.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *CABOT CORPORATION SN — US.*

⑦② Inventeur(s) : MATHEU DAVID, CLARKE THEIS,
CROCKER DAVID SCOTT, RUMPF FREDERICK H.,
REYNOLDS DAVID C., DOSHI DHAVAL et GREEN
MARTIN C..

⑦③ Titulaire(s) : CABOT CORPORATION SN.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET WEINSTEIN.

FR 3 035 657 - B1



[001] L'invention concerne un procédé pour produire des particules enrobées de carbone, le procédé comprenant l'étape d'enrober des particules noyaux avec une couche de carbone dans un réacteur à noir de carbone ou une zone de finition de celui-ci. L'invention concerne également des particules enrobées de carbone obtenues selon un tel procédé.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

[002] Des petites particules, typiquement d'une taille inférieure au micromètre, sont mélangées dans des mélanges de caoutchouc synthétique ou naturel utilisées pour une grande variété de produits en caoutchouc tels que des pneumatiques, des tuyaux, des courroies, des joints, des bagues etc. Une grande variété de particules a été utilisée ou proposée pour des mélanges de caoutchouc, mais le plus répandu est le noir de carbone (CB). Ces particules permettent de concevoir et améliorer les caractéristiques du mélange particulièrement pour la performance de l'application. Ils rendent, par exemple, possible d'influencer la raideur, la dureté, le module et des caractéristiques de défaillance du caoutchouc. Du caoutchouc mélangé avec un noir de carbone renforçant peut avoir une amélioration drastique en ce qui concerne la résistance d'usure et rendre le caoutchouc utilisable pour des chapes de pneumatiques ou d'autres applications de service exigeantes.

[003] Un effet accessoire de mélanger du caoutchouc avec des particules renforçantes est que le caoutchouc change de nature de fortement élastique à viscoélastique et que le caoutchouc chargé dissipe de l'énergie lorsque le caoutchouc est mécaniquement soumis à des cycles. Une conséquence pratique importante de ce comportement viscoélastique est que les pneumatiques dissipent de l'énergie mécanique lorsqu'ils fléchissent pendant la rotation, ce dont il résulte des économies réduites de carburant de véhicule. De la silice précipitée (PS) est habituellement utilisé en combinaison avec du caoutchouc synthétique pour des chapes de pneumatiques pour automobiles ; le PS pourvoit un mélange de caoutchouc avec une usure un peu réduite, comparée à un mélange de caoutchouc à base de noir de carbone, mais avec une amélioration attractive en perte d'énergie et ainsi en résistance de roulage et économies de carburant de véhicule.

[004] En général, du noir de carbone existe sous la forme d'agrégats qui, de leur part, sont formés par des particules primaires à noir de carbone. Dans la plupart des cas, les particules primaires n'existent pas indépendamment de l'agrégat à noir de carbone. Alors

que les particules primaires peuvent avoir un diamètre moyen de particule primaire dans l'intervalle d'environ 10 nm à environ 50 nm, par exemple d'environ 10 nm à environ 15 nm, d'environ 10 nm à environ 20 nm, d'environ 10 nm à environ 25 nm, d'environ 10 nm à environ 30 nm, d'environ 10 nm à environ 40 nm, les agrégats peuvent être
5 considérablement plus larges. Des agrégats à noir de carbone ont des géométries fractales et, dans l'art, ils sont souvent appelés des « particules » à noir de carbone (à ne pas confondre avec les « particules primaires » discutées plus haut).

[005] Beaucoup de types de noir de carbone sont produits dans un réacteur de type fourneau en soumettant une matière première (FS) d'hydrocarbure à une pyrolyse avec
10 des gaz de combustion chauds pour produire des produits de combustion contenant du noir de carbone en particules. Les caractéristiques d'un noir de carbone donné dépendent typiquement des conditions de fabrication et peuvent être changées, par exemple en température, pression, matière première, temps de repos, température de trempe, débit et autres paramètres.

[006] Des équipements et techniques pour produire du noir de carbone sont connus dans l'art. Un exemple est donné dans la demande provisoire US-28974, un re-dépôt du brevet US-3 619 140 délivré à Morgan et al. Le procédé implique d'engendrer un flux de gaz de combustion très chaud se déplaçant à très grande vitesse essentiellement en écoulement piston en brûlant un gaz carburant tel que du gaz naturel avec de l'oxygène,
20 dans une zone de combustion compacte et sous des conditions d'un dégagement de très grande chaleur. Des flux individuels d'hydrocarbures liquides (noir de carbone préchauffé produit de l'huile ou matière première) sont injectés dans une direction transversale par rapport au flux de combustion à grande vitesse sous des conditions sous lesquelles l'hydrocarbure liquide entre dans le flux de combustion à grande vitesse à une vitesse
25 linéaire de plus d'environ 100 pieds par seconde (environ 30,48 m/s).

[007] Le carburant dans la zone de combustion est complètement brûlé avec de l'oxygène en excès. Des noyaux de noir de carbone sont produits lorsque la matière première de noir de carbone est injectée et ensuite, ces noyaux coalescent et grandissent pour devenir des agrégats de noir de carbone du produit.

[008] Des techniques pour une préparation in situ de noir de carbone traité au silicium à partir de matière première à noir de carbone et des matières précurseurs au silicium dans un réacteur à noir de carbone sont divulguées dans les brevets US-5 904 762 délivré à Mahmud et al. et US-5 830 930 délivré à Mahmud et al. En outre, le brevet US-5 830 930

divulgue des mélanges élastomères comportant du noir de carbone traité au silicium. Le brevet US-6 057 387 délivré à Mahmud et al. divulgue des particules d'agrégat comportant une phase de carbone et une phase d'espèce comportant du silicium ayant certaines caractéristiques relatives à la surface des particules et à la distribution de la taille. Dans un tel CB traité au silicium, une espèce contenant du silicium telle qu'un oxyde ou un carbure de silicium, est répartie dans au moins une partie de l'agrégat de noir de carbone comme une partie intrinsèque du noir de carbone. De tels agrégats de noir de carbone peuvent être modifiés en déposant une espèce comportant du silicium, telle que la silice, sur au moins une partie de la surface des agrégats de noir de carbone pendant la formation des agrégats de noir de carbone dans un réacteur à noir de carbone. Le résultat peut être décrit comme CB enrobé de silicium. Dans un noir de carbone traité au silicium, les agrégats comprennent deux phases. L'une est du carbone, présent comme cristallite graphitique et/ou de carbone amorphe, alors que la seconde phase, une phase discontinue, est de la silice (et peut-être d'autres espèces comportant du silicium). La phase contenant du silicium peut être présente dans des quantités de 0,1 à 25 % en poids de l'agrégat de noir de carbone. Ainsi, la phase d'espèce contenant du silicium du noir de carbone traité au silicium est une partie intrinsèque de l'agrégat ; elle est répartie dans au moins une partie de l'agrégat ou sur la surface de l'agrégat. Le brevet US-6 017 980 délivré à Wang et al. divulgue des composites élastomères comportant des agrégats d'une phase de carbone et 0,1 à 25 % en poids d'une phase d'espèce contenant du métal (par exemple Al ou Zn) et la formation de tels agrégats in situ dans un réacteur à noir de carbone. Comme option, une phase contenant du silicium peut être incorporée, ensemble avec la phase d'espèce contenant du métal, dans la phase de noir de carbone.

[009] Le brevet US-2 632 713 délivré à Krejci divulgue une matière à noir de carbone traitée in situ comportant 0,01 à 10 % en poids d'une espèce de silicium, de bore ou de germanium. La matière additive est introduite dans un réacteur à noir de carbone avec de la matière première ou séparément et peut être ajoutée davantage en aval dans le réacteur pour produire un enrobage de surface sur des particules de noir de carbone. Des matières à noir de carbone comprenant des domaines de surface de silicium sont divulguées dans le brevet US-7 351 763 délivré à Linster et al. et dans le brevet US-6 071 995 délivré à Labauze.

[010] Le brevet US-6 099 818 délivré à Freund et al. décrit un procédé dans lequel les noyaux de noir de carbone sont formés par une brûlure partielle d'un mazout dans une chambre de combustion dans un gaz contenant de l'oxygène. Les noyaux de noir de

carbone sont portés par le flux de gaz de combustion chauds dans la zone de réaction et sont immédiatement mis en contact avec la matière brute de noir de carbone formant des particules de noir de carbone qui coalescent et grandissent pour devenir des agrégats. Selon le brevet US-6 056 933 délivré à Vogler et al., des CB d'inversion sont produits dans des réacteurs à noir de carbone traditionnels en contrôlant la combustion dans la chambre de combustion pour former des noyaux de noir de carbone qui sont immédiatement mis en contact avec la matière brute de noir de carbone. Le brevet US-6 391 274 délivré à Vogler et al. décrit un procédé dans lequel des graines (ou noyaux) de noir de carbone formées dans la zone de combustion sont portées avec le flux des gaz de combustion dans la zone de réaction où elles déclenchent une formation de noir de carbone induite par des graines avec une matière brute à noir de carbone ajoutée. Des mélanges contenant du silicium tels que les silanes ou des huiles de silicone sont mélangés avec la matière brute de noir de carbone pour produire un noir de carbone contenant 0,01 à 20 % en poids de silicium.

[011] Des techniques à base de plasma pour préparer du noir de carbone ont également été développées. Le procédé de Kvaerner ou le procédé de Kvaerner CB et hydrogène (CB&H), par exemple, est un procédé pour produire du noir de carbone et du gaz d'hydrogène à partir d'hydrocarbures tels que du méthane, du gaz naturel et du biogaz. Selon le brevet US-5 527 518 délivré à Lynum et al. le 18 juin 1996, un procédé de fabrication d'un matériau à noir de carbone comprend une première étape fournissant une matière première par un conduit d'amenée à une torche de plasma à une zone de réaction pour augmenter la température de la matière première à environ 1.600 °C, puis passant la matière de carbone déshydrogénée à une seconde étape pour compléter la décomposition en noir de carbone et hydrogène. De la matière brute additionnelle cause une trempe et une réaction avec du noir de carbone formé pour augmenter la densité de la taille de particules et de la quantité produite.

[012] La demande de brevet publiée US-2008/0289494 A1 de Boutot et al., publiée le 27 novembre 2008 décrit un procédé et un appareil pour une décharge d'arc froid (CAD) utilisée pour décomposer du gaz naturel ou du méthane en ses constituants gazeux (hydrogène et acétylène) et des particules de carbone.

[013] Selon le brevet US-7 452 514 B2 délivré à Fabry et al. le 18 novembre 2008 et la demande de brevet publiée US-2009/0142250 A1 de Fabry et al., publiée le 4 juin 2009, des mélanges contenant du noir de carbone ou du carbone sont formés en convertissant une matière première contenant du carbone, utilisant un procédé qui comprend les étapes

suivantes : engendrer un gaz plasma avec de l'énergie électrique, faire passer le gaz plasma par un tube Venturi dont le diamètre se rétrécit dans la direction du flux du gaz plasma, faire passer le gaz plasma dans une zone de réaction dans laquelle, sous les conditions existantes de flux engendrées par des forces aérodynamiques et électromagnétiques, il n'y a pas de recirculation notable de matière première dans le gaz plasma dans la zone de réaction, récupérer les produits de réaction de la zone de réaction et séparer des mélanges comportant du noir de carbone ou du carbone, des autres produits de réaction.

[014] Dans le procédé décrit dans le brevet US-4 101 639, délivré le 18 juillet 1978 à Surovikin et al., une matière première hydrocarbure est introduite dans une chambre de réaction et dans un flux de plasma saturé avec de la vapeur d'eau.

[015] La demande de brevet publiée US-2015/0210856 de Johnson et al., publiée le 30 juillet 2015, décrit un procédé et un appareil dans lesquels un gaz plasma est introduit dans une zone formant du plasma et ayant au moins une torche de plasma magnétiquement isolée et contenant au moins une électrode. Le plasma est collecté dans une tête refroidie et amené dans une zone formant du noir de carbone qui reçoit de la matière première donnant du noir de carbone. Un ensemble de passage de gaz connectant les zones formant le plasma et le CB est décrit par Hoermann et al. dans la demande de brevet publiée US-2015/0210858 publiée le 30 juillet 2015.

[016] La publication de la demande de brevet US-2015/0210857 de Johnson et al, publiée le 30 juillet 2015 décrit brûler de la matière première (typiquement du méthane) avec du plasma dans un appareil ayant une série d'opérations unitaires avec des capacités individuelles. Les capacités individuelles des opérations unitaires sont sensiblement équilibrées en remplaçant au moins une partie de la matière première par une matière première ayant un poids moléculaire supérieur à celui du méthane.

[017] Puisqu'une quantité significative de matière à noir de carbone est utilisée pour renforcer les composantes de caoutchouc des pneumatiques, des pneumatiques usés et d'autres produits en caoutchouc renforcés de noir de carbone représentent un flux significatif de déchets. Afin de disposer de tels déchets, des pneumatiques usés peuvent être soumis à une pyrolyse et des essais ont été faits pour récupérer et réutiliser des composantes à base de carbone.

[018] En général, la pyrolyse est faite dans un réacteur ayant une atmosphère dépourvue d'oxygène. Pendant le déroulement du processus, le caoutchouc devient mou, puis les polymères de caoutchouc sont décomposés en des molécules plus petites qui sont extraites du réacteur sous forme de vapeurs (qui peuvent être condensées par la suite pour une phase d'huile liquide) et gaz. Il est formé de même un résidu solide contenant du carbone qui peut contenir en outre de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de zinc et/ou d'autres composantes. Voir, par exemple, le brevet US-4 251 500 A délivré à Morita et al., le brevet US-5 264 640 A délivré à Platz et le brevet US-6 221 329 B1 délivré à Faulkner et al.

10 [019] Avec le progrès en équipements et techniques, les produits principaux d'un appareil moderne de pyrolyse de pneumatiques sont de l'huile, de l'acier (demandé sous la forme de câbles d'acier) et une composante de charbon artificiel (« carbone pyrolytique »). Des caractéristiques du carbone pyrolytique sont discutées, par exemple, par C. J. Norris et al. dans Maney Online, Volume 43 (8), 2014, pages 245 à 256. Des applications possibles pour du carbone obtenu en soumettant des pneumatiques usés à une pyrolyse, sont décrites, par exemple, par C. Roy et al. dans l'article « The vacuum pyrolysis of used tires – End-uses for oil and carbon black products » (La pyrolyse à vide de pneumatiques usés – Utilisations finales pour des produits à huile et noir de carbone), Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 51, pages 201 à 221 (1999).

20 RESUME DE L'INVENTION

[020] Il existe un intérêt continu de développer des particules ou agents de renforcement qui peuvent apporter des particularités de performance de pneumatique bénéfiques. Baisser des coûts, réduire les impacts de fabrication à l'environnement et élargir le spectre des agents de renforcement disponibles sont également des buts.

25 [021] Des caractéristiques spécifiques d'un mélange de caoutchouc peuvent être optimisées non seulement par la taille, la morphologie et d'autres caractéristiques physiques des particules de renforcement utilisées, comme connu de l'art, mais aussi par la composition chimique du corps et de la surface des particules. Par exemple, la capacité fortement renforçante du noir de carbone peut être attribuée, au moins en partie, aux spécificités de l'interaction entre les molécules de caoutchouc et la surface du noir de carbone.

30

[022] Alors qu'il peut être bénéfique d'utiliser du carbone valorisé par pyrolyse en l'introduisant dans de nouveaux mélanges de caoutchouc, des particules de carbone valorisées par pyrolyse généralement apportent un renforcement et d'autres caractéristiques nettement inférieures comparées à du noir de carbone vierge. Entre
5 d'autres déficiences, il est supposé qu'un problème majeur du carbone valorisé par pyrolyse est que la surface de particule a changé sensiblement et s'est dégradée, par rapport à du noir de carbone vierge, en ce qui concerne une interaction avec des molécules de caoutchouc.

[023] Dans quelques cas, des particules fraîches de noir de carbone peuvent aussi
10 montrer des caractéristiques inférieures de renforcement de caoutchouc. Par exemple, le procédé de fabrication de noir de carbone ou le traitement post-fabrication des particules de noir de carbone peut enlever des groupes chimiques de la surface de la particule de noir de carbone ou thermiquement recuire ou graphiter la surface de particule de noir de carbone, créant des zones cristallines, ou autrement dégrader l'activité de la surface de
15 particule de noir de carbone pour engendrer des caractéristiques inférieures de renforcement de caoutchouc.

[024] Afin de surmonter cela et d'autres problèmes, l'invention concerne de manière générale une matière contenant du carbone, typiquement une matière à particules, un procédé pour fabriquer une telle matière et des procédés d'utilisation de celle-ci.

[025] Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé pour produire des
20 particules enrobées de carbone, le procédé comprenant l'enrobage des particules noyaux avec une couche de carbone dans un réacteur à noir de carbone ou une section de finition de celui-ci, pour former les particules enrobées de carbone, les particules noyaux étant des particules noyaux exemptes de carbone, des particules noyaux à noir de carbone
25 plasma ou des particules noyaux préformées.

[026] L'invention concerne également les caractéristiques ci-après :

la couche de carbone est préparée à partir d'une matière première liquide ou gazeuse fournissant du carbone ;

les particules noyaux exemptes de carbone ou les particules noyaux à noir de carbone
30 plasma sont produites in situ ;

le procédé comprend en outre l'introduction des particules noyaux préformées dans le réacteur à noir de carbone ;

les particules noyaux préformées sont des particules noyaux à noir de carbone ;

5 les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 110 cc/100g ;

les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 150 cc/100g ;

les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice OAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 400 cc/100g ;

10 une composition de caoutchouc ou un article en caoutchouc comprend les particules enrobées de carbone décrites ci-avant ;

le procédé comprend en outre la modification de la surface des particules enrobées de carbone ;

le procédé pour préparer des particules enrobées de carbone comprend :

15 la génération des particules noyaux in situ, les particules noyaux étant des particules noyaux à noir de carbone plasma ou des particules noyaux exemptes de carbone, et l'enrobage des particules noyaux avec une couche de carbone dans un procédé à noir de carbone pour former les particules enrobées de carbone ;

20 la couche de carbone est préparée à partir d'une matière première liquide ou gazeuse fournissant du carbone ;

les particules noyaux à noir de carbone plasma sont formées dans un procédé à noir de carbone ;

les particules noyaux exemptes de carbone sont engendrées dans une zone de réaction d'un réacteur à noir de carbone ;

25 les particules noyaux exemptes de carbone sont des particules noyaux de silice ;

les particules noyaux exemptes de carbone sont produites à partir d'un précurseur de noyau ;

le précurseur de noyau est introduit en amont, à l'endroit ou en aval d'un point d'injection de matière première fournissant du carbone ;

le précurseur de noyau est injecté ensemble avec la matière première fournissant du carbone ;

5 le précurseur de noyau est introduit avant l'injection d'un liquide modérateur ;

le procédé comprend en outre la collecte des particules enrobées de carbone du réacteur ;

la couche de carbone a une épaisseur dans l'intervalle de 0,5 nm à environ 20 nm ;

les particules noyaux sont des agrégats de particules primaires ;

10 les particules enrobées ont une taille de particule dans l'intervalle d'environ 20 nm à environ 500 nm ;

la couche de carbone recouvre les particules noyaux partiellement ou entièrement ;

les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 110 cc/100g ;

15 les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 150 cc/100g ;

les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice OAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 400 cc/100g ;

une composition de caoutchouc ou un article en caoutchouc comprend les particules enrobées de carbone décrites ci-avant ;

20 le procédé comprend la modification de la surface des particules enrobées de carbone ;

le procédé pour produire des particules enrobées de carbone comprend :

l'introduction de particules noyaux préformées dans un réacteur à noir de carbone, et

l'enrobage des particules noyaux avec une couche de carbone obtenue par la pyrolyse d'une matière première liquide ou gazeuse dans le réacteur à noir de carbone,

25 formant ainsi les particules enrobées de carbone ;

le procédé comprend en outre la division des particules noyaux préformées avant d'introduire des particules noyaux préformées dans le réacteur à noir de carbone ;

les particules noyaux préformées sont introduites ensemble avec un flux de réacteur gazeux ou de vapeur, dispersé dans une matière première liquide, dans un flux gazeux
5 séparé ou dans un flux aqueux séparé ;

le procédé comprend en outre la collecte des particules enrobées de carbone du réacteur ;

les particules noyaux préformées sont des particules noyaux exemptes de carbone préformées, des particules à noir de carbone préformées ou des particules de carbone valorisées par pyrolyse ;

10 les particules noyaux préformées sont des nanoparticules d'argile, de silice d'enveloppe de riz, de carbonate de silice ou de calcium précipité ;

les particules enrobées de carbone contiennent un noyau qui est un agrégat ou un aggloméré des mêmes ou de différents agrégats ;

le noyau a une taille d'environ 50 nm à environ 10 μm ;

15 la couche de carbone a une épaisseur dans l'intervalle d'environ 0,5 nm à environ 20 nm ;

la couche de carbone recouvre le noyau partiellement ou entièrement ;

les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m^2/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 110 $\text{cc}/100\text{g}$;

20 les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m^2/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 150 $\text{cc}/100\text{g}$;

les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m^2/g et un indice OAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 400 $\text{cc}/100\text{g}$.

le procédé comprend en outre la modification de la surface des particules enrobées de carbone ;

25 une composition de caoutchouc ou un article en caoutchouc comprend les particules enrobées de carbone décrites ci-avant ;

le procédé pour produire des particules enrobées de carbone comprend :

l'introduction de particules noyaux préformées dans un réacteur à noir de carbone plasma, et

- 5 l'enrobage des particules noyaux avec une couche de carbone, caractérisé en ce que la couche de carbone est engendrée à partir d'une matière première gazeuse ;

le procédé pour préparer des particules enrobées de carbone, le procédé comprend :

la préparation in situ des particules noyaux à noir de carbone dans un réacteur à noir de carbone, et

- 10 l'enrobage des particules noyaux à noir de carbone avec une couche de carbone obtenue par la pyrolyse d'une matière première gazeuse dans le réacteur à noir de carbone, formant par cela les particules enrobées de carbone ;

le procédé pour préparer des particules enrobées de carbone, le procédé comprend :

la préparation de particules noyaux à noir de carbone selon un procédé plasma, et

- 15 l'enrobage des particules noyaux à noir de carbone avec une couche de carbone pour former les particules enrobées de carbone ;

les particules noyaux à noir de carbone sont préparées selon un procédé comprenant :

la génération d'un plasma dans une zone de plasma d'un réacteur, et

- 20 la conversion d'une matière première fournissant un noyau en des particules noyaux à noir de carbone et du gaz d'hydrogène ;

les particules enrobées de carbone comprennent un noyau exempt de carbone, un noyau de carbone valorisé par pyrolyse ou un noyau à noir de carbone plasma enrobé avec une couche de carbone ;

- 25 le noyau exempt de carbone est formé à partir d'une matière sélectionnée du groupe formé de silice précipité, silice pyrogéné, silice à surface modifiée et toute combinaison de ceux-ci ;

le noyau est formé de nanoparticules d'argile, de silice d'enveloppe de riz, de carbonate de calcium ou de toute combinaison de ceux-ci ;

la couche de carbone a une épaisseur d'environ 0,5 nm à environ 20 nm ;

- 30 la couche de carbone est du carbone amorphe ;

le noyau a une structure aciniforme ;

les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 110 cc/100g ;

5 les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 150 cc/100g ;

les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice OAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 400 cc/100g ;

une composition de caoutchouc ou un article en caoutchouc comprend les particules enrobées de carbone décrites ci-avant ;

10 la surface des particules enrobées est modifiée ;

l'équipement pour préparer des particules enrobées de carbone, l'équipement comprend :

une zone de plasma,

une zone de réaction en aval de la zone de plasma,

une zone de finition en aval de la zone de réaction,

15 un conduit pour introduire un gaz plasma dans la zone de plasma,

une ou plusieurs entrées pour introduire une première matière première dans le réacteur,

une ou plusieurs entrées pour introduire une seconde matière première dans le réacteur,

20 une zone de convergence entre la zone de plasma et la zone de réaction, et,

en option, une zone de convergence entre la zone de réaction et la zone de finition.

[027] La particule divulguée ici comprend un noyau et une zone extérieure à base de carbone, également désignée ici comme « enrobage », « couche », « dépôt » ou « coque », et un aspect de l'invention met en avant des particules enrobées de carbone et
 25 comportant un noyau (ou un matériau noyau) enrobé d'une couche de carbone. Dans quelques modes de réalisation, le noyau est un agrégat ou aggloméré recouvert entièrement ou en partie par l'enrobage au carbone. L'enrobage au carbone ou les particules enrobées de carbone peuvent être un matériau aciniforme ayant une morphologie et des caractéristiques typiques d'une matière à noir de carbone. Des
 30 exemples illustratifs de particules enrobées de carbone comprennent un noyau exempt de

carbone, un noyau en carbone valorisé par pyrolyse ou un noyau de carbone plasma, enrobé d'une couche de carbone.

5 [028] D'autres aspects de l'invention ont trait à un procédé pour fabriquer des particules enrobées de carbone. Dans ce procédé, des particules noyaux sont enrobées d'une couche de carbone dans un réacteur, souvent un réacteur à noir de carbone, ou d'une section de celui-ci. D'autres réacteurs appropriés tels que, par exemple, un réacteur à plasma ou un autre type de réacteur, un tel qui utilise par exemple du méthane, du gaz naturel ou semblable, peuvent également être utilisés pour mettre en œuvre l'opération d'enrobage. D'une manière générale, la couche de carbone est préparée à partir d'une
10 matière première liquide ou gazeuse fournissant du carbone.

[029] Dans quelques modes de réalisation, les particules noyaux sont des particules déjà faites ou « préformées » qui sont introduites dans un réacteur et enrobées avec une couche de carbone pour former des particules enrobées de carbone. Dans d'autres modes de réalisation, les particules noyaux sont produites in situ, et dans un mode de réalisation,
15 les particules noyaux sont engendrées et enrobées dans un procédé intégré étagé mis en œuvre dans un réacteur commun.

[030] Les particules noyaux peuvent consister ou consister essentiellement de carbone ou comprendre du carbone. Des exemples de particules noyaux de carbone préformées appropriées comprennent des particules de carbone valorisées par pyrolyse, des
20 particules à noir de carbone plasma, des particules à noir de carbone préformées, notamment des particules à noir de carbone ayant des caractéristiques faibles de renforcement ou d'autres propriétés de surface inférieures et autres.

[031] Des particules noyaux à base de carbone peuvent également être engendrées in situ. Par exemple, des particules noyaux à noir de carbone peuvent être préparées par le biais d'un procédé plasma ou selon un autre procédé dans lequel une matière première
25 telle que du gaz naturel ou du méthane, par exemple, est convertie (fractionnée) pour engendrer du carbone et de l'hydrogène, puis enrobées avec une couche de carbone pour former des particules enrobées de carbone. Un exemple d'un équipement qui peut être utilisé comprend : une zone de plasma, une zone de réaction en aval de la zone de plasma, une zone de finition en aval de la zone de réaction, un conduit pour introduire un gaz plasma dans la zone de plasma, une ou davantage d'entrées pour introduire une première matière première dans le réacteur, une ou davantage d'entrées pour introduire
30 une seconde matière première dans le réacteur, une zone de convergence entre la zone

de plasma et la zone de réaction, et, en option, une zone de convergence entre la zone de réaction et la zone de finition.

[032] Des particules exemptes de carbone peuvent également être utilisées. Des exemples incluent, mais ne sont pas limités à, de la silice, de la silice d'enveloppe de riz, de la silice précipitée, de l'argile, du carbonate de calcium, d'autres particules noyaux préformées exemptes de carbone et des mélanges de ceux-ci. Dans un exemple, des particules noyaux préformées exemptes de carbone sont introduites dans un réacteur tel que, par exemple, un réacteur à noir de carbone et enrobées pour produire des particules enrobées de carbone. Dans un autre exemple, des particules noyaux exemptes de carbone (par exemple de la silice) sont engendrées in situ (dans un réacteur à noir de carbone, par exemple, utilisant un précurseur de noyau) et enrobées avec une couche de carbone dans le réacteur pour former des particules enrobées de carbone.

[033] Quelques exemples illustratifs sont donnés ci-après.

[034] Dans un mode de réalisation, un procédé pour produire des particules enrobées de carbone comprend : la génération in situ de particules noyaux, les particules noyaux étant des particules noyaux à noir de carbone plasma ou des particules noyaux exemptes de carbone, et l'enrobage des particules noyaux avec une couche de carbone dans un procédé à noir de carbone pour former les particules enrobées de carbone.

[035] Dans un autre mode de réalisation, un procédé pour produire des particules enrobées de carbone comprend : l'introduction de particules noyaux préformées dans un réacteur à noir de carbone et l'enrobage des particules noyaux avec une couche de carbone obtenue par la pyrolyse d'une matière première liquide ou gazeuse dans le réacteur à noir de carbone, formant ainsi les particules enrobées de carbone.

[036] Dans encore un autre mode de réalisation, un procédé pour préparer des particules enrobées de carbone comprend : la préparation in situ de particules noyaux à noir de carbone dans un réacteur à noir de carbone, et l'enrobage des particules noyaux à noir de carbone avec une couche de carbone obtenue par la pyrolyse d'une matière première gazeuse dans le réacteur à noir de carbone, formant ainsi les particules enrobées de carbone.

[037] Dans un autre mode de réalisation, un procédé pour produire des particules enrobées de carbone comprend : la préparation de particules noyaux à noir de carbone

dans un procédé plasma, et l'enrobage des particules noyaux à noir de carbone avec une couche de carbone pour former les particules enrobées de carbone. Dans quelques cas, les particules noyaux à noir de carbone sont préparées par un procédé comprenant la génération d'un plasma dans une zone de plasma d'un réacteur, et la conversion d'une matière première donnant des noyaux, introduite en aval de la zone de plasma du réacteur, en les particules noyaux à noir de carbone et du gaz d'hydrogène.

[038] Dans un autre mode de réalisation, un procédé pour produire des particules enrobées de carbone comprend l'enrobage : l'introduction de particules noyaux préformées dans un réacteur à noir de carbone ou dans un réacteur à noir de carbone plasma, et l'enrobage des particules noyaux avec une couche de carbone, la couche de carbone étant engendrée à partir d'une matière première gazeuse.

[039] Dans un autre mode de réalisation, un procédé pour produire des particules enrobées de carbone comprend l'enrobage de particules noyaux telles que des particules noyaux exemptes de carbone, des particules noyaux à noir de carbone plasma, des particules préformées telles que, par exemple, des particules de carbone valorisées par pyrolyse (également appelées par la suite du «carbone de paralysé»), des particules à noir de carbone dégradées (notamment des particules d'un noir de carbone qui a des propriétés de renforcement de caoutchouc inférieures aux propriétés de renforcement attendues d'après sa morphologie) ou d'autres types de particules à noir de carbone, avec une couche de carbone dans un réacteur à noir de carbone ou une zone de finition de celui-ci.

[040] L'invention présente de nombreux avantages. Dans beaucoup de modes de réalisation, la zone extérieure à base de carbone, seule ou ensemble avec le matériau de noyau, donne des propriétés, par exemple des caractéristiques de corps ou de surface et/ou de chimie, des propriétés électriques, la répartition d'agrégats et/ou de tailles primaires, des propriétés relatives à la performance, etc. qui peuvent être les mêmes, pareils ou améliorées comparées à un noir de carbone d'un grade souhaité.

[041] Les propriétés des particules peuvent être adaptées à une utilisation finale spécifique et dans quelques exemples, les particules enrobées de carbone sont utilisées comme des renforcements dans des composantes de pneumatiques ou d'autres composantes à caoutchouc. Dans des modes de réalisation spécifiques, les particules décrites ici donnent des caractéristiques de caoutchouc et des performances d'application qui peuvent être les mêmes, pareils ou améliorées par rapport à une composition de

caoutchouc comparative préparées avec du noir de carbone d'un grade donné, tel un noir de carbone plasma non-enrobé de morphologie similaire, ou un noir fourneau standard ASTM.

5 [042] Avoir une couche extérieure à base de carbone qui peut donner des propriétés de noir de carbone souhaitées ajoute une flexibilité significative lors du choix d'un matériau noyau. Par exemple, comparé à des particules à noir de carbone traditionnels qui présentent des bonnes interactions particule-polymère et aussi de fortes interactions particule-particule, ces dernières interférant avec facilité de dispersion et hystérèse de caoutchouc augmentée ou perte d'énergie, l'utilisation d'un noyau en silice peut réduire les
10 interactions particule-particule alors qu'un enrobage à base de carbone est conçu pour améliorer les interactions particule-polymère et un renforcement élevé. En combinaison, ces deux tendances peuvent apporter à des matières décrites ici des propriétés attractives pour des applications de caoutchouc, par exemple des pneumatiques.

15 [043] Les techniques décrites ici peuvent également être appliquées pour changer des propriétés de surface de carbone valorisé par pyrolyse ou de particules à noir de carbone qui présentent des caractéristiques de renforcement faibles ou d'autres caractéristiques considérées comme étant indésirables pour des applications de caoutchouc.

20 [044] Par exemple, alors qu'il puisse être bénéfique d'utiliser du carbone valorisé par pyrolyse en le mélangeant dans une nouvelle composition de caoutchouc, le carbone valorisé par pyrolyse apporte en général un renforcement et d'autres propriétés du caoutchouc nettement inférieurs comparés à du noir de carbone non encore utilisé. Parmi d'autres déficiences, il est supposé qu'un problème majeur du carbone valorisé par pyrolyse est que, comparé à du noir de carbone non-utilisé, la surface de particule a
25 changé de manière substantielle et s'est dégradée pour une interaction avec des molécules de caoutchouc. Différents aspects de l'invention traitent ces déficiences, rendant le carbone valorisé par pyrolyse ou d'autres compositions obtenues par des articles mis au rebut, plus attractif pour certaines applications, par exemple pour le renforcement de caoutchouc. Ceci peut avoir des impacts importants sur l'environnement, encourager le recyclage et réduire la gestion de déchets et des charges de traitement.

30 [045] La mise en œuvre de l'invention peut également permettre d'utiliser des particules noyaux moins chères telles que l'argile, la silice d'enveloppe de riz, du carbonate de calcium, du carbone valorisé par pyrolyse et autres. Puisque le noyau des particules décrites ici peut être formé non seulement à partir de compositions nouvelles ou

valorisées, mais aussi de déchets récupérés d'autres procédés, des aspects de l'invention peuvent contribuer à des réductions de coûts pour le produit final et /ou la fabrication de certains grades de noir de carbone. L'incorporation de tels matériaux dans les particules décrites ici réduit également la consommation de matières premières à base de pétrole nécessaires dans la fabrication de noir de carbone. De manière importante, des particules noyaux exemptes de carbone (c'est-à-dire des particules composites ou agrégées dans lesquelles la phase continue est formée d'un matériau exempt de carbone) peuvent même être formées in situ au cours de la fabrication d'un matériau tel que décrit ici.

[046] Dans la fabrication de noir de carbone, des procédés basés sur du plasma peuvent apporter des bénéfices économiques significatifs tels que, par exemple, l'utilisation de matériaux qui peuvent être relativement peu chers et souvent largement disponibles, par exemple du gaz naturel (NG). D'autres avantages concernent une typiquement grande productivité, la formation de produits utiles, notamment du carbone (C) et du gaz d'hydrogène (H₂), et des émissions réduites de dioxyde de carbone (CO₂) ou d'oxydes d'azote (NO_x). Cependant, le produit à noir de carbone obtenu peut manquer de quelques propriétés associées aux performances supérieures demandées actuellement dans les composantes de pneumatiques et autres composantes de caoutchouc. Comparé à un noir de fourneau traditionnel, du noir de carbone plasma peut avoir de faibles niveaux d'interaction avec des molécules de caoutchouc, dont résultent des performances de renforcement inférieures. Ainsi, dans quelques cas, l'invention a une influence sur des bénéfices associés aux techniques à base de plasma pour préparer du noir de carbone, tout en engendrant en même temps de propriétés de surface de noir de carbone qui améliorent la performance de composantes de pneumatiques ou d'autres produits de caoutchouc..

[047] Des modes de réalisation spécifiques de l'invention concernent la séparation de matériaux de noyaux qui sont introduits dans le réacteur à noir de carbone ; ceci est conçu pour stimuler un enrobage plus efficient et efficace.

[048] Lorsqu'ils sont utilisés dans des opérations d'enrobage, les hydrocarbures liquides doivent d'abord être vaporisés et puis mélangés avec des particules noyaux. Au vu du temps très court disponible, le dépôt résultant n'est peut-être pas aussi fin et/ou homogène que désiré. Puisque l'étape de vaporisation est court-circuitée lorsqu'un hydrocarbure gazeux est utilisé pour engendrer l'enrobage, l'hydrocarbure gazeux peut donner un dépôt plus fin et/ou plus homogène. Des modes de réalisation dans lesquels la couche formée

sur la particule noyau est produite en utilisant du gaz naturel ou d'autres hydrocarbures gazeux peut également réduire ou minimiser des émissions de SO_x et/ou NO_x.

[049] Les caractéristiques ci-avant et d'autres caractéristiques de l'invention, y compris différents détails de conception et des combinaisons de composants et d'autres avantages, seront décrites ci-après en référence aux dessins annexés. Il est entendu que le procédé particulier et le dispositif particulier mettant en œuvre l'invention, sont montrés uniquement à titre d'exemple et nullement de manière limitative. Les principes et caractéristiques de la présente invention peuvent être appliqués dans différents et de nombreux modes de réalisation sans sortir du cadre de la présente invention.

10 DESCRIPTION SUCCINTE DES DESSINS

[050] Dans les dessins annexés, les mêmes numéros de référence désignent les mêmes éléments sur toutes les figures. Les dessins ne sont pas nécessairement à l'échelle ; il a plutôt été recherché d'illustrer les principes de l'invention. Dans les dessins :

[051] La figure 1 est une vue en coupe transversale d'un réacteur adapté pour préparer des particules enrobées de carbone selon des modes supplémentaires de réalisation de l'invention.

[052] La figure 2 est une représentation schématique d'un appareil adapté pour préparer des particules enrobées de carbone selon des modes de réalisation de l'invention.

[053] La figure 3 est une vue plus détaillée de la partie supérieure de l'appareil de la figure 2.

[054] La figure 4 est une vue en coupe transversale d'un appareil pour préparer des particules enrobées utilisant une zone de finition d'un réacteur à noir de carbone.

[055] La figure 5 est une micrographie électronique en transmission d'une particule à double phase ayant un noyau de silice enrobé d'une couche de carbone.

25 DESCRIPTION DETAILLEE DES MODES DE REALISATION PREFERES

[056] D'une manière générale, l'invention concerne des particules enrobées et des procédés pour les produire et les utiliser. Une particule typique contient un noyau enrobé d'une couche de carbone. Le noyau peut consister ou consister essentiellement en ou comprendre un matériau qui est différent de l'enrobage au carbone. D'une manière

générale, les matériaux du noyau et de l'enrobage ont des origines, des compositions chimiques et/ou d'autres propriétés différentes. Les particules enrobées peuvent souvent être considérées comme des particules composites ayant un ou plusieurs attributs qui sont différents de ceux du noyau. De par lui-même, le noyau ne possède peut-être pas les propriétés nécessaires ou souhaitées pour une utilisation finale spécifique, par exemple pour un meilleur renforcement de composantes d'un pneumatique. Avec un dépôt de carbone extérieur, les particules enrobées décrites ici peuvent avoir différentes caractéristiques, trouvant ainsi d'importantes applications dans des compositions de renforcement de caoutchouc.

10 [057] Afin d'obtenir des particules enrobées telles que décrites ici, le noyau est enrobé d'une couche de carbone. Dans quelques modes de réalisation, la couche de carbone a une morphologie et des propriétés typiques d'un matériau à noir de carbone.

15 [058] Dans quelques modes de réalisation, le matériau de noyau est fourni sous forme de particules préformées ou déjà produites. Celles-ci peuvent être obtenues par la voie commerciale ou être préparées dans un procédé et/ou appareil différent du procédé ou appareil employé pour effectuer l'opération d'enrobage. Des noyaux préformés peuvent être composés de matériaux frais (non encore utilisés), de matériau valorisés ou récupérés de déchets de produits fabriqués ou d'autres produits, ou des deux.

20 [059] Les quantités de matériau de noyaux préformés à fournir peuvent être déterminées par des expériences de routine, peuvent être basées sur des modèles théoriques, des expériences antérieures ou d'autres techniques. Les facteurs pris en compte pour déterminer des charges peuvent comprendre l'équipement à utiliser, des paramètres de procédé, le type de matériau de noyau, la matière première employée, et/ou d'autres flux utilisés, des étapes en aval, des propriétés envisagées et autres.

25 [060] Dans d'autres modes de réalisation, le noyau est produit in situ et enrobé dans un procédé et/ou réacteur commun. Des techniques in situ peuvent nécessiter un ou plusieurs précurseurs, notamment une substance ou des substances qui, sous certaines conditions, peuvent être soumises à des réactions pour engendrer le matériau noyau. Le précurseur de noyau peut être fourni en toute quantité appropriée, comme déterminée par
30 une expérimentation de routine, un modèle, des propriétés recherchées dans les particules enrobées, l'expérience, des paramètres de procédé et/ou d'équipement ou d'autres facteurs.

[061] Dans quelques cas, la préparation de particules noyaux préformées et l'opération d'enrobage sont conduites dans des stations ou unités différentes qui font partie d'un procédé ou système de production général, typiquement mis en œuvre dans une seule installation.

5 [062] Différents matériaux noyaux peuvent être employés. Des noyaux exempts de carbone, par exemple, peuvent être produits entièrement ou en partie à partir d'un matériau exempt de carbone tel que la silice, l'alumine, d'autres oxydes de métal tels que titane, zirconium, oxyde de cérium, oxyde d'étain, oxyde de magnésium, silicate de magnésium aluminium, argile, par exemple de la bentonite, des zéolites naturels ou
10 synthétiques, des absorbants valorisés, des composants électroniques, des matériaux catalytiques, cendre, des nanoparticules exempts de carbone, etc. Le noyau est défini comme un « noyau exempt de carbone » si la phase continue dans le noyau est le matériau exempt de carbone. De même, une particule noyau, un agrégat noyau ou un aggloméré noyau est respectivement une « particule noyau exempte de carbone », un
15 « agrégat noyau exempt de carbone » ou un « aggloméré noyau exempt de carbone » si la phase continue dans la particule, l'agrégat ou l'aggloméré est le matériau exempt de carbone.

[063] Dans un exemple spécifique, le noyau consiste ou consiste essentiellement en ou comprend de la silice telle que, par exemple, de la silice colloïdale, de la PS, de la PS
20 valorisée (par exemple de pneumatiques usés), des agrégats CB comprenant des zones de silice (par exemple des particules Ecoblack®), de la silice pyrogénée valorisée, de la silice pyrogénée non modifiée, typiquement obtenue par un procédé pyrogène, des nanoparticules de silice pyrogénée modifiée de manière hydrophobe, colloïdale ou autre, des mélanges contenant un ou davantage de types de silice etc.

25 [064] Le matériau noyau de silice peut être fourni sous la forme de particules noyaux de silice déjà produites. Du matériau frais ou un produit de rebut valorisé peut être utilisé.

[065] Il est également possible de produire la silice in situ. Un précurseur approprié peut consister ou consister essentiellement de ou comprendre un ou davantage de matériaux contenant du silicium, par exemple une composition organique de silicium. Des
30 exemples spécifiques de compositions qui peuvent être utilisées comprennent des silicones, par exemple des polymères de silicone volatiles tels que l'octaméthylcyclotétrasiloxane (OMTS), des silicates tels que le tétraéthoxyorthosilicate (TEDS) et tétraméthoxy-orthosilicate, des silanes, des siloxanes, des silazanes etc.

[066] Un autre mode de réalisation illustratif utilise un noyau qui consiste ou consiste essentiellement de ou comprend une argile, de la silice d'enveloppe de riz, du carbonate de calcium, des nanoparticules de ces matériaux, d'autres nanoparticules ou des mélanges de ceux-ci. En général, ces matériaux noyaux sont fournis comme particules préformées.

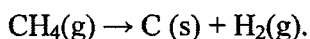
5

[067] Des noyaux en carbone peuvent également être utilisés. Comme défini plus haut, un noyau, une particule noyau, un agrégat noyau ou un aggloméré noyau est respectivement un « noyau carbone », une « particule noyau carbone », un « agrégat noyau carbone » ou un « aggloméré noyau carbone » si le noyau consiste ou consiste essentiellement de ou comprend un matériau dans lequel la phase continue est du carbone ou du noir de carbone.

10

[068] Certains aspects de l'invention utilisent un noyau à noir de carbone produit entièrement ou partiellement dans un procédé qui emploie de l'énergie électrique, typiquement un procédé à base de plasma. Le procédé plasma convertit une matière première d'hydrocarbure (par exemple du méthane) en ses composants, notamment du carbone (appelé ci-après du « CB plasma » ou particules noyaux « CB plasma ») et hydrogène. Par exemple :

15



[069] En plus du carbone et de l'hydrogène, la conversion de l'hydrocarbure peut engendrer de faibles quantités d'acétylène et/ou des traces d'autres hydrocarbures. La réaction est souvent mise en œuvre en absence d'oxygène. Dans les cas où des compositions contenant de l'oxygène sont utilisées, les dégagements gazeux peuvent contenir un peu de CO et de CO₂, le dernier étant typiquement présent en quantités faibles ou de traces.

20

[070] Selon quelques techniques (voir par exemple brevet US-3 409 403), la réaction se fait par une étape intermédiaire dans laquelle la matière première d'hydrocarbure est d'abord convertie en acétylène qui, lui, est décomposé en CB et H₂.

25

[071] Les particules noyaux à noir de carbone plasma peuvent avoir des propriétés telles que, par exemple, une surface N₂SA d'environ 50 à environ 250 m²/g (ASTM D6556), une surface STSA de 50 à 220 m²/g (ASTM D5816), une structure OAN de 50 à 300 cm³/100g (ASTM D2414-16), une structure COAN de 40 à 150 cm³/100g (ASTM

30

D3493-16), du toluène de 70 à 87 % (ASTM D1618-99, 2011), une valeur pH de 7 à 9, des cendres de 0,05 à 0,5 % (ASTM D1506), un rendement CB de 60 à 100 %.

[072] Différentes approches pour préparer du noir de carbone plasma sont connues, comme déjà vu, par exemple, dans le brevet US-5 527 518 délivré à Lynum et al. le 18 juin 5 1996, le brevet US-4 101 639, délivré à Surovikin et al. le 18 juillet 1978, la demande de brevet publiée US-2008/0289494 A1 de Boutot et al., publiée le 27 novembre 2008, la demande de brevet publiée US-2009/0142250 A1 de Fabry et al., publiée le 4 juin 2009, les demandes de brevet publiées US-2015/0210856 et US-2015/0210857 de Johnson et al, publiées le 30 juillet 2015, et la demande de brevet publiée US-2015/0210858 de 10 Hoermann et al.

[073] Aussi bien les décharges d'arc chaud que d'arc froid peuvent être utilisées pour préparer les particules noyaux à noir de carbone plasma qui doivent être enrobées. Alors qu'une décharge d'arc chaud produit typiquement un arc plasma continu qui engendre des 15 températures de réacteur dans la gamme d'environ 1.700 °C à environ 4.000 °C et plus, une décharge d'arc froid peut être considérée plutôt comme une décharge d'arc intermittente qui rend possible au réacteur de fonctionner à des températures relativement basses, typiquement en-dessous de 200 °C. Des agencements basés sur une décharge d'arc froid pour produire des particules solides de carbone et des composantes gazeuses 20 telles que l'hydrogène et l'acétylène mélangés avec du méthane non réagi ou gaz naturel sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet publiée US-2008/0289494 A1 de Boutot et al., publiée le 27 novembre 2008.

[074] D'autres techniques pour préparer des particules noyaux à noir de carbone plasma peuvent être utilisées comme connu dans l'art ou comme adaptées ou 25 développées. Par exemple, des particules noyaux peuvent être préparées dans un réacteur à plasma microondes. Une illustration d'un tel réacteur peut être trouvée dans la demande de brevet publiée US-2007/0274893 A1 de Wright et al., publiée le 29 novembre 2007. Le brevet US-5 782 085 délivré le 21 juillet 1998 à Steinwandel et al. présente des techniques pour engendrer un faisceau de plasma utilisant des microondes (dans la 30 gamme entre 0,95 et 24 GHz, par exemple). Ces fréquences élevées employées peuvent être engendrées par des systèmes avec magnétron ou par des tubes à ondes progressives. Les ondes peuvent être guidées dans des guides à ondes d'une géométrie conçue pour permettre uniquement quelques types d'ondes. Les techniques qui utilisent de l'énergie électromagnétique dans le domaine des fréquences des microondes, le

domaine des fréquences radio, le domaine des hautes fréquences, le domaine des ultra-hautes fréquences ou le domaine des fréquences acoustiques, telles que décrites par exemple par J. Tranquilla dans la demande de brevet publiée US-2015/0174550 A1, publiée le 25 juin 2015, peuvent également être utilisées.

- 5 [075] Des noyaux à noir de carbone plasma peuvent être engendrés in situ ou fournis comme des particules à noir de carbone plasma déjà produites (préformées). Des matériaux solides à noir de carbone plasma appropriés sous forme de particules peuvent être obtenus dans le commerce ou préparés dans un procédé ou appareil autre que le procédé ou appareil employé pour la mise en œuvre de l'opération d'enrobage.
- 10 [076] D'autres aspects de l'invention utilisent un noyau qui consiste ou consiste essentiellement de ou comprend du carbone valorisé par pyrolyse. Ce type de matériau est obtenu par pyrolyse de produits de rebut en caoutchouc tels que, par exemple, des pneumatiques usés. Par opposition à l'enrobage au carbone décrit plus haut, le carbone valorisé par pyrolyse contient typiquement non seulement du carbone mais aussi d'autres
- 15 composantes utilisées dans la fabrication de composants de pneumatiques telles que l'alumine, la silice, l'oxyde de zinc, etc.
- [077] Le carbone valorisé par pyrolyse peut être caractérisé par des propriétés telles que, par exemple, une surface spécifique (en m^2/g), une structure ou un nombre DBP ($\text{cm}^3/100\text{g}$), une teneur en cendres et/ou soufre. A des fins d'illustration, la surface spécifique, le nombre DBP, la teneur en cendres et/ou soufre rapportés par C. Roy (Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 51, pages 201 à 221 (1999)) pour du
- 20 carbone valorisé par pyrolyse à partir de pneumatiques de camions étaient respectivement : $95 \text{ m}^2/\text{g}$, $102 \text{ cm}^3/100\text{g}$, 0,7 % et 0,5 %. Typiquement, le carbone valorisé par pyrolyse est fourni sous forme de particules noyaux déjà faites (préformées).
- 25 [078] D'autres types de matériaux noyaux à base de carbone peuvent être utilisés. Un exemple illustratif emploie du noir de carbone qui est préparé ou obtenu par un procédé et/ou appareil indépendant ou séparé et est fourni sous forme de particules noyaux préformées. Dans des modes de réalisation spécifiques, la particule à noir de carbone a des caractéristiques faibles de renforcement ou d'autres qualités de surface ou de
- 30 matériau indésirables par rapport à un noir de carbone typique ayant la même morphologie ou une morphologie équivalente (un noir de carbone dégradé). Un tel noir de carbone dégradé peut avoir été mis intentionnellement afin d'obtenir une propriété souhaitable, mais au détriment d'une autre propriété souhaitée (par exemple produire une

particule à très grande surface, mais ayant un rapport élevé I2/STSA et une surface poreuse gravée). D'autres exemples comprennent une particule à noir de carbone trempée, une particule de noir de carbone ayant une teneur faible en hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH), ou un produit à noir de carbone issu d'un traitement du noir de carbone après fabrication qui peut enlever des groupes chimiques de la surface de la particule à noir de carbone, ou traiter thermiquement ou graphiter la surface de la particule à noir de carbone, créant des zones cristallines, ou dégrader autrement l'activité de la surface de la particule à noir de carbone pour engendrer des propriétés de renforcement réduites. Des exemples de noyaux à noir de carbone de qualité de surface réduite sont décrits, par exemple, dans le brevet US-4 138 471 délivré le 6 février 1979 à Lamont et al. et dans la demande de brevet publiée US-2005/063892 A1 de Tandon et al.

[079] Des particules noyaux peuvent être fournies ou engendrées in situ pour avoir certaines propriétés telles qu'une taille moyenne de particules, une distribution moyenne de tailles de particules, une microstructure etc. Dans beaucoup de cas, les particules noyaux sont des agrégats de particules primaires ou de petits agglomérés (contenant par exemple quelques agrégats). Souvent, des agrégats noyaux peuvent avoir une taille d'agrégat moyenne dans un intervalle allant d'environ 25 nanomètres (nm) à environ 500 nm, par exemple d'environ 25 nm à environ 200 nm ou d'environ 25 nm à environ 100 nm. Dans le cas de matériaux à noir de carbone, par exemple à noir de carbone plasma, des particules noyaux appropriées, c'est-à-dire des agrégats de particules primaires de carbone, peuvent avoir une taille d'agrégat moyenne dans un intervalle allant d'environ 20 nanomètres (nm) à environ 500 nm, par exemple d'environ 25 nm à environ 200 nm ou d'environ 25 nm à environ 100 nm. Les agrégats noyaux peuvent avoir une microstructure caractéristique, par exemple une morphologie aciniforme, rencontrée par exemple dans des agrégats de noir de carbone ou de silice. Des agglomérés noyaux peuvent contenir des agrégats qui sont les mêmes ou qui sont différents.

[080] Quelques modes de réalisation de l'invention se réfèrent à l'utilisation de mélanges de particules noyaux. Toutes combinaisons de matériaux noyaux préformés, formés in situ, frais, valorisés ou de tout autre type peuvent être utilisées tout aussi bien que des mélanges de particules noyaux ayant différentes compositions et/ou propriétés chimiques. Qu'il soit formé in situ ou préformé, un type de particules noyaux peut être combiné avec d'autres matériaux noyaux à carbone ou non et puis enrobées. D'un autre côté, l'autre matériau noyau peut être préparé in situ ou fourni comme particules déjà faites. Comme illustration, des exemples d'autres matériaux qui peuvent être ajoutés aux

particules noyaux à noir de carbone plasma comprennent, mais ne sont pas limités à, d'autres types de carbone ou de noir de carbone, par exemple d'autres grades de noir de carbone, des particules à double phase (par exemple du noir de carbone et de la silice), noir d'acétylène, noir de fumée, des graphènes, des nanotubes de carbone, un matériau exempt de carbone tel que la silice, l'alumine, d'autres oxydes de métal tels que le titanate, la zircone et la cérine, l'oxyde d'étain, oxyde de magnésium, silicate d'aluminium magnésium, des argiles, par exemple la bentonite, des zéolites naturels ou synthétiques, des absorbants valorisés, des composantes électroniques, des matériaux catalytiques, des cendres, des nanoparticules exemptes de carbone, etc.

10 [081] Pour préparer des particules enrobées de carbone, le noyau est enrobé avec une couche de carbone. La couche de carbone est engendrée à partir d'une source appropriée de carbone, souvent un hydrocarbure liquide tel que, par exemple, des produits accessoires d'opérations de cokéfaction et d'opérations de fabrication oléfine, huile de décantage, par exemple d'opérations de cracking catalytique, goudron de charbon, 15 d'autres sources de raffineries de pétrole etc. Des exemples spécifiques de compositions de matière première donnant du carbone qui peuvent être utilisées pour enrober des particules noyaux sont donnés dans le brevet US-5 190 739 délivré à MacKay et al.

[082] Des hydrocarbures liquides peuvent, cependant, contenir du soufre (S) et/ou de l'azote (N), et ainsi, des dégagements gazeux engendrés peuvent nécessiter une 20 épuration ou d'autres mesures de nettoyage d'émissions pour enlever des produits de déchets tels que SO_x et/ou NO_x . Par conséquent, dans quelques-uns des modes de réalisation divulgués ici, la couche déposée sur la particule noyau est engendrée à partir d'une source exempte ou sensiblement exempte de S et/ou de N. des exemples comprennent, mais ne sont pas limités à, du méthane, du gaz naturel, d'une autre source 25 de gaz (une ou plusieurs hydrocarbures à C1 à C4), par exemple. Ne nécessitant pas d'étape de vaporisation, des hydrocarbures gazeux peuvent faciliter la formation d'enrobages plus fins et/ou plus homogènes.

[083] Dans un exemple illustratif, un matériau noyau à silice est enrobé avec du carbone engendré par la pyrolyse de gaz naturel, de propane ou de butane. Dans 30 quelques cas, la silice est pré-mélangée avec une matière première gazeuse (par exemple gaz naturel, propane ou butane) et, en option, avec de l'air. Dans un autre exemple illustratif, le matériau noyau qui est enrobé avec une couche de carbone engendré par pyrolyse d'une matière première d'hydrocarbure gazeux (par exemple une ou plusieurs

hydrocarbures à C1 à C4) telle que, par exemple, du méthane, du gaz naturel et du butane, consiste ou consiste essentiellement de ou comprend de particules à noir de carbone. Par exemple, des particules noyaux à noir de carbone peuvent être enrobées avec une couche de carbone engendrée par pyrolyse de gaz naturel dans un réacteur à noir de carbone. Ces particules noyaux à noir de carbone peuvent être préformées ou engendrées in situ.

[084] Les particules noyaux sont enrobées dans un procédé mis en œuvre dans un appareil approprié. En option, le noyau lui-même est également produit pendant ce même procédé et/ou dans ce même appareil. Selon une alternative ou en plus, le matériau noyau est fourni pour enrober pour obtenir des particules préformées. Plusieurs modes de réalisation illustratifs sont décrits plus loin.

[085] Dans un mode de réalisation, l'enrobage de particules noyaux, qu'elles soient produites in situ ou introduites comme déjà faites (préformées), est effectué dans un procédé et/ou en utilisant un réacteur (fourneau) adapté pour la production de noir de carbone, ou dans une zone d'un tel réacteur. Des procédés, réacteurs ou fourneaux à noir de carbone sont connus de l'art. des exemples incluent, mais ne se limitent pas à, ceux décrits dans RE 28974 qui est un brevet re-délivré du brevet US-3 619 140, tous deux délivrés à Morgan et al., le brevet US-5 877 238 délivré à Mahmud et al., le brevet US-5 190 739 délivré à Mackay et al., la demande WO-2014/140228 A1 de Schwaiger et al., le brevet US-6 277 350 B1 délivré à Gerspacher, le brevet US-7 097 822 B1 délivré à Godal et al., le brevet US-4 582 695 A délivré à Dilbert et al., le brevet US-6 099 818 délivré à Freund et al., le brevet US-6 056 933 délivré à Vogler et al., le brevet US-6 391 274 délivré à Vogler et al., et d'autres. Un réacteur multi-étages et un procédé pour produire du noir de carbone sont décrits dans le brevet US-7 829 057 délivré à Kutsovsky et al. le 9 novembre 2010 et la demande de brevet publiée US-2007/0104636 A1 de Kutsovsky et al., publiée le 10 mai 2007. Un réacteur multi-étages et un procédé pour produire du noir de carbone et pour produire des particules d'agrégat de noir de carbone contenant du silicone ou métal composite est divulgué dans le brevet US-5 904 762 délivré à Mahmud et al. D'autres réacteurs et/ou procédés à noir de carbone peuvent être utilisés, comme connu dans l'art.

[086] Dans l'exemple représenté sur la figure 1, des gaz chauds de combustion sont engendrés dans la zone de combustion 1 en mettant en contact un jet de carburant liquide ou gazeux 9 avec un jet oxydant 5, par exemple de l'air, de l'oxygène ou des mélanges

d'air et d'oxygène (également connues dans l'art comme « air enrichie d'oxygène). Le carburant peut être tout jet de gaz, de vapeur ou de liquide prêt à la combustion, tels que des hydrocarbures (par exemple du méthane, du gaz naturel, de l'acétylène), l'hydrogène, des alcools, du kérosène, de mélanges de carburants etc. Dans beaucoup de cas, le carburant choisi présente une grande teneur en composants contenant du carbone.

[087] Ainsi, divers carburants gazeux ou liquides, par exemple des hydrocarbures, peuvent être utilisés comme carburant de combustion. Un rapport d'équivalence est un rapport entre le carburant et la quantité d'oxydant nécessaire pour porter le carburant à combustion. Des valeurs typiques pour le rapport d'équivalence dans la zone de combustion vont de 1,2 à 2,2. Pour faciliter la génération de gaz de combustion chauds, le jet d'oxydant peut être préchauffé.

[088] Beaucoup de modes de réalisation de l'invention concernent une étape de combustion qui consomme le carburant de combustion entièrement. L'excès, l'oxygène, la sélection de carburant, la conception du brûleur, les vitesses des jets, les conditions et façons de mélange, les rapport de carburant à air, air enrichi d'oxygène ou oxygène pur, les températures et d'autres facteurs peuvent être ajustés ou optimisés pour assurer par exemple que la combustion engendre très peu ou pas de graines ou noyaux de carbone. Au lieu de cela, dans un procès typique de noir de carbone, ces noyaux sont formés seulement après l'introduction de la matière première donnant du noir de carbone dans le réacteur. Lorsque des particules noyaux in situ exemptes de carbone sont utilisées, une formation décalée de noyaux de carbone par rapport à celle des particules noyaux réduit ou minimise l'inclusion de carbone dans les noyaux.

[089] Le jet de gaz de combustion chaud coule en descendant des zones 1 et 2 dans les zones 3 et 4. La matière première donnant l'enrobage (également appelée ici la matière première d'enrobage, la matière première donnant du carbone, la matière première donnant du noir de carbone ou la matière première de noir de carbone) est introduite à un ou davantage d'endroits appropriés relatifs à d'autres composantes et flux de réacteur. Dans l'agencement représenté sur la figure 1, la matière première d'enrobage 6 est introduite dans la zone de réacteur 3 au point d'injection 7.

[090] La matière première d'enrobage peut être injectée dans le jet de gaz par des buses conçues pour une distribution optimale de l'huile dans le jet de gaz. De telles buses peuvent être soit à flux simple soit à flux double. Des buses à flux double peuvent utiliser, par exemple, de la vapeur, de l'air, ou de l'azote pour vaporiser le carburant. Des buses à

flux simple peuvent être vaporisées par pression ou la matière première peut être injectée directement dans le jet de gaz. Dans le dernier cas, la vaporisation est effectuée par la force du jet de gaz.

[091] La matière première d'enrobage peut être, par exemple, un hydrocarbure liquide ou gazeux capable de produire du noir de carbone par pyrolyse ou combustion partielle. Des exemples appropriés incluent, mais ne sont pas limités à, des sources de raffineries de pétrole telles que des huiles de décantage d'opérations de cracking catalytique, aussi bien que des produits accessoires d'opérations de cokéfaction et d'opérations de fabrication oléfine. Des exemples spécifiques de compositions de matière première donnant du carbone sont donnés dans le brevet US-5 190 739 délivré à MacKay et al. Du gaz naturel, du méthane, des hydrocarbures, par exemple des hydrocarbures C2 à C8 (propane, butane, éthylène, propylène, butadiène) et d'autres sources de carbone gazeuses ou mélanges de sources liquides, gazeuses ou liquides et gazeuses peuvent également être utilisées.

[092] Dans un mode de réalisation spécifique, un hydrocarbure gazeux, du méthane, du gaz naturel ou butane, par exemple, est utilisé pour enrober in situ des particules noyaux à noir de carbone formées dans un procédé, réacteur ou fourneau à noir de carbone tels que ceux divulgués, par exemple, dans RE 28974 qui est un brevet re-délivré du brevet US-3 619 140, tous deux délivrés à Morgan et al., le brevet US-5 877 238 délivré à Mahmud et al., le brevet US-5 190 739 délivré à MacKay et al., la demande WO-2014/140228 A1 de Schwaiger et al., le brevet US-6 277 350 B1 délivré à Gerspacher, le brevet US-7 097 822 B1 délivré à Godal et al., le brevet US-4 582 695 A délivré à Dilbert et al., le brevet US-6 099 818 délivré à Freund et al., le brevet US-6 056 933 délivré à Vogler et al., le brevet US-6 391 274 délivré à Vogler et al., le brevet US-7 829 057 délivré à Kutsovsky et al. le 9 novembre 2010, le brevet US-5 904 762 délivré à Mahmud et al., et la demande de brevet publiée US-2007/0104636 A1 de Kutsovsky et al., publiée le 10 mai 2007.

[093] Les particules noyaux à noir de carbone peuvent être engendrées in situ à partir d'une matière première donnant des noyaux, souvent un ou plusieurs hydrocarbure(s) liquide(s) ou huile(s), par exemple une matière première disponible dans le commerce ayant des propriétés listées dans le brevet US-5 190 739. Typiquement, la matière première donnant des noyaux est introduite dans un réacteur tel que le réacteur 50 de la figure 1 en amont de l'injection de la matière première d'enrobage. Des points ou endroits

d'injection appropriés qui peuvent être utilisés, sont décrits, par exemple, dans le brevet US-7 829 057. La matière première donnant des noyaux peut être introduite selon toute manière traditionnelle telle qu'un jet simple ou une pluralité de jets, et l'introduction de la matière première peut être effectuée avec différents débits. Pour une pluralité de jets, les débits peuvent être différents ou les mêmes pour chaque jet.

[094] Dans beaucoup de cas, l'injection de la matière première donnant des noyaux est effectuée d'une façon qui améliore la pénétration de la matière première dans les régions intérieures du jet de gaz de combustion chauds et/ou un degré élevé de mélange et de cisaillement des gaz de combustion chauds et de la matière première donnant des noyaux, pour assurer que la matière première se décompose rapidement et entièrement et se convertit en un matériau à noir de carbone.

[095] En ce qui concerne l'introduction suivante d'une matière première gazeuse d'enrobage, cette deuxième matière première peut être ajoutée en aval de la matière première donnant des noyaux en une quantité et sous des conditions appropriées pour enrober les particules à noir de carbone engendrées in situ avec une couche de carbone. Utiliser une matière première d'enrobage gazeuse peut refroidir le réacteur, et cela souvent à un degré plus élevé que le refroidissement obtenu en utilisant une quantité équivalente d'une matière première d'huile. De même, des limitations concernant les pointes des injecteurs que l'on rencontre avec les matières premières d'huile sont évitées. Par opposition à l'utilisation d'une matière première liquide, par exemple de l'huile ou d'un hydrocarbure, une matière première gazeuse d'enrobage peut apporter des avantages pour l'environnement et des améliorations de la qualité de l'enrobage.

[096] D'autres modes de réalisation concernent l'introduction d'un ou de plusieurs précurseurs pour engendrer des particules noyaux in situ exemptes de carbonés. Un tel précurseur peut être mélangé dans un premier temps, au titre d'un pré-mélange, avec la matière première d'enrobage et introduit ensuite, ensemble avec la matière première, dans la zone de réaction. Dans d'autres modes de réalisation, le précurseur est introduit séparément à partir du point d'injection de la matière première d'enrobage.

[097] Selon des modes de réalisation spécifiques de l'invention, l'étape d'enrobage avec du carbone suit la formation de particules noyaux et les points d'injection du précurseur de noyaux peuvent être déterminés sur la base de températures, paramètres du réacteur, données cinétiques de réaction, temps et motifs de mélange, temps de séjour etc. Ainsi, selon le cas, le précurseur peut être introduit en amont ou en aval du, ou au

même point que, le point d'injection de la matière première d'enrobage. Typiquement, le précurseur est introduit en amont de l'injection du liquide de rinçage/barrage. Dans un mode de réalisation, les réactions nécessaires pour engendrer les particules noyaux ont lieu plus vite que celles conduisant à la formation du matériau de carbone (précurseur de noir de carbone) nécessaire pour effectuer l'enrobage des noyaux. Comme résultat, le précurseur de noyau peut être injecté ensemble avec la matière première d'enrobage ou peut être injecté séparément en amont, au même point le long du réacteur ou en aval du point d'injection de la matière première d'enrobage. Selon la figure 1, par exemple, le précurseur, par exemple un précurseur contenant du silicium qui engendre des noyaux de silice, peut être injecté ensemble avec la matière première d'enrobage 6. Si cela est souhaité, un tel précurseur peut également être introduit en amont ou légèrement en aval de la matière première 6.

[098] La quantité de précurseur qui doit être utilisée, peut être déterminée par des expériences de routine, des calculs, des modèles, l'expérience etc. Des facteurs à considérer comprennent, mais ne sont pas limités à, le type des matériaux destinés à être employés, des paramètres d'équipement et/ou de procédé, par exemple la vitesse et/ou la capacité de production de fabrication, divers jets d'entrée et de sortie, des caractéristiques recherchées du noyau et autres.

[099] Les conditions qui améliorent la formation d'un noyau exempt de carbone (de manière préférée par rapport à l'intégration d'une phase continue de carbone dans le noyau) comprennent, mais ne sont pas limitées à, des rapports entre la matière première donnant du noir de carbone et un précurseur exempt de carbone, la température du réacteur, notamment dans les zones de réaction, et d'autres. Par exemple, augmenter la quantité de précurseur de silicium par rapport à la matière première donnant du noir de carbone favorise la formation du noyau exempt de carbone, suivie d'une étape d'enrobage au carbone. Il est également possible d'utiliser une matière première donnant moins de noir de carbone telle que, par exemple, certaines huiles végétales, par exemple de l'huile de graines de soja, baissant ainsi la quantité de matériau de carbone disponible dans la zone de réaction. Selon une alternative ou en supplément, la zone de réaction peut être maintenue à une température qui est suffisamment élevée pour favoriser la conversion rapide d'un précurseur de noyau en un noyau exempt de carbone (c'est-à-dire un noyau dans lequel la phase continue est un matériau exempt de carbone) par rapport à une conversion plus lente de matière première donnant du noir de carbone en noir de carbone. Selon un exemple, la température de la zone de réaction utilisée pour former des noyaux

de silice à partir d'une composition contenant du silicium est dans l'intervalle d'environ 1680 °C à environ 1800 °C, une température à laquelle le précurseur en silice réagit plus vite que ne le fait la matière première donnant du noir de carbone.

5 [0100] Des particules noyaux préformées (par exemple en silice, silice d'enveloppe de riz, argile, silice précipitée, carbonate de calcium, nanoparticules, carbone valorisé par
10 pyrolyse, de noir de carbone plasma, d'autres types de noir de carbone déjà fait tel que du noir de carbone dégradé – notamment du noir de carbone qui a des propriétés de renforcement de caoutchouc inférieures aux propriétés de renforcement attendues selon sa morphologie – etc.) peuvent être introduites dans un réacteur, comme cela est montré
15 sur la figure 1, à un point d'injection approprié, par exemple au point d'injection 7 ou en amont ou en aval de celui-ci. Plus d'un moyen et/ou de point d'injection peuvent être utilisés. Des particules noyaux préformées peuvent être fournies dans un des jets d'alimentation gazeux ou de vapeur existants du réacteur ou injectées ensemble avec la matière première d'enrobage (jet 6 sur la figure 4). Selon une alternative, ou en
20 supplément, des particules noyaux préformées peuvent être dispersées dans un jet liquide, par exemple dans des solutions aqueuses, de l'eau, des hydrocarbures légers ou autres, ou peuvent être introduites de manière indépendante dans un gaz porteur fourni au réacteur à un endroit approprié tel que, par exemple, le jet 10 sur la figure 1. Du gaz inerte, par exemple des gaz de fumée valorisés et/ou d'autres gaz porteurs peuvent être
25 utilisés. Des particules noyaux préformées peuvent également être fournies dans un fluide supercritique tel que, par exemple, du CO₂ supercritique, ou peuvent être introduites avec un jet existant, par exemple un jet d'air ou même un jet de carburant (sur la figure 1 : respectivement jet 5 et jet 9). Au moins une partie peut être utilisée comme carburant dans la zone de combustion.

25 [0101] La quantité de matériau noyau préformé qui doit être fournie, peut être déterminée par des expériences de routine, peut être basée sur un modèle théorique, de l'expérience ou autres techniques. Des facteurs considérés pour déterminer la charge peuvent comprendre l'équipement utilisé, des paramètres de procédé, des particularités concernant le matériau utilisé, le type de matière première et/ou d'autres jets utilisés, des
30 étapes en aval, des caractéristiques recherchées et autres.

[0102] Dans certaines situations, la formation de blocs de particules préformées peut être nuisible à la fabrication d'un produit final ayant des propriétés souhaitées, par exemple des propriétés rendant les particules enrobées pour l'utilisation finale appropriées

pour une intégration dans des compositions de caoutchouc pour des applications de pneumatiques. Le problème peut être traité par différentes techniques de dés-agglomération, en introduisant des particules noyaux préformées de manière homogène dans le jet de matière première d'enrobage ou en les broyant par exemple dans un broyeur à énergie fluide, un broyeur à jet ou un autre équipement broyeur de poudre, juste avant l'injection via un jet e gaz porteur.

[0103] Dans un mode de réalisation, le matériau noyau préformé est dispersé en des particules suffisamment fines pour un enrobage qui est fait par la suite. Par exemple, le matériau noyau peut être mélangé ou homogénéisé avec une matière première liquide donnant du carbone, et injecté sous forme de purin de particules noyaux dans la matière première d'enrobage. Des particules noyaux préformées peuvent également être transportées dans le réacteur par un jet nouveau (voir par exemple jet 10 sur la figure 1) ou un jet (de gaz) existant, y compris le jet d'air de combustion ou le gaz naturel (carburant de combustion). Du gaz inerte, du gaz de fumée valorisé et/ou d'autres gaz porteurs peuvent également être utilisés.

[0104] L'homogénéisation de particules noyaux préformées peut être effectuée telle que connue de l'art et peut inclure un homogénéisateur tel que, par exemple un broyeur colloïdal décrit dans le brevet US-3 048 559 délivré à Heller et al. le 7 août 1962. Un micropulvérisateur fonctionnant avec humidité peut également être utilisé comme d'autres moyens le peuvent être qui utilisent un effort mécanique semblable au micropulvérisateur ou une action de mouture semblable au broyeur colloïdal décrit. D'autres exemples d'homogénéisateurs appropriés comprennent, mais ne sont pas limités à, le système Microfluidizer® disponible commercialement chez Microfluidics International Corporation (Newton, Massachusetts, USA) et les modèles des séries MS 18, MS45 et MC 120 disponibles chez APV Homogenizer Division of APV Gaulin Inc. (Wilmington, Massachusetts, USA) aussi bien que d'autres équipements disponibles commercialement ou fabriqués sur mesure.

[0105] Une approche différente concerne les techniques conçues pour enrober des noyaux qui sont relativement grands (par exemple de 200 nm à environ 1, 5 ou 20 micromètres). De tels agglomérats, contenant les mêmes agrégats ou des agrégats différents, peuvent être enrobés avec une couche de noir de carbone « efficace », c'est-à-dire avec suffisamment d'enrobage de noir de carbone pour produire un renforcement amélioré et/ou une équivalence de propriétés de performance comparées à une référence

appropriée. Si des agglomérats peuvent être dispersés à des dimensions inférieures, de préférence nettement inférieures à 20 micromètres, alors l'enrobage de l'agglomérat peut être efficace d'une manière similaire à celle obtenue en enrobant des agglomérats de particules primaires. Un enrobage complet peut ne pas être nécessaire pour obtenir des avantages allant avec, par exemple, un noyau de silice enrobé de carbone. Il est estimé que des précurseurs de noir de carbone peuvent être capables de pénétrer et d'enrober, ne serait-ce que partiellement, des agrégats noyaux dans l'agglomérat. Lorsque ces agglomérats enrobés sont incorporés dans le caoutchouc, ils peuvent être suffisamment divisés et dispersés si bien qu'avec un enrobage incomplet des agrégats noyaux, ils procurent une combinaison bénéfique de performance et de coût.

[0106] Qu'elles soient introduites comme un matériau déjà fait (préformé) ou qu'elles soient engendrées in situ, les particules noyaux se déplacent dans la direction de flux dans le réacteur et sont enrobées avec du carbone. Typiquement, avec un chauffage approprié, la matière première (d'enrobage) donnant du carbone est soumise à pyrolyse, engendrant des précurseurs de noir de carbone qui se déposent sur les particules noyaux. Dans un réacteur tel que celui de la figure 1, l'enrobage peut commencer d'être effectué à tout point à ou après l'injection de la matière première d'enrobage et peut continuer pendant une (ou des) étape(s) suivante(s).

[0107] La réaction est arrêtée dans la zone de rinçage/barrage du réacteur. Le barrage/rinçage 8 est disposé en aval de la zone de réaction et pulvérise un liquide de rinçage/barrage, tel que de l'eau, dans le jet de particules de noir de carbone nouvellement formées. Le barrage/rinçage sert à refroidir les particules de noir de carbone et à réduire la température du jet gazeux de à réduire la vitesse de réaction. Q est la distance à partir du début de la zone de réaction 4 jusqu'au point de rinçage/barrage 8 et varie selon la position du rinçage/barrage. Selon une option, le rinçage/barrage peut être étagé ou peut avoir lieu à plusieurs points dans le réacteur. Un spray sous pression, un spray à atomiseur par gaz ou d'autres techniques de rinçage/barrage peuvent être utilisées.

[0108] Après le rinçage/barrage, les gaz et particules enrobées de carbone, qui ont été refroidis, passent en direction du flux dans tout moyen de refroidissement et de séparation et le produit est ainsi récupéré. La séparation des particules enrobées de carbone du jet de gaz est facilement effectuée par des moyens traditionnels tels qu'un précipitateur, un séparateur à cyclone, un filtre à sac ou tout autre moyen connu de l'homme du métier.

Lorsque les particules enrobées de carbone ont été séparées du jet de gaz, elles peuvent être soumises à une étape de pelletisation.

5 [0109] Un autre mode de réalisation utilise des particules noyaux à noir de carbone plasma qui sont produites in situ puis enrobées dans une approche d'étagement. Des procédés et systèmes pour effectuer aussi bien la formation de particules noyaux à noir de carbone plasma que leur enrobage avec une couche de carbone sont appelés ci-après « intégrés » et sont décrits plus loin en référence aux figures 2, 3 et 4.

10 [0110] Comme un exemple, la figure 2 représente un réacteur 101 comprenant une chambre 102 qui a une forme cylindrique ou autrement appropriée. Dans beaucoup de cas, les parois intérieures de la chambre de réacteur sont réalisées en graphite. La formation de particules noyaux et leur enrobage avec une couche de carbone sont effectués dans des zones ou régions de réacteur, comme décrit plus loin. Le réacteur 101 est pourvu de conduits et de moyens d'injection pour fournir du gaz plasma (PG), une première matière première (HC sur la figure 1) et une deuxième matière première (d'enrobage) comme indiquée par les flèches. Si cela est souhaité, un ou plusieurs de ces jets peuvent être préchauffés, comme cela est connu dans l'art ou comme développé ou adapté pour remplir des conditions spécifiques de procédé ou de conception d'appareil. Le réacteur peut comprendre des entrées supplémentaires, une ou davantage de sorties pour collecter le produit, par exemple des unités pour continuer le traitement des produits, des produits accessoires ou des matériaux non soumis à réaction, des valves, débitmètres, commandes de température, dispositifs utilisés pour suivre ou commander des étapes de procédé, des interfaces d'ordinateurs, moyens d'automation etc.

25 [0111] Dans l'exemple illustratif décrit ici, le réacteur 101 comprend une section de tête 103 (représentée en davantage de détails sur la figure 3) qui définit une extrémité supérieure du réacteur. Sur cette extrémité, sont montées trois électrodes en graphite 108 (dont la figure 3 ne montre que deux). Les électrodes sont connectées à une source de puissance 104 (représentée sur la figure 2) qui est en mesure de fournir un courant alternatif triphasé. La fréquence de courant peut être la fréquence du réseau (50 à 60 Hz) ou toute autre fréquence, par exemple plus élevée.

30 [0112] Le gaz plasma est introduit dans la chambre de réaction 102 au centre de la section de tête 103 (port d'injection 107 sur la figure 3) à un débit de flux qui peut être ajusté en fonction de la nature du gaz plasma et de la puissance électrique. Par exemple, il peut être entre environ 0,001 mètres cubes normaux par heure (Nm^3/h) et 0,3 Nm^3/h par

kW de puissance électrique. D'autres débits peuvent être choisis en tenant compte des exigences de puissance, de capacité de production, de paramètres de procédé spécifiques ou de conception d'équipement etc. comme connu dans l'état de l'art ou obtenus par des calculs, des modèles ou des expériences de routine. Dans quelques modes de réalisation, la puissance électrique fournie aux électrodes 8 est de l'ordre de 2,0 MW et un gaz plasma d'hydrogène est fourni à un réacteur tel que décrit plus haut avec un débit allant d'environ 10 Nm³/h à environ 1000 Nm³/h, par exemple dans l'intervalle d'environ 100 à environ 900, d'environ 200 à environ 800, d'environ 300 à environ 700, d'environ 400 à environ 600, par exemple environ 500 Nm³/h. Des exemples de gaz autres que de l'hydrogène qui peuvent être employés comme gaz plasma comprennent, mais ne sont pas limités à, l'azote, le monoxyde de carbone (CO), des gaz inertes ou nobles tels que l'argon, l'hélium et semblables aussi bien que d'autres gaz ou mélanges de deux ou davantage de gaz, par exemple un mélange de 50 % en volume de CO et de H₂.

[0113] Les pointes des électrodes 108 sont disposées sur le chemin de passage du flux de gaz plasma et sont agencées avec une proximité suffisamment proche de l'une de l'autre pour déclencher un arc de composition électrique (lorsqu'une puissance suffisante est fournie par la source 4), engendrant un plasma dans la zone d'arc ou de plasma 109. La température de ce plasma peut être commandée, par exemple par le flux de gaz plasma et la puissance électrique fournie aux électrodes 108. Dans des modes de réalisation spécifiques, la zone d'arc 109 est suivie optiquement à travers l'ouverture 115, permettant une commande automatique de la température et/ou de la quantité de flux de gaz plasma.

[0114] A partir de la zone d'arc, le flux ou jet de gaz plasma avance dans la direction du flux. La vitesse du flux du gaz plasma peut être augmentée en prévoyant une zone de convergence telle qu'un élément Venturi 111, typiquement réalisé en graphite, et une gorge ou contraction 120. Dans quelques modes de réalisation, l'extrémité inférieure de l'élément Venturi est formée comme un bord coupant (plutôt qu'une section continue croissante), facilitant une expansion rapide lorsque le gaz plasma entre dans la zone de réaction 110. D'autres modes de réalisation utilisent un ensemble de gaz/gorge tel que décrit dans la demande de brevet US publiée N° 2015/0210858.

[0115] Il est également introduit dans la zone de réaction 110, une source de carbone pour préparer les particules noyaux de noir de carbone plasma (jet HC sur la figure 2), également appelée ici « première matière première », une « matière première donnant des

noyaux » ou tout simplement « matière première noyau ». Dans beaucoup d'aspects de l'invention, la première matière première consiste ou consiste essentiellement de ou comprend du méthane ou du gaz naturel. Des exemples d'autres matériaux appropriés qui pourraient être utilisés comprennent, mais ne sont pas limités à, des hydrocarbures tels que des hydrocarbures C2 à C8 (propane, butane, éthylène, propylène, butadiène par exemple), pétrole léger, pétrole lourd, huile de fumée ou de pyrolyse, biogaz, d'autres carburants qui contiennent du carbone et de l'hydrogène, des combinaisons de ceux-ci, etc.

[0116] La première matière première peut être injectée par un ou une pluralité de ports (2, 3, 4, 5 ou plus) ou injecteurs à l'endroit 113, disposés dans la paroi 112 de la chambre de réaction 102. Introduire la matière première donnant des noyaux en-dessous, et de préférence juste en-dessous de l'élément Venturi 111, est censé améliorer le mélange avec le gaz plasma. La première matière première peut être injectée directement ou radialement vers le centre de la zone de réaction 110. Elle peut également être injectée d'une manière plus tangentielle, entrant ainsi dans la zone de réaction 110 hors du centre ou avec un certain angle avec ou contre le flux. Des débits appropriés pour l'introduction de la première matière première peuvent être déterminés sur la base de calculs, des modèles, de l'expérience, des expériences de routine etc., prenant en compte la nature de la matière première, la taille du réacteur, la capacité de production, la puissance électrique, le débit de sortie de produits, d'autres débits de flux et/ou d'autres considérations. Dans quelques modes de réalisation, une première matière première, qui est du méthane ou du gaz naturel, est introduite dans un réacteur tel que celui des figures 2 et 3 à un débit de flux dans l'intervalle d'environ 100 Nm³/h à environ 1000 Nm³/h, par exemple dans l'intervalle d'environ 200 à environ 800, d'environ 300 à environ 700, d'environ 400 à environ 600 Nm³/h. Dans le cas d'une première matière première liquide typique, des débits appliqués peuvent être entre environ 10 et environ 500 kg/h, tels que d'environ 100 à environ 400, d'environ 100 à environ 300 ou d'environ 100 à 200 kg/h. Des débits plus élevés ou moins élevés peuvent également être appliqués. Dans certains cas, la première matière première est introduite avec un débit d'au moins 2, 5, 10, 12, 15, 18, 20, 22, 25, 28, 30, 32, 35 ou davantage de tonnes (1000 kg) par heure.

[0117] La température dans la zone de réaction peut être ajustée en manipulant un ou davantage de paramètres tels que, par exemple le débit du flux de gaz plasma, sa température, la nature et/ou le débit de la première matière première, la puissance électrique fournie aux électrodes 108, et/ou des conditions de procédé. Dans des

exemples spécifiques, la température dans la zone de réaction est dans un intervalle allant d'environ 900 °C à environ 3000 °C, tel que dans l'intervalle d'environ 1300 °C à environ 1900 °C, par exemple d'environ 1400 °C à environ 1800 °C. La pression avec laquelle la matière première est injectée peut avoir une influence sur la surface des particules noyaux.

[0118] Dans beaucoup de cas, la pression dans le réacteur est maintenue légèrement au-dessus de la pression atmosphérique, évitant ainsi toute prise d'oxygène de l'air ambiant.

[0119] Une ou davantage d'étapes du procédé conduisant à la formation de particules noyaux à noir de carbone plasma peuvent être conçues comme opérations unitaires avec des capacités individuelles, comme décrites, par exemple, dans la publication de demande de brevet US-2015/0210857 A1.

[0120] Les particules noyaux à noir de carbone plasma engendrées dans la zone de réaction 110 sont enrobées avec une couche de carbone dans une opération de finition dans laquelle une deuxième matière première (également appelée ici « matière première donnant un enrobage » ou « matière première d'enrobage ») est soumise à pyrolyse pour déposer une surface active de carbone sur les particules noyaux à noir de carbone plasma. Des matériaux appropriés qui peuvent être utilisés comme une deuxième matière première comprennent, mais ne sont pas limités à, des sources de raffinerie de pétrole telles que des huiles de décantage provenant d'opérations de cracking catalytique, des produits accessoires d'opérations de cokéfaction et des opérations de fabrication oléfine, des carburants ECR (essai contrôlé randomisé), etc. Des exemples de compositions de matière première d'enrobage peuvent être trouvés dans le brevet US-5 190 739 délivré à MacKay et al. Dans beaucoup de modes de réalisation, la deuxième matière première est différente de la première matière première. Dans d'autres cas, la deuxième matière première est la même que la première matière première.

[0121] Typiquement, la deuxième matière première est fournie en aval du point d'injection de la première matière première par un ou davantage de ports ou injecteurs à l'endroit 114. Dans l'exemple représenté sur la figure 3, la deuxième matière première est introduite à ou en-dessous de la zone de convergence 116 et peut être injectée radialement vers l'intérieur à partir de la circonférence de la zone de convergence. La zone de convergence 116 inclut en option la restriction ou gorge 122 et sert à accélérer les particules noyaux de noir de carbone plasma et le produit de réaction H₂. La conception de

la zone de convergence 116 peut être la même que, ou différente de, celle de la première zone de convergence (élément Venturi 111 sur la figure 3). De même, la configuration de la première et de la seconde gorge (respectivement 120 et 122) peut être la même ou différente. Des angles de conicité et/ou diamètres peuvent être choisis sur la base de débits, capacité, paramètres de conception et/ou d'autres considérations. Par exemple, la gorge 122 peut être plus large que la gorge 120 pour recevoir des gaz supplémentaires qui ont évolué pendant la pyrolyse de la première matière première. Dans d'autres situations, le diamètre de la gorge 122 est inférieur ou égal à celui de la gorge 120. Des cônes ou d'autres agencements dont résulte un anneau plus petit peuvent également être utilisés.

[0122] Dans d'autres modes de réalisation, l'opération de finition est conduite en l'absence d'une zone de convergence, en seulement vaporisant la matière première d'enrobage dans le jet portant les particules noyaux à noir de carbone plasma, la matière première d'enrobage étant introduite à un ou davantage d'endroits appropriés. Des approches selon lesquelles la différence entre la première étape (formation de particules noyaux) et la deuxième étape (étape de finition) est réduite ou minimisée, sont également possibles, le temps que les particules noyaux sont sensiblement entièrement formées (c'est-à-dire, le temps que le rajout de masse à la particule noyau est sensiblement terminé) avant de commencer l'opération d'enrobage.

[0123] L'injection de la deuxième matière première peut être effectuée à travers des buses conçues pour une distribution optimale de la matière première dans le jet de gaz. De telles buses peuvent être à un seul fluide ou à deux fluides. Des buses à deux fluides (bi-fluides) peuvent utiliser, par exemple, de la vapeur, de l'air ou de l'azote pour vaporiser le carburant. Des buses à un seul fluide vaporisent par pression. Dans quelques cas, la deuxième matière première peut être injectée directement dans le jet comprenant CH_4 , H_2 et gaz plasma.

[0124] La deuxième matière première peut être fournie en des quantités suffisantes pour produire un enrobage souhaité du matériau noyau. Des rapports typiques entre la première matière première et la deuxième matière première dépendent de différents facteurs et peuvent être déterminés par des expériences de routine, des calculs, de l'expérience antérieure ou d'autres moyens. Le rapport entre la première matière première et la deuxième matière première peut être d'environ 10 : 1 à environ 1 : 10, par exemple dans l'intervalle d'environ 3 : 1 à environ 1 : 1, ou d'environ 2 : 1 à environ 1 : 1 en masse.

[0125] Les températures qui permettent la pyrolyse de la matière première d'enrobage peuvent être dans un intervalle d'environ 900 °C à environ 3000 °C, tel que dans l'intervalle d'environ 1300 °C à environ 1900 °C, par exemple d'environ 1400 °C à environ 1800 °C.

5 [0126] La zone d'enrobage ou de finition (disposée autour et en aval du point d'injection 114) peut être chauffée, entièrement ou partiellement, par le jet de gaz chauds passant par le réacteur. Dans quelques modes de réalisation, les opérations plasma utilisées pour former les particules noyaux sont conduites à des températures suffisamment élevées pour fournir toute l'énergie thermique nécessaire pour mettre en œuvre le procédé
10 d'enrobage. Par exemple, une ou davantage de sources plasma additionnelles peuvent être employées. Un chauffage supplémentaire ou alternatif peut être mis à disposition en préchauffant la deuxième matière première, en faisant recirculer des gaz chauds de combustion dans un agencement d'échange thermique indirect, ou par d'autres moyens. Des températures appropriées qui peuvent être utilisées pour préchauffer la deuxième
15 matière première (ou d'autres sources employées pour le procédé ou l'appareil décrits ici) peuvent être les mêmes ou semblables à celles enseignées pour les agencements de préchauffage divulgués, par exemple, dans le brevet US-3 095 273 délivré le 25 juin 1963 à Austin, le brevet US-3 288 696 délivré le 29 novembre 1966 à Orbach, le brevet US-
20 3 984 528 délivré le 5 octobre 1976 à Cheng et al., le brevet US-4 315 901 délivré le 16 février 1982 à Cheng et al., le brevet US-4 765 964 délivré le 23 août 1988 à Gravley et al., le brevet US-5 997 837 délivré le 7 décembre 1999 à Lynum et al., le brevet US-
25 7 097 822 délivré le 29 août 2006 à Godal et al., le brevet US-8 871 173 B2 délivré le 28 octobre 2014 à Nester et al. ou le brevet CA-682 982. Une approche spécifique utilise du gaz de combustion obtenu d'un réacteur et chauffé, par exemple, par un chauffage plasma, et déshydraté, comme décrit par exemple dans le brevet US-7 655 209 délivré le 2 février 2010 à Rumpf et al.

[0127] Dans certains aspects de l'invention, la matière première donnant du carbone utilisée pour enrober in situ du noir de carbone plasma, est introduite dans une zone de
30 finition d'un réacteur à noir de carbone, par exemple tel que décrit plus haut. La figure 4 représente un appareil 200 comprenant une zone à arc ou plasma 109, une zone de réaction 110, toutes les deux essentiellement comme décrites plus haut, et une zone de finition 202 d'un réacteur à noir de carbone, par exemple le réacteur 50 sur la figure 1. La deuxième matière première est introduite via la ligne d'alimentation 214 et les points

d'injection 207 à la gorge 122. La réaction d'enrobage est arrêtée dans la zone 4 en disposant, par exemple, un rinçage/barrage en aval de l'opération d'enrobage.

5 [0128] En introduisant la deuxième matière première après que la préparation des particules noyaux ait été terminée, les précurseurs de carbone (engendrés par la pyrolyse de la matière première d'enrobage pour former des fragments moléculaires déshydrogénés) sont déposés (enrobés) sur la surface des particules noyaux pour former l'enrobage au carbone.

10 [0129] Divers étapes supplémentaires peuvent être mises en œuvre. En référence à la figure 2, par exemple, l'extrémité inférieure de la chambre 102 est reliée aux moyens d'extraction 105 par lesquels les produits de réaction sont extraits (enlevés) du réacteur. Ceux-ci peuvent être dirigés vers des moyens de séparation standards 106, par exemple des cyclones et/ou filtres, où les particules enrobées sont séparées de l'hydrogène et d'autres produits ou produits accessoires de réaction. L'hydrogène peut être séparé
15 d'autres composantes de gaz de combustion et recyclé comme gaz plasma ou, par exemple, une composante de celui-ci. Il peut être utilisé dans d'autres opérations dans l'installation ou être transporté ailleurs pour une utilisation hors du site. Du HC n'ayant pas été soumis à réaction, de l'acétylène et/ou d'autres composantes de gaz de combustion peuvent être dirigés vers une autre utilisation, enlevées ou ajoutées à du HC frais dans la production de particules noyaux à noir de carbone plasma.

20 [0130] Dans quelques modes de réalisation, un réacteur plasma tel que, par exemple, un réacteur à plasma traditionnel, peut être utilisé pour enrober des particules noyaux, typiquement préformées, en utilisant une matière première d'enrobage telle que gaz naturel, méthane, hydrocarbures, par exemple des hydrocarbures C2 à C8 (par exemple propane, butane, éthylène, propylène, butadiène), pétrole léger, pétrole lourd, huile de
25 déchets ou de pyrolyse, biogaz ou d'autres compositions de matière première d'enrobage qui comprennent du carbone et de l'hydrogène. Des matières premières gazeuses ne requièrent pas de vaporisation et peuvent ainsi donner des enrobages plus uniformes et/ou plus fins. Dans des exemples spécifiques, la matière première d'enrobage contient très peu ou pas de soufre ni d'azote, limitant ainsi les émissions de SO_x et/ou de NO_x et
30 réduit les besoins en nettoyage des gaz de combustion.

[0131] Les quantités de matériau noyau préformé peuvent être déterminées par des expériences de routine, peuvent être basées sur des modèles théoriques, expériences antérieures ou sur d'autres techniques. Les facteurs pris en compte en déterminant les

charges peuvent comprendre l'équipement utilisé, des paramètres de procédé, des spécificités du matériau à noir de carbone plasma utilisé, la matière première employée et/ou d'autres jets utilisés, des étapes en aval, des propriétés recherchées et d'autres.

5 [0132] Dans un mode de réalisation illustratif, de la silice de gâteau sec ou humide est
passée par un broyeur à énergie de fluide, utilisant du gaz naturel comme gaz de fluide.
Le mélange du broyeur est mélangé avec un jet de plasma chaud, voir figures 2 et 3, où le
gaz naturel est déshydrogéné et du carbone se dépose sur la silice. Le gaz et les
particules peuvent alors être séparés, par exemple par des moyens traditionnels. Le
10 procédé peut fournir un enrobage au carbone homogène sur le noyau en silice (comparé à
un enrobage obtenu à partir d'une matière première liquide qui doit évaporer et être
mélangée), des particules à haute performance à partir de l'ensemble noyau en
silice/enrobage au carbone, peu ou pas d'émission de SO_x ni NO_x . Puisque la charge
totale en carbone est inférieure à celle nécessaire pour préparer du noir de carbone
plasma régulier, cette approche peut éviter la formation de grosses particules de carbone.

15 [0133] La matière première d'enrobage peut être fournie ensemble avec H_2 , N_2 ou un
gaz plasma approprié, par exemple tel que décrit plus haut. Dans de nombreux cas, des
gaz plasma et des points d'injection de la matière première gazeuse (de préférence en
aval et d'une manière qui empêche la recirculation en retour aux électrodes) sont choisis
en raison d'une cokéfaction réduite ou minimisée des électrodes plasma. La cokéfaction
20 peut également être réduite ou évitée en utilisant un procédé à plasma microondes.

[0134] Dans quelques cas, les particules noyaux à noir de carbone plasma sont
préparées à une station, puis orientées vers une station de finition où les particules sont
enrobées avec un dépôt de carbone. Ce type d'agencement est appelé ci-après un
système, agencement ou procédé de « ligne de production » et est composé de
25 différentes stations ou opérations unitaires qui peuvent être mises en œuvre
indépendamment les uns des autres. Dans cette approche, une station peut être arrêtée,
par exemple pour réparations ou maintenance alors que d'autres peuvent continuer à
fonctionner. Le besoin de synchronisation de différentes opérations est réduit ou minimisé.
Dans d'autres exemples, deux ou davantage de stations dans un système de lignes de
30 production travaillent de façon connectée ou concertée pour augmenter le débit, minimiser
des exigences énergétiques, réaliser des avantages de recyclage et/ou d'autres
avantages. Un système ou procédé de lignes de production peut être configuré pour des
opérations de lots, semi-continues ou continues. Des agencements de lignes de

production semblables peuvent être utilisés pour des noyaux autres que des noyaux à noir de carbone plasma.

5 [0135] Les particules enrobées décrites ici peuvent être engendrées ensemble avec la formation de particules de carbone, par exemple à noir de carbone traditionnel. Le mélange des particules composites et des particules de carbone à phase simple peut être utilisé tel que mélangé.

10 [0136] Les particules enrobées de carbone décrites ici peuvent avoir un noyau qui est entièrement ou partiellement (par exemple à 99 %, 98 %, 95 %, 90 %, 85 %, 80 %, 75 %, 70 %, 65 %, 60 %, 55 %, 50 %, 45 %, 40 %, 35 %, 30 %, 25 %, 15 %, 10 % ou moins) enrobé de carbone. Dans des exemples spécifiques, l'enrobage est en carbone amorphe.

15 [0137] Dans des modes de réalisation spécifiques, la couche de carbone ou coque enrobe des agrégats faits en des particules primaires telles que, par exemple, des agrégats de silice ayant une taille dans l'intervalle d'environ 20 nm à environ 500 nm, tel que d'environ 25 nm, 50 nm ou 100 nm à environ 200 nm, d'environ 200 nm à environ 300 nm ou d'environ 200 nm à environ 400 nm. L'enrobage peut être aussi fin que quelques nm ou moins, par exemple d'environ 0,5 nm à environ 5 nm. Dans beaucoup de cas, l'enrobage peut être aussi épais qu'environ 20 nm. Par exemple, l'enrobage peut avoir une épaisseur de 0,5 nm à environ 1 nm, de 0,5 nm à environ 5 nm, de 1 nm à environ 10 nm, 20 d'environ 1 nm à environ 15 nm ou d'environ 1 nm à environ 20 nm. Les particules enrobées qui en résultent peuvent avoir une taille de particule dans l'intervalle d'environ 20 nm à environ 500 nm.

25 [0138] La couche de carbone peut également être déposée sur des petits agglomérés tels que, par exemple, des agglomérés faits en agrégats et ayant une taille d'aggloméré ou d'amas dans l'intervalle d'environ 200 nm à environ 5 µm, par exemple d'environ 200 nm à environ 1 µm, tel que d'environ 200 nm à environ 300 nm, 400 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm, 800 nm ou 900 nm.

30 [0139] Des agglomérés plus larges (incluant par exemple les mêmes agrégats et/ou agglomérés ou des agrégats et/ou agglomérés différents) ayant par exemple une taille caractéristique de 1 µm ou plus, souvent plus grande que 2, 3, 4 ou 5 µm, peuvent également être enrobés.

[0140] Dans quelques cas, les particules enrobées décrites ici conservent au moins quelques-unes des propriétés caractéristiques du matériau noyau, par exemple dans des cas dans lesquels l'enrobage au carbone est suffisamment fin et/ou ne recouvre pas entièrement le noyau. Dans d'autres cas, l'enrobage au carbone primera sur les propriétés
5 générales. Dans des applications au caoutchouc, des enrobages fins conserveront la morphologie et/ou d'autres propriétés de la particule noyau dans la composition de caoutchouc. Des enrobages plus épais peuvent servir à donner principalement des propriétés de noir de carbone et des performances de caoutchouc. Dans quelques applications, les particules enrobées de carbone sont destinées à équilibrer des propriétés
10 qui sont à attribuer au matériau noyau et des propriétés qui sont apportées par l'enrobage au carbone.

[0141] Les particules enrobées peuvent être caractérisées par les mêmes caractéristiques que celles utilisées pour analyser le CB. Celles-ci incluent, mais ne sont pas limitées à, une dimension spécifique de la surface, une structure, une taille d'agrégat,
15 une forme et distribution et des caractéristiques chimiques et physiques de la surface. Les propriétés du noir de carbone sont déterminées de manière analytique par des tests connus dans l'art. Par exemple, la taille de la surface d'adsorption d'azote et l'épaisseur statistique de la taille de la surface (Statistical Thickness Surface Area ; STSA), une autre mesure de la taille de la surface, sont déterminées par l'adsorption d'azote selon une
20 procédure de test selon la norme ASTM D6556-10. L'indice d'iode peut être mesuré selon la procédure ASTM D1510-13. La « structure » du noir de carbone décrit la taille et la complexité des agrégats de noir de carbone formés par la fusion de particules primaires de noir de carbone les unes avec les autres. Tel qu'elle est utilisée ici, la structure du noir de carbone peut être mesurée comme l'indice d'absorption d'huile (Oil Absorption
25 Number ; OAN) pour le CB non broyé, exprimé en millilitres d'huile par 100 g de noir de carbone, selon la procédure fixée dans ASTM D-2414-13. L'indice d'absorption d'huile d'un échantillon compressé (Compressed Sample Oil Absorption Number ; COAN) mesure la partie de la structure de noir de carbone qui n'est pas facilement changée par l'application d'un effort mécanique. L'indice COAN est mesuré selon la norme ATSM
30 D3493-13. La distribution de la taille des agrégats (Aggregate Size Distribution ; ASD) est mesurée selon la norme ISO 15825 utilisant la photo-sédimentométrie de centrifugeuse à plateaux avec un modèle BI-DCP fabriqué par Brookhaven Instruments.

[0142] Des matériaux de noir de carbone ayant des propriétés adaptées à une application spécifique peuvent être choisis et déterminées selon les normes ASTM (voir

par exemple ASTM D 1765-03 : système de classification standard de noir de carbone utilisé dans des produits en caoutchouc) par Cabot Corporation Spécifications (voir le site internet www.cabot-corp.com) ou d'autres spécifications de qualités commerciales.

[0143] Les particules enrobées décrites ici peuvent avoir une superficie BET, mesurée selon la technique Brunauer/Emmett/Teller (BET) suivant la procédure de la norme ASTM D6556, entre 5 m²/g et 300 m²/g, par exemple entre 50 m²/g et 300 m²/g, par exemple entre 100 m²/g et 300 m²/g. Dans quelques cas, la superficie BET est dans l'intervalle d'environ 100 m²/g à environ 200 m²/g. Dans d'autres cas, la superficie BET est dans l'intervalle d'environ 200 m²/g à environ 300 m²/g. L'indice OAN peut être entre 40 ml/100g et 200 ml/100g ; par exemple entre 60 ml/100g et 200 ml/100g , tel qu'entre 80 ml/100g et 200 ml/100g, par exemple entre 100 ml/100g et 200 ml/100g ou entre 120 ml/100g et 200 ml/100g, 140 ml/100g et 200 ml/100g, 160 ml/100g et 200 ml/100g ou tel qu'entre 40 ml/100g et 150 ml/100g. L'indice STSA peut être dans l'intervalle d'environ 5 m²/g à environ 275 m²/g, par exemple d'environ 30 m²/g à environ 250 m²/g, tel qu'entre 30 m²/g et 200 m²/g. L'indice COAN peut être dans l'intervalle d'environ 40 ml/100g à environ 150 ml/100g, par exemple environ 55 ml/100g à environ 150 ml/100g, tel qu'entre 80 ml/100g et 120 ml/100g. Dans des modes de réalisation spécifiques, les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à 250 m²/g et un indice COAN dans l'intervalle entre environ 55 à 110 cc/100g. Dans d'autres exemples, l'indice STSA est dans l'intervalle entre environ 30 à environ 250 m²/g, et l'indice COAN est dans l'intervalle d'environ 55 à 110 cc/100g. Dans d'autres cas, les particules décrites ici peuvent avoir un indice STSA dans l'intervalle entre environ 30 à environ 250 m²/g et un indice OAN dans l'intervalle entre environ 55 à environ 400 cc/100g.

[0144] Dans quelques exemples, le noyau en carbone et la région extérieure en carbone montrent des propriétés différentes et différents niveaux d'interaction avec les molécules d'élastomères et de performances dans des composites de caoutchouc. Dans un procédé intégré tel que, par exemple le procédé plasma décrit plus haut, les propriétés des particules noyaux peuvent être déterminées en mettant en œuvre le procédé entier sans ajouter la deuxième matière première, obtenant ainsi des particules noyaux non enrobées qui peuvent être analysées selon une ou davantage de techniques appropriées. Introduire la deuxième matière première produit des particules enrobées qui peuvent également être analysées. Les résultats obtenus pour des particules noyaux et ceux obtenus pour des particules enrobées peuvent alors être comparés. Si cela est souhaité, des corrélations de performance peuvent être établies.

[0145] D'autres approches peuvent être employées. Par exemple, des noyaux utilisant du carbone valorisé par pyrolyse peuvent être distingués de la couche extérieure de carbone sur la base d'éléments (par exemple alumine, silice, oxyde de zinc etc.) qui sont typiquement dans le noyau mais que l'on ne trouve pas dans l'enrobage au carbone.

5 [0146] Les particules enrobées décrites ici peuvent être soumises à un traitement supplémentaire. Si cela est souhaité, elles peuvent être traitées en surface ou obtenir une surface modifiée par des techniques telles que celles connues du, et pratiquées avec, les matériaux à noir de carbone.

10 [0147] Ainsi, les particules enrobées peuvent être préparées pour contenir des petites molécules et/ou polymères, soit ioniques soit non ioniques, qui sont adsorbées sur leur surface.

[0148] Dans des exemples spécifiques, les particules enrobées au carbone ont des groupes fonctionnels (par exemple dérivés de molécules ou polymères plus petits, soit ioniques soit non ioniques) qui sont directement attachés à la surface de carbone. Des
15 exemples de groupes fonctionnels qui peuvent être directement attachés (par exemple en covalence) sur la surface de particules à noir de carbone et des procédés pour effectuer une modification de la surface sont décrits, par exemple, dans le brevet US-5 554 739 délivré à Belmont le 10 septembre 1996 et dans le brevet US-5 922 118 délivré à Johnson et al. le 13 juillet 1999. Comme une illustration, un noir de carbone modifié de surface qui
20 peut être employé ici est obtenu en traitant du noir de carbone avec des sels de diazonium formés par la réaction de soit l'acide sulfanilique ou l'acide para-amino-benzoïque (PABA) avec HCl et NaNO₂. La modification de la surface par des procédés sulfaniliques ou à l'acide para-amino-benzoïque utilisant par exemple des sels de diazonium, résulte en du
25 noir de carbone ayant des quantités effectives de groupements hydrophiles sur l'enrobage au carbone.

[0149] D'autres techniques qui peuvent être utilisées pour fournir des groupes fonctionnels attachés à la surface des particules enrobées de carbone sont décrites dans le brevet US-7 300 964 délivré à Niedermeier et al. le 27 novembre 2007.

30 [0150] Des particules enrobées de carbone et oxydées (modifiées) peuvent être préparées selon une façon semblable à celle utilisée avec du noir de carbone, comme décrit par exemple dans le brevet US-7 922 805 délivré à Kowalski et al. le 12 avril 2011 et dans le brevet US-6 471 763 délivré à Karl le 29 octobre 2002. Une particule enrobée de

carbone et oxydée en est une qui a été oxydée en utilisant un agent oxydant afin d'introduire des groupes ioniques et/ou ionisables sur la surface. De telles particules peuvent avoir un degré plus élevé de groupes contenant de l'oxygène sur la surface. Des agents oxydants comprennent, mais ne sont pas limités à, du gaz d'oxygène, de l'ozone, des peroxydes tels que le peroxyde d'hydrogène, des persulfates comprenant le persulfate de sodium et de potassium, des hypohalogénites tel un hypohalogénite de sodium, des acides oxydants tel les sels de permanganate, tétroxyde d'osmium, des oxydes de chrome ou du nitrate d'ammonium cérique. Des mélanges d'oxydants peuvent également être utilisés, notamment des mélanges d'oxydants gazeux tels l'oxygène et l'ozone. D'autres procédés de modification de surface tels que la chloration et la sulfonylation peuvent également être employées pour introduire des groupes ioniques ou ionisables.

[0151] Dans un mode de réalisation spécifique, les particules enrobées sont modifiées en surface selon l'enseignement du brevet US-8 975 316 délivré à Belmont et al.

[0152] Les particules enrobées peuvent être utilisées dans différentes applications telles que, par exemple, comme renforcement dans des produits en caoutchouc, par exemple des composantes de pneumatiques. Sans souhaiter d'être lié par un mécanisme particulier, il est considéré que l'activité de l'interaction entre du noir de carbone et du caoutchouc est directement ou indirectement en relation avec le type de molécules dont la surface du noir de carbone est formée.

[0153] D'autres aspects de l'invention ont trait à des utilisations finales des particules enrobées décrites ici, y compris, par exemple, des particules enrobées de carbone non modifiées ou modifiées en surface. Par exemple, les particules peuvent être incorporées dans des articles en caoutchouc étant utilisés, par exemple, dans des bandes de roulement de pneumatiques, notamment dans des bandes de roulement de pneumatiques pour des voitures, des véhicules légers, des camions et des bus, des pneumatiques « tout terrain » (off-the-road ; OTR), des pneumatiques pour avions et semblables, des sous-bandes, des liaisons de fils ou câbles, des parois latérales, du caoutchouc de coussin pour des pneumatiques réchappés, et d'autres utilisations. Dans d'autres applications, les particules peuvent être utilisées dans des articles industriels en caoutchouc tels des supports de moteur, des supports hydrauliques, des supports de ponts et des isolateurs sismiques, des chaînes ou bandes de roulement pour chars, des bandes ou ceintures minières, des tuyaux, des joints, des joints d'étanchéité, des feuilles, des articles coupe-froid, des pare-chocs, des pièces anti-vibration et d'autres.

[0154] Les particules peuvent être ajoutées comme une alternative ou en supplément aux agents traditionnels de renforcement pour des composantes de pneumatiques et/ou d'autres utilisations finales industrielles du caoutchouc. Dans beaucoup de cas, elles sont fournies sous une forme qui est la même ou semblable à des procédés connus pour introduire du noir de carbone frais dans des produits en caoutchouc. Par exemple, le matériau décrit ici peut être combiné avec du caoutchouc naturel et/ou synthétique dans un procédé de mélange à sec sur la base d'un mélangeur interne par lots, un mélangeur continu ou un mélangeur à rouleaux.

[0155] Selon une alternative, les particules décrites ici peuvent être mélangées dans du caoutchouc selon un procédé liquide dit « Masterbatch » (mélange-maître). Par exemple, une boue contenant les particules décrites ici peuvent également être combinées avec un élastomère latex dans un bac et puis coagulées par ajout d'un coagulant tel qu'un acide, utilisant les techniques décrites dans le brevet US-6 841 606.

[0156] Dans des modes de réalisation spécifiques, les particules sont introduites selon l'enseignement du brevet US-6 048 923 délivré à Mabry et al. le 11 avril 2000. Par exemple, un procédé pour préparer un mélange-maître élastomère peut inclure l'alimentation simultanée d'un fluide de charges particulaires et un fluide d'élastomère latex dans la zone de mélange d'un réacteur de coagulation. Une zone de coagulation s'étend à partir de la zone de mélange, de préférence avec une augmentation progressive de la section transversale dans la direction du flux à partir d'une entrée jusqu'à une extrémité d'extraction. L'élastomère latex peut être soit naturel soit synthétique et les charges particulaires comprennent, consistent essentiellement de, ou consistent du matériau tel que décrit plus haut. Les charges particulaires sont acheminées à la zone de mélange, de préférence comme un jet continu à haute vitesse du fluide injecté, alors que le fluide latex est acheminé à faible vitesse. La vitesse, le débit et la concentration particulaire du fluide à charges particulaires sont suffisants pour initier un mélange avec un cisaillement fort du fluide latex et une turbulence de flux du mélange au moins dans une partie de flux ascendant de la zone de coagulation afin de faire coaguler essentiellement entièrement l'élastomère latex avec les charges particulaires avant l'extrémité d'extraction. Une coagulation essentiellement complète peut être obtenue sans recourir à un acide ou un sel comme agent de coagulation. Comme divulgué dans le brevet US-6 075 084, de l'élastomère supplémentaire peut être ajouté au matériau qui sort de l'extrémité d'extraction du réacteur à coagulation. Comme divulgué dans le brevet US-6 929 783, le coagulum peut ensuite être acheminé à une extrudeuse d'assèchement. D'autres

exemples de procédés appropriés de mélange-maître sont divulgués dans le brevet US-6 929 783 de Chung et al., les demandes de brevet US-2012/0264875A1 de Berriot et al. et US-2003/0088006A1 de Yanagisawa et al. et le brevet EP-1 834 985 B1 délivré à Yamada et al.

5 [0157] Des particules peuvent être évaluées dans une formulation appropriée de caoutchouc, utilisant du caoutchouc naturel ou synthétique. Des quantités appropriées de particules enrobées à utiliser peuvent être déterminées par des expériences de routine, des calculs, en tenant compte de facteurs tels que des charges typiques de noir de fourneau standards ASTM dans des procédés de fabrication comparables, des paramètres
10 spécifiques aux techniques et/ou équipements employés, la présence ou l'absence d'autres additifs, des propriétés recherchées du produit final etc.

[0158] Les performances des particules enrobées décrites ici comme agents de renforcement pour des compositions de caoutchouc peuvent être «établies en déterminant, par exemple, les performances d'une composition de caoutchouc qui est
15 semblable en tous points, à l'exception de l'utilisation d'un type de noir de carbone approprié pour l'application donnée. Dans d'autres approches, des valeurs obtenues pour des compositions préparées selon l'invention peuvent être comparées avec des valeurs connues de l'art ensemble avec des paramètres souhaités dans une application donnée.

[0159] Des tests appropriés comprennent des tests de caoutchouc vert, des tests de polymérisation et des tests de caoutchouc polymérisé. Parmi des tests appropriés de caoutchouc vert, ASTM D4483 établit une méthode d'essai pour le test Mooney Viscosity
20 ML1+4 à 100 °C. Le temps de mélange (scorch time) est mesuré selon ASTM D4818.

[0160] La courbe de polymérisation est obtenue avec un analyseur Rubber Process Analyzer (RPA2000) à 0,5°, 100 cpm, et 150C (NR) – 160C (SBR) selon ASTM D5289.

25 [0161] Les caractéristiques de performances d'échantillons polymérisés peuvent être déterminées par une série d'essais appropriés. La résistance à la traction, l'élongation de rupture et l'impact de différents efforts (par exemple à 100 % et à 300 % sont obtenues par ASTM D412, méthode A. Des propriétés mécaniques dynamiques comprenant le module de stockage, le module de perte, et le tan δ , sont obtenues par un essai à balayage
30 d'effort à 10 Hz, 60C et différentes amplitudes d'effort de 0,1% à 63%. La dureté Shore A est mesurée selon ASTM D2240. La résistance au cisaillement d'un cube type B d'échantillons polymérisés de caoutchouc est mesurée selon ASTM D624.

[0162] Une zone non dispersée est calculée en analysant des images obtenues par microscopie optique en mode réflexion pour des compositions de caoutchouc polymérisé d'une face de coupe transversale selon différentes méthodes décrites. La dispersion peut également être représentée par la valeur Z (mesurée, après réticulation, selon la méthode décrite par S. Otto et al. dans *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 58^e année, N° 7-8/2005, l'article étant intitulé *New Reference value for the description of Filler Dispersion with the Dispergrader 1000NT*. Le standard ISO 11345 décrit des méthodes visuelles pour un établissement rapide et comparatif du degré de macro-dispersion de noir de carbone et de noir de carbone/silice dans du caoutchouc.

[0163] La résistance à l'abrasion est quantifiée comme un indice basé sur une perte par abrasion de caoutchouc polymérisé à l'aide d'un Cabot Abrader (de type Lambourn). Des résultats attractifs de résistance à l'abrasion peuvent être indicatifs de propriétés avantageuses d'usure. De bons résultats d'hystérésis peuvent être associés à une faible résistance de roulage (et des économies de carburant correspondantes plus élevées) pour des applications de pneumatiques de véhicules à moteur, une montée en température réduite, une durée de vie de pneumatique, le temps de vie de la bande de roulement et de la carcasse, des caractéristiques d'économie de carburant pour le véhicule à moteur etc.

[0164] L'invention est également décrite ci-après par les exemples non limitatifs qui suivent.

Exemple 1

[0165] Des expériences ont été faites dans une usine pilote utilisant un réacteur à noir de carbone tel que celui montré sur la figure 1. Les conditions pour les séries de tests A, B et C sont indiquées sur le tableau 1.

[0166] Dans chaque cas, un rapport d'équivalence de zone de combustion de 1,43 à 1,67 a été utilisé, ce qui revient à 30 à 40 % d'une réaction de combustion riche en carburant. Le carburant primaire pour la réaction de combustion a été du gaz naturel et a été introduit dans le réacteur par le jet 9. Le gaz naturel envoyé au procédé de formation de noir de carbone a eu une température ambiante d'environ 77 °F (25 °C). La matière première liquide à carbone utilisée a été une matière première disponible dans le commerce et ayant les propriétés listées dans le brevet US-5 190 739 de MacKay et al. Le précurseur pour former des noyaux en silice a été de l'oxyméthylcyclotérasilane [D4] fournie par Dow Corning Corporation, Midland, Minnesota (la marque Xiameter®). Les

deux matières premières donnant du noir de carbone et le précurseur ont été injectés ensemble en présence d'un jet de gaz chauds formé dans la zone de combustion dans la zone 3 par le jet 6. Le précurseur liquide contenant du silicium et la matière première liquide donnant du noir de carbone ont été introduits dans le procédé en différentes quantités comme montré sur le tableau 1. La réaction a été arrêtée en utilisant un arrosage d'eau à la zone 8.

Tableau 1

Paramètre	Série A	Série B	Série C
Débit d'air, Nm ³ /h	1600	1600	1600
Temp. de préchauffage d'air, °C	500	500	500
Débit gaz naturel, Nm ³ /h	239.5	279.5	239.5
Débit matière première au noir de carbone, kg/h	98.7	49.9	65.1
Débit précurseur de silice, kg/hr	150	200	150
STSA, m ² /g	134	132.1	138.2
COAN, cc/100g	97.4	95.3	95.8
Teneur en cendres des particules, %	65.4	72.3	62.6

[0167] Les particules qui en résultent et ont un noyau en silice et un enrobage au carbone, préparés comme décrit plus haut et ayant des propriétés montrées sur le tableau 1, ont été observées par microscopie à transmission d'électrons (TEM).

[0168] Des échantillons ont été préparés en les soniquant dans de l'alcool et du chloroforme et en les posant sur des grilles de carbone percées. Comme visible sur la figure 5, la microstructure dominante a été de la silice aciniforme enrobée d'une couche de carbone d'une épaisseur de 1 à 5 nm. Ceci a été déterminé par le contraste amorphe des noyaux en silice et les bordures turbostatiques de l'enrobage en carbone. Le carbone a

enrobé les agrégats de silice en entier plutôt que des particules primaires individuelles. Quelques particules à noir de carbone en phase simple ont également été observées.

Exemple 2

[0169] Des particules moulues d'enveloppes de riz, qui peuvent contenir environ 20 %
5 de domaines de nano-silice présents naturellement, sont ajoutées au jet 5 de la figure 1 à
l'air préchauffé fourni à la zone de combustion à l'aide d'un chargeur de type perte en
poids (Chargeur Schenck AccuRate Mechatron MC fabriqué par Schenck Process,
Chagrin, Ohio). L'air est enrichi à 25 % d'oxygène. Le procédé est mis en œuvre dans un
réacteur tel que celui montré sur la figure 1. Des particules sont transportées par la zone
10 de combustion, et grâce à la température élevée et la présence d'oxygène en excès aussi
bien dans le conduit d'air que notamment dans la zone de combustion, une partie
significative du matériau carboné extérieur dans l'enveloppe de riz est gazéifiée, laissant
derrière elle de petits domaines de silice. Ces particules sont portées avec les gaz de
combustion dans la zone de réaction (zone 3 sur la figure 1). De la matière première à noir
15 de carbone est vaporisée dans le jet de gaz de combustion, le dépôt étant favorisée par
rapport à une nucléation, et la majorité de noir de carbone formé est déposé comme un
enrobage sur les particules de silice existantes. Le mélange de réaction est arrêté en aval
(zone 8) avec de l'eau pour refroidir les particules enrobées et pour arrêter la réaction de
pyrolyse. Le résultat est une particule avec un intérieur qui est composé essentiellement
20 de silice, et un enrobage extérieur de noir de carbone. Le tableau 2 monte les débits des
différentes entrées dans le réacteur.

Tableau 2

Paramètre	
Débit d'air, Nm ³ /h	1600
Débit d'oxygène supplémentaire, Nm ³ /h	86.5
Temp. de préchauffage d'air, °C	500
Débit de gaz naturel, Nm ³ /h	83.7
Débit d'enveloppes de riz broyées, kg/h	150
Débit de matière première à noir de carbone, kg/h	188.5

Exemple 3

- 5 [0170] De la silice précipitée ayant une superficie de 160 m²/g est mélangée avec de la matière première à noir de carbone dans un réservoir mélangeur à cisaillement ensemble avec un surfactant approprié pour produire un coulis de 30 % en poids de silice précipitée. Le procédé est mis en œuvre dans un réacteur tel que montré sur la figure 1. Un carburant de combustion est brûlé avec de l'air en excès dans une zone de combustion 1, 10 les gaz de produit chauds étant transportés en aval dans la zone de réaction 3. Le coulis de matière première à noir de carbone/silice précipitée est injecté transversalement au flux du gaz de combustion sous pression dans le réacteur par le jet 6. La matière première est d'abord vaporisée, laissant derrière elle des domaines de silice en forme de gouttes poreuses. Lorsque la matière première à noir de carbone commence à entrer en pyrolyse et à condenser, le dépôt sur les particules domine par rapport à une nucléation, et la 15 majorité du noir de carbone formé est un enrobage sur les particules de silice existantes. Le mélange de réaction est arrêté en aval (zone 8) avec de l'eau pour refroidir les

particules enrobées et pour arrêter la réaction de pyrolyse. Le tableau 3 montre les débits des différentes entrées dans le réacteur.

Tableau 3

Paramètre	
Débit d'air, Nm ³ /h	1600
Temp. de préchauffage d'air, °C	500
Combustion primaire, %	200
Débit de gaz naturel, Nm ³ /h	83.7
Débit du coulis de matière première à noir de carbone et de silice précipitée, kg/h	560

5

Exemple 4

[0171] Des particules de carbone valorisé par pyrolyse sont ajoutées en amont du réacteur au jet d'air préchauffé (jet 5 sur la figure 1) fourni à la zone de combustion à l'aide d'un chargeur de type perte en poids (Chargeur Schenck AccuRate Mechatron MC fabriqué par Schenck Process, Chagrin, Ohio). L'air est enrichi à 25 % d'oxygène. Des particules sont transportées par la zone de combustion, et grâce à la température élevée et la présence d'oxygène en excès aussi bien dans le conduit d'air que notamment dans la zone de combustion, une partie significative du matériau carboné extérieur dans l'enveloppe de riz est gazéifiée, laissant rester une partie des particules dans le jet de gaz de combustion. Le carbone qui est consommé dans la zone remplace le gaz naturel comme carburant de combustion. Les particules sont portées avec les gaz de combustion dans la zone de réaction (zone 3 sur la figure 1). De la matière première à noir de carbone est vaporisée dans le jet de gaz de combustion par le jet 6 transversalement au flux et est vaporisé, ensuite de la nucléation et de la pyrolyse commencent à avoir lieu. Un enrobage en carbone est déposé sur le noyau de carbone valorisé par pyrolyse. Le mélange de réaction est arrêté en aval (zone 8) avec de l'eau pour refroidir les particules enrobées et pour arrêter la réaction de pyrolyse. Le résultat est une particule avec un intérieur qui est

composé essentiellement de carbone valorisé par pyrolyse, et un enrobage extérieur de noir de carbone. Le tableau 4 monte les débits des différentes entrées dans le réacteur.

Tableau 4

Paramètre	
Débit d'air, Nm ³ /h	1600
Débit d'oxygène supplémentaire, Nm ³ /h	86.5
Temp. de préchauffage d'air, °C	500
Débit de gaz naturel, Nm ³ /h	83.7
Débit de carbone valorisé par pyrolyse, kg/h	150
Débit de matière première à noir de carbone, kg/h	188.5

5 Exemple 5

[0172] De la silice précipitée avec une superficie (SA) d'environ 160 m²/g sous la forme d'un gâteau humide est broyée en utilisant un broyeur à énergie de fluide. Le matériau broyé est transporté dans la zone de combustion par le jet 10 qui peut être un gaz tel que de l'air ou de l'azote. L'eau est chassée par la chaleur provenant de la réaction de combustion, et les particules de silice sont entraînées dans le flux de gaz de combustion. De la matière première à noir de carbone est vaporisée dans le jet de gaz de combustion via le jet 6 transversalement au flux de combustion et vaporisée, ensuite la nucléation et la pyrolyse commencent à apparaître. Un enrobage de carbone est déposé sur le noyau en silice précipitée. Le mélange de réaction est arrêté en aval (zone 8) avec de l'eau pour refroidir les particules enrobées et pour arrêter la réaction de pyrolyse. Le résultat est une particule avec un intérieur qui est composé essentiellement de silice, et un enrobage extérieur de noir de carbone. Le tableau 5 monte les débits des différentes entrées dans le réacteur.

Tableau 5

Paramètre	
Débit d'air, Nm ³ /h	1600
Temp. de préchauffage d'air, °C	500
Débit d gaz naturel, Nm ³ /h	175.6
Débit de silice précipitée humide, kg/h, base à sec	120
Débit de gaz porteur, Nm ³ /h	120
Débit de matière première à noir de carbone, kg/h	344.5

Exemple 6

[0173] Dans un réacteur à plasma comme représenté sur la figure 3, un flux d'hydrogène de 500 Nm³/h est ajouté par le port 107. Des électrodes (108) sont alimentées en 2,0 MW de puissance électrique, engendrant un gaz plasma chaud. Le gaz plasma chaud est passé par l'étrangement (gorge) 120 qui a un diamètre de 2,5 pouces (env. 6,35 mm), augmentant la vitesse. A l'endroit d'injection 113, 150 kg/h de matière première liquide à hydrocarbure est ajoutée au gaz plasma chaud couissant, par trois buses pressurisées disposées radialement (avec un trou de 0,5 mm chacun, à 700 psig). La matière première liquide à carbone utilisée est une huile de décantation, une matière première à noir de carbone commercialement disponible. En la mélangeant avec le gaz plasma chaud, la matière première liquide à hydrocarbure est soumise à pyrolyse pour former du noir de carbone et du gaz d'hydrogène. Le mélange de H₂ chaud, d'autres gaz et du noir de carbone est ensuite accéléré par la zone de convergence 116 et la restriction (gorge) 122, cette dernière ayant un diamètre de 3 pouces (env. 7,62 mm), où une deuxième injection à l'endroit 114 de 75 kg/h d'une matière première liquide à carbone (aussi de l'huile de décantation) est ajoutée au mélange par trois pointes pressurisées agencées radialement (avec un trou de 0,4 mm chacun, à 400 psig). Cette deuxième matière première est

divisée par pyrolyse en du noir de carbone et H₂ et enrobe de préférence les particules noyaux plasma qui sont formées dans la zone 110, augmentant leur masse, décroissant leur superficie et augmentant leur structure.

Exemple 7

5 [0174] Dans un réacteur à plasma comme représenté sur la figure 3, un flux d'hydrogène de 500 Nm³/h est ajouté par le port 107. Des électrodes (108) sont alimentées en 2,0 MW de puissance électrique, engendrant un gaz plasma chaud. Le gaz plasma chaud est passé par l'étrangement (gorge) 120 qui a un diamètre de 2,5 pouces (env. 6,35 mm), augmentant la vitesse. A l'endroit d'injection 113, 440 Nm³/h de méthane
10 est injecté dans le gaz plasma par trois ports d'injection d'un diamètre de 6,5 mm chacun et disposés radialement. Suivant l'impact et le mélange avec le gaz plasma, le méthane est soumis à une pyrolyse pour former du noir de carbone et du gaz d'hydrogène. Le mélange de H₂ chaud, d'autres gaz de fumée et du noir de carbone est ensuite accéléré par la zone de convergence 116 et la restriction (gorge) 122, cette dernière ayant un
15 diamètre de 3 pouces (env. 7,62 mm), où une injection à l'endroit 114 de 75 kg/h d'une matière première liquide à carbone (aussi de l'huile de décantation) est ajoutée au mélange par trois pointes pressurisées agencées radialement (avec un trou de 0,4 mm chacun, à 400 psig). Cette deuxième matière première est divisée par pyrolyse en du noir de carbone et H₂ et enrobe de préférence les particules noyaux plasma qui sont formées
20 dans la zone 110, augmentant leur masse, décroissant leur superficie et augmentant leur structure.

[0175] Alors que l'invention a été représentée et décrite particulièrement en référence aux modes de réalisation préférés de celle-ci, il est entendu par l'homme du métier que divers changements de la forme et de détails peuvent être apportés sans sortir du principe
25 de l'invention englobé par les revendications annexées.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pyrolytique pour produire des particules enrobées de carbone, le procédé comprenant l'enrobage des particules noyaux avec une couche de carbone dans un réacteur de type fourneau à noir de carbone ou une section de finition de celui-ci, pour
5 former les particules enrobées de carbone, caractérisé en ce que les particules noyaux sont des particules noyaux exemptes de carbone, des particules noyaux à noir de carbone plasma ou des particules noyaux préformées, et dans lequel la couche de carbone comprend du noir de carbone.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de carbone est
10 préparée à partir d'une matière première liquide ou gazeuse fournissant du carbone.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules noyaux exemptes de carbone ou les particules noyaux à noir de carbone plasma sont produites in situ.
4. Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre l'introduction des particules noyaux préformées dans le réacteur à noir de carbone.
- 15 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les particules noyaux préformées sont des particules noyaux à noir de carbone.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 110 cc/100g.
- 20 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 150 cc/100g.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice
25 OAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 400 cc/100g.
9. Composition de caoutchouc ou article en caoutchouc comprenant les particules enrobées de carbone préparées selon le procédé selon la revendication 1.
10. Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre la modification de la surface des particules enrobées de carbone.

11. Procédé pour préparer des particules enrobées de carbone, le procédé comprenant :
la génération des particules noyaux in situ, les particules noyaux étant des particules
noyaux à noir de carbone plasma ou des particules noyaux exemptes de carbone, et
l'enrobage des particules noyaux avec une couche de carbone dans un procédé à noir
5 de carbone pour former les particules enrobées de carbone.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la couche de carbone est
préparée à partir d'une matière première liquide ou gazeuse fournissant du carbone.
13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les particules noyaux à noir
de carbone plasma sont formées dans un procédé à noir de carbone.
- 10 14. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les particules noyaux
exemptes de carbone sont engendrées dans une zone de réaction d'un réacteur de type
fourneau à noir de carbone.
15. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les particules noyaux
exemptes de carbone sont des particules noyaux de silice.
- 15 16. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les particules noyaux
exemptes de carbone sont produites à partir d'un précurseur de noyau.
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le précurseur de noyau est
introduit en amont, à l'endroit ou en aval d'un point d'injection de matière première
fournissant du carbone.
- 20 18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le précurseur de noyau est
injecté ensemble avec la matière première fournissant du carbone.
19. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le précurseur de noyau est
introduit avant l'injection d'un liquide modérateur.
20. Procédé selon la revendication 11, comprenant en outre la collecte des particules
25 enrobées de carbone
21. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la couche de carbone a une
épaisseur dans l'intervalle de 0,5 nm à environ 20 nm.

22. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les particules noyaux sont des agrégats de particules primaires.
23. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les particules enrobées de carbone ont une taille de particule dans l'intervalle d'environ 20 nm à environ 500 nm.
- 5 24. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la couche de carbone recouvre les particules noyaux partiellement ou entièrement.
25. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 110 cc/100g.
- 10 26. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 150 cc/100g.
27. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice
- 15 OAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 400 cc/100g.
28. Composition de caoutchouc ou article en caoutchouc comprenant les particules enrobées de carbone préparées selon le procédé selon la revendication 11.
29. Procédé selon la revendication 11, comprenant en outre la modification de la surface des particules enrobées de carbone.
- 20 30. Procédé pyrolytique pour produire des particules enrobées de carbone, le procédé comprenant :
- l'introduction de particules noyaux préformées dans un réacteur à noir de carbone, et
- l'enrobage des particules noyaux avec une couche de carbone obtenue par la pyrolyse
- 25 d'une matière première liquide ou gazeuse dans le réacteur à noir de carbone, formant ainsi les particules enrobées de carbone, dans lequel le réacteur de noir de carbone est un réacteur de type fourneau, et la couche de carbone comprend du noir de carbone.
31. Procédé selon la revendication 30, comprenant en outre la division des particules noyaux préformées avant d'introduire des particules noyaux préformées dans le réacteur à noir de carbone.

32. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que les particules noyaux préformées sont introduites ensemble avec un flux de réacteur gazeux ou de vapeur, dispersé dans une matière première liquide, dans un flux gazeux séparé ou dans un flux aqueux séparé.
- 5 33. Procédé selon la revendication 30, comprenant en outre la collecte des particules enrobées de carbone du réacteur à noir de carbone.
34. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que les particules noyaux préformées sont des particules noyaux exemptes de carbone préformées, des particules à noir de carbone préformées ou des particules de carbone valorisées par pyrolyse.
- 10 35. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que les particules noyaux préformées sont des nanoparticules d'argile, de silice d'enveloppe de riz, de carbonate de silice ou de calcium précipité.
36. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que les particules enrobées de carbone contiennent un noyau qui est un agrégat ou un aggloméré des mêmes ou de différents agrégats.
- 15 37. Procédé selon la revendication 36, caractérisé en ce que le noyau a une taille d'environ 50 nm à environ 10 μm .
38. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que la couche de carbone a une épaisseur dans l'intervalle d'environ 0,5 nm à environ 20 nm.
- 20 39. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que la couche de carbone recouvre le noyau partiellement ou entièrement.
40. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m^2/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 110 $\text{cc}/100\text{g}$.
- 25 41. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m^2/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 150 $\text{cc}/100\text{g}$.

42. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice OAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 400 cc/100g.
43. Procédé selon la revendication 30, comprenant en outre la modification de la surface
5 des particules enrobées de carbone.
44. Composition de caoutchouc ou article en caoutchouc comprenant les particules enrobées de carbone préparées selon le procédé selon la revendication 30.
45. Procédé pyrolytique pour produire des particules enrobées de carbone, le procédé comprenant :
- 10 l'introduction de particules noyaux préformées dans un réacteur à noir de carbone plasma, et
l'enrobage des particules noyaux avec une couche de carbone,
caractérisé en ce que la couche de carbone est engendrée à partir d'une matière première gazeuse et dans lequel la couche de carbone comprend du noir de carbone.
- 15 46. Procédé pour préparer des particules enrobées de carbone, le procédé comprenant :
la préparation in situ des particules noyaux à noir de carbone dans un réacteur à noir de carbone, et
l'enrobage des particules noyaux à noir de carbone avec une couche de carbone
20 obtenue par la pyrolyse d'une matière première gazeuse dans le réacteur à noir de carbone, formant par cela les particules enrobées de carbone.
47. Procédé pour préparer des particules enrobées de carbone, le procédé comprenant :
la préparation de particules noyaux à noir de carbone selon un procédé plasma, et
l'enrobage des particules noyaux à noir de carbone avec une couche de carbone pour
former les particules enrobées de carbone.
- 25 48. Procédé selon la revendication 47, caractérisé en ce que les particules noyaux à noir de carbone sont préparées selon un procédé comprenant :
la génération d'un plasma dans une zone de plasma d'un réacteur, et
la conversion d'une matière première fournissant un noyau en des particules noyaux à noir de carbone et du gaz d'hydrogène.
- 30 49. Particules enrobées de carbone comprenant un noyau exempt de carbone, un noyau de carbone valorisé par pyrolyse ou un noyau à noir de carbone plasma enrobé avec

- une couche de carbone, et dans lesquelles la couche de carbone est produite par revêtement du noyau exempt de carbone, du noyau de carbone valorisé par pyrolyse ou du noyau à noir de carbone plasma dans un réacteur à noir de carbone de type fourneau ou une section de finition de celui-ci, et dans lesquels la couche de carbone comprend du noir de carbone.
- 5
50. Particules enrobées de carbone selon la revendication 49, caractérisées en ce que le noyau exempt de carbone est formé à partir d'une matière sélectionnée du groupe formé de silice précipité, silice pyrogéné, silice à surface modifiée et toute combinaison de ceux-ci.
- 10
51. Particules enrobées de carbone selon la revendication 49, caractérisées en ce que le noyau est formé de nanoparticules d'argile, de silice d'enveloppe de riz, de carbonate de calcium ou de toute combinaison de ceux-ci.
52. Particules enrobées de carbone selon la revendication 49, caractérisées en ce que la couche de carbone a une épaisseur d'environ 0,5 nm à environ 20 nm.
- 15
53. Particules enrobées de carbone selon la revendication 49, caractérisées en ce que le noyau a une structure aciniforme.
54. Particules enrobées de carbone selon la revendication 49, caractérisées en ce que les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 110 cc/100g.
- 20
55. Particules enrobées de carbone selon la revendication 49, caractérisées en ce que les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice COAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 150 cc/100g.
- 25
56. Particules enrobées de carbone selon la revendication 49, préparées selon un procédé comprenant des étapes de production de particules noyaux de noir de carbone dans un procédé plasma ; et recouvrir les particules noyaux avec une couche de carbone pour former des particules recouvertes de carbone, caractérisées en ce que les particules enrobées de carbone ont un indice STSA dans l'intervalle d'environ 30 à environ 250 m²/g et un indice OAN dans l'intervalle d'environ 55 à environ 400 cc/100g.
- 30
57. Composition de caoutchouc ou article en caoutchouc comprenant les particules enrobées de carbone préparées selon le procédé selon la revendication 49.

58. Particules enrobées de carbone selon la revendication 49, caractérisées en ce que la surface des particules enrobées est modifiée.

59. Equipement pour préparer des particules enrobées de carbone, l'équipement comprenant :

- 5 une zone de plasma,
- une zone de réaction en aval de la zone de plasma,
- une zone de finition en aval de la zone de réaction,
- un conduit pour introduire un gaz plasma dans la zone de plasma,
- une ou plusieurs entrées pour introduire une première matière première dans le
- 10 réacteur,
- une ou plusieurs entrées pour introduire une seconde matière première dans le
- réacteur,
- une zone de convergence entre la zone de plasma et la zone de réaction, et,
- en option, une zone de convergence entre la zone de réaction et la zone de finition.

- 15 60. Un procédé de production de particules revêtues de carbone, le procédé comprenant une étape de revêtement de particules noyaux avec une couche de carbone dans un réacteur de noir de carbone ou une section de finition d'un tel réacteur, pour former les particules revêtues de carbone, procédé dans lequel les particules noyaux sont des
- particules noyaux non carbonées, ou des particules noyaux de noir de carbone plasma
- 20 ou des particules noyaux préformées et dans lequel la couche de carbone est aciniforme et a une morphologie et des propriétés de noir de carbone.

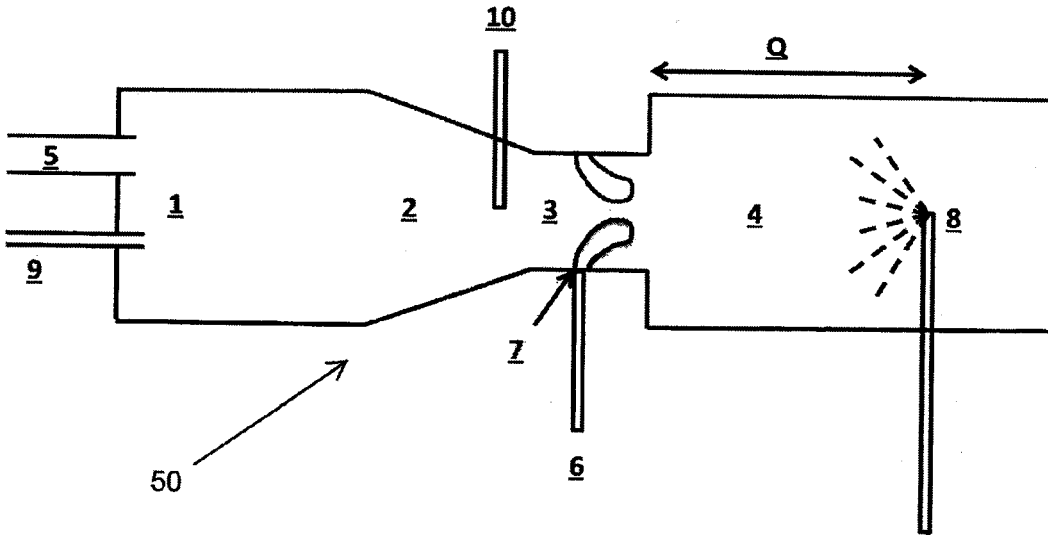


FIG. 1

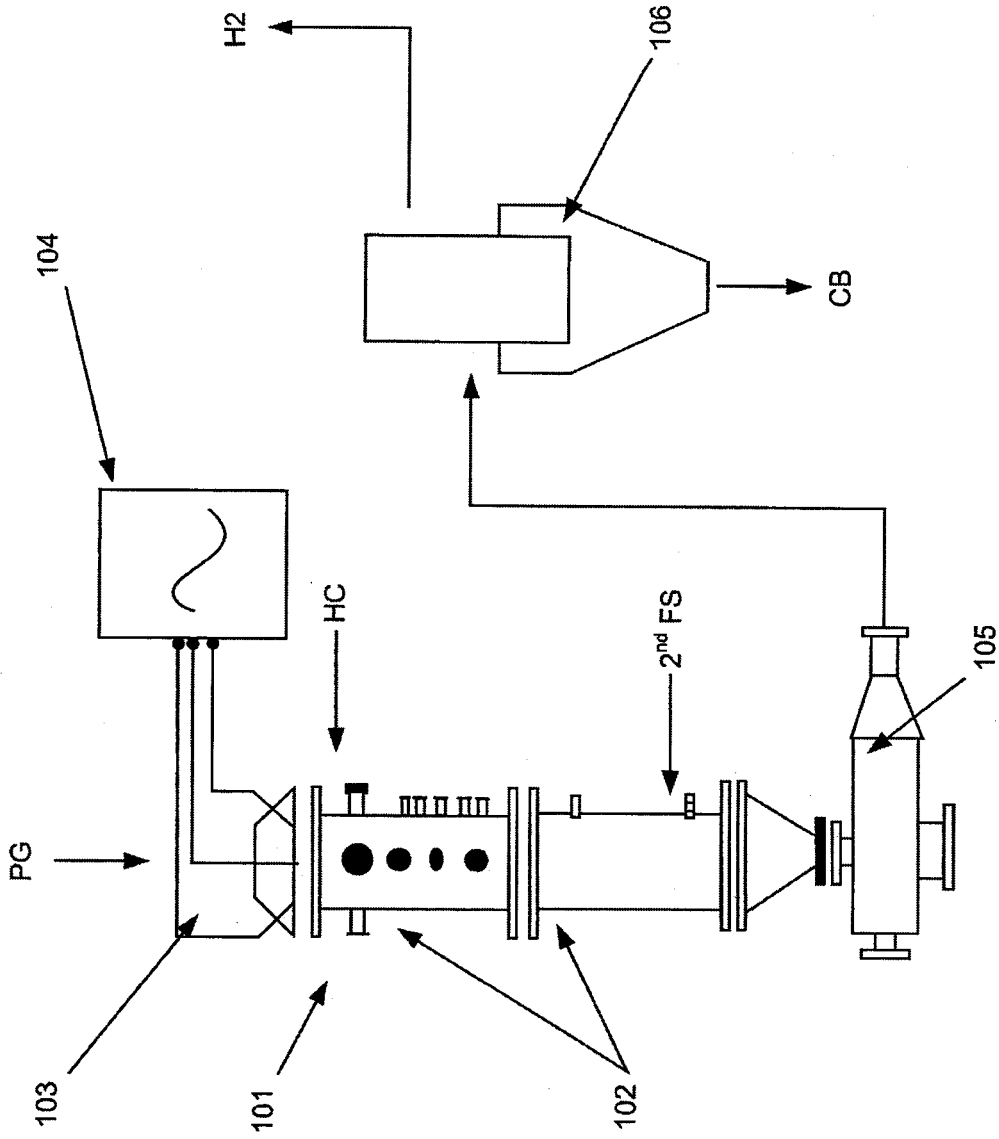


FIG. 2

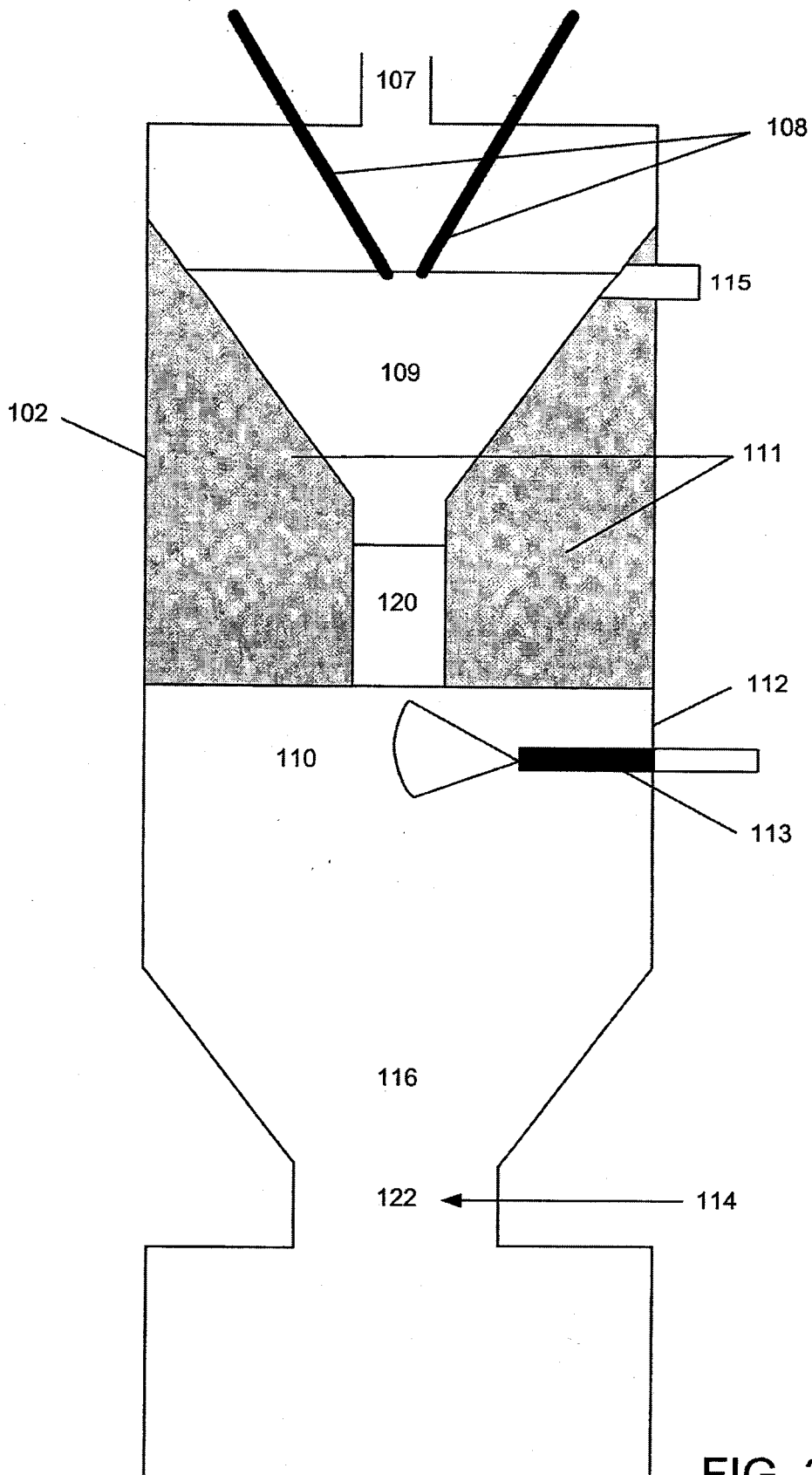


FIG. 3

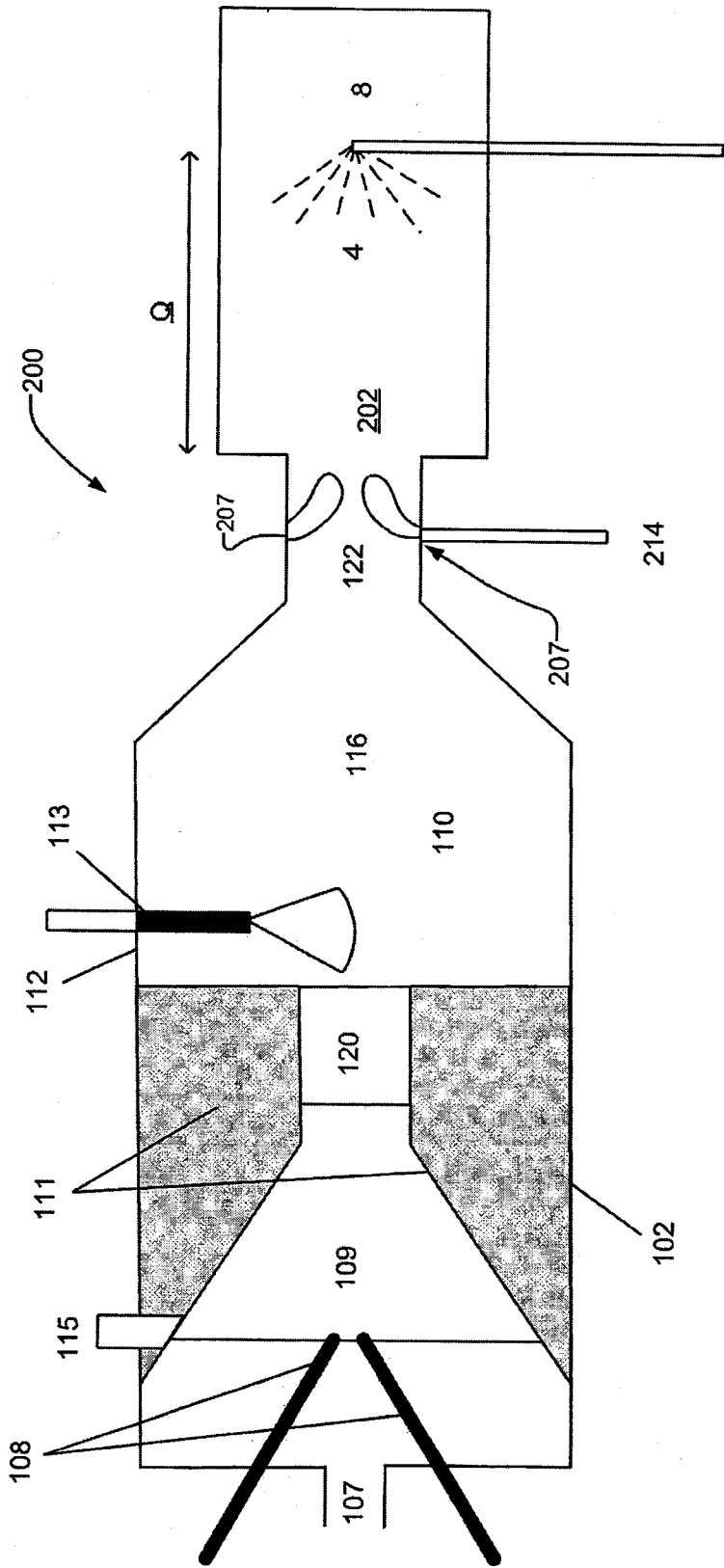
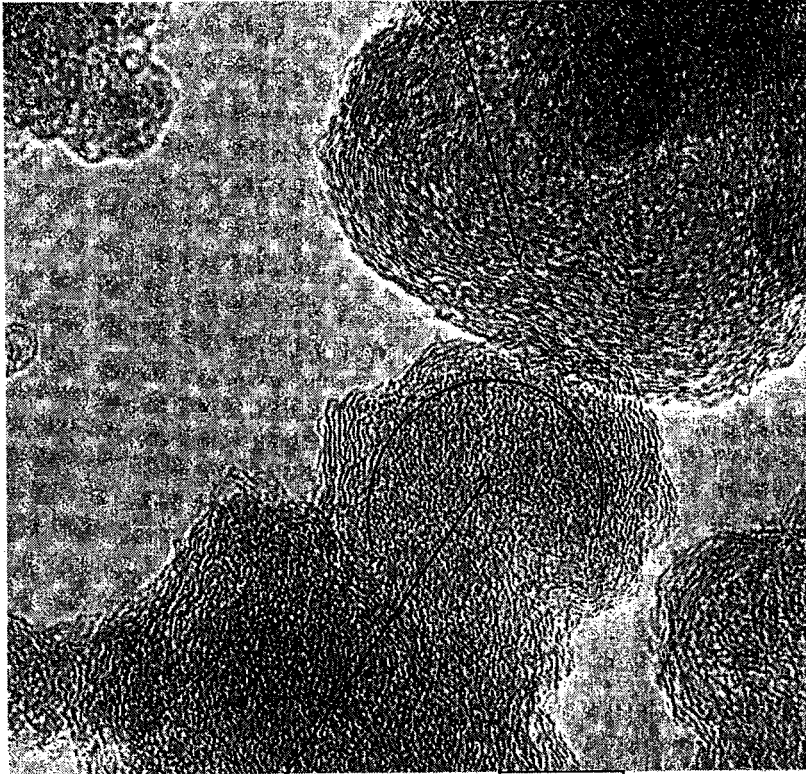


FIG. 4

Du noir de carbone montre des franges de carbone turbostratiques typiques à l'intérieur.



De la silice typique a un contraste amorphe à l'intérieur, avec un bord de carbone de plusieurs nm.

5 nm

FIG. 5

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US8609060 B1 (PERRY W LEE [US]) 17 décembre 2013 (2013-12-17)

US2010035750 A1 (UNIV TSINGHUA [TW], YANG CHIA-MIN [TW]) 11 février 2010 (2010-02-11)

EP1262528 A2 (TODA KOGYO CORP [JP], HAYASHI KAZUYUKI [JP]) 04 décembre 2004 (2002-12-04)

US5919841 (MAHMUD KHALED [US]) 06 juillet 1999 (1999-07-06)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT