

CETTE PAGE ANNULE ET REMPLACE LA PRECEDENTE

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 02.12.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 07.06.96 Bulletin 96/23.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : REY PIERRE — FR, CANTAN ROBERT — FR, SAMBOR OLIVIER — FR, FILIPPOV VICTOR — RU, DOBRINSKI EDOUARD — RU, KENSKAYA GALINA — RU et SOLOVIOV VADIM — RU.

⑦2 Inventeur(s) :

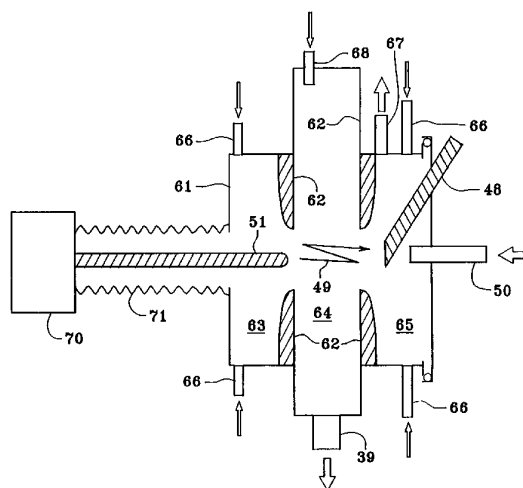
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : CABINET ORES.

⑤4 **PROCEDE DE FABRICATION DE PARTICULES FINES OU ULTRAFINES ET REACTEUR POUR LA PRODUCTION DE TELLES PARTICULES.**

⑤7 La présente invention se rapporte principalement à un procédé de fabrication de particules fines ou ultrafines, notamment métalliques, et à un réacteur pour la production de telles particules.

L'invention a principalement pour objet un réacteur pour la production de particules fines ou ultrafines comportant une enceinte étanche comprenant une anode (51) et une cathode (48) connectées à une alimentation électrique permettant la formation d'un plasma et une source de gaz inertes (66) débouchant dans l'enceinte, caractérisé en ce qu'il comporte en outre deux diaphragmes (62) disposés dans l'enceinte entre l'anode (51) et la cathode (48) limitant l'étendue du plasma, et en ce qu'une ouverture est pratiquée dans chaque diaphragme, les électrodes (48, 51) et lesdites ouvertures étant alignées.



PROCEDE DE FABRICATION DE PARTICULES FINES OU ULTRAFINES ET REACTEUR POUR LA PRODUCTION DE TELLES PARTICULES

La présente invention se rapporte principalement à un
5 procédé de fabrication de particules fines ou ultrafines, notamment
métalliques, et à un réacteur pour la production de telles particules.

Il est connu de fabriquer une poudre métallique par traitement
mécanique d'une pièce ainsi que par des procédés chimiques. Toutefois, ces
méthodes ne permettent pas d'obtenir des poudres fines ou ultrafines.

10 En outre, la forme des particules obtenues est très variable et
irrégulière.

C'est par conséquent un des buts de la présente invention
d'offrir un procédé de fabrication de particules fines ou ultrafines et d'obtenir
de façon constante des formes régulières.

15 C'est également un but de la présente invention d'offrir un
procédé permettant de conférer aux particules obtenues des propriétés
physiques ou chimiques désirées. C'est notamment le but de la présente
invention d'offrir des particules ultrafines, hydrophiles, hydrophobes,
paramagnétiques ou non, pouvant avoir des propriétés catalytiques et ces
20 particules peuvent être selon les cas adsorbantes ou absorbantes.

L'invention a principalement pour objet un procédé de
fabrication d'une poudre de particules ultrafines comportant les étapes
consistant à :

- disposer dans un four à plasma comportant une enceinte
25 étanche une anode métallique de préférence vaporisable, et une cathode ;
- introduire dans l'enceinte un gaz inerte ;
- établir un arc électrique avec formation de plasma entre la
cathode et l'anode ;

- recueillir des particules ultrafines obtenues lors du
30 refroidissement des vapeurs quittant le plasma formé entre la cathode et
l'anode,

caractérisé par l'introduction ou formation à partir de l'anode d'éléments
entrant dans la composition des particules et vaporisation et/ou sublimation
dans le plasma de ces éléments, et en ce qu'on crée un flux tourbillonnaire de
35 gaz inerte dans l'enceinte et en ce que l'enceinte comporte deux diaphragmes
comprenant des ouvertures alignées sur un axe reliant l'anode à la cathode,

ces diaphragmes délimitant une chambre de réception de l'anode, une chambre de réaction et une chambre de réception de la cathode.

L'invention a également pour objet un procédé, caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'injection à au moins un point d'un gaz inerte
5 créant dans les chambres un flux tourbillonnaire et une étape d'évacuation par une canalisation du gaz inerte emportant pneumatiquement les particules fines et/ou ultrafines.

L'invention a également pour objet un procédé, caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'ouverture d'une canalisation disposée dans
10 l'enceinte de manière à favoriser l'évacuation de l'enceinte de grosses particules indésirables.

L'invention a également pour objet un procédé, caractérisé en ce qu'il comporte une étape consistant à introduire dans l'enceinte un produit organique permettant la formation de particules métallocarbonées notamment
15 ferrocarbonées par transcondensation de la matière devant constituer la base des particules à obtenir et du produit organique lors du refroidissement du produit de transcondensation lorsqu'il quitte le plasma.

L'invention a également pour objet un procédé, caractérisé en ce que le produit organique est un hydrocarbure, notamment de l'essence.

20 L'invention a également pour objet un procédé, caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'apport pneumatique dans le plasma de poudres de matières devant former les particules fines ou ultrafines.

L'invention a également pour objet un réacteur pour la production de particules fines ou ultrafines comportant une enceinte étanche
25 comprenant une anode et une cathode connectées à une alimentation électrique permettant la formation d'un plasma et une source de gaz inertes débouchant dans l'enceinte, caractérisé en ce qu'il comporte en outre deux diaphragmes disposés dans l'enceinte entre l'anode et la cathode limitant l'étendue du plasma, et en ce qu'une ouverture est pratiquée dans chaque
30 diaphragme, les électrodes et lesdites ouvertures étant alignées.

L'invention a également pour objet un réacteur, caractérisé en ce que l'anode est une anode vaporisable et en ce qu'il comporte des moyens de déplacement de l'anode au fur et à mesure de sa sublimation afin de conserver un écart constant entre les électrodes ainsi que de rotation de
35 l'anode autour de son axe empêchant l'écoulement indésirable de la matière constituant l'anode.

L'invention a également pour objet un réacteur, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens d'alimentation de l'enceinte en hydrocarbure.

L'invention a également pour objet un réacteur, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens d'alimentation pneumatique de l'enceinte en
5 poudres destinées à former les particules fines ou ultrafines.

L'invention sera mieux comprise au moyen de la description ci-après et des figures annexées données comme des exemples non limitatifs et sur lesquelles :

- la figure 1 est un synoptique général d'une installation selon
10 la présente invention de production des particules,

- la figure 2 est un schéma de l'exemple préféré de réalisation d'un réacteur de l'installation de la figure 1.

Sur les figures 1 et 2, on a utilisé les mêmes références pour désigner les mêmes éléments.

15 Sur les figures 1 et 2, on peut voir une installation de production de particules ultrafines selon la présente invention.

L'installation selon l'invention permet de produire une grande variété de particules. Parmi les paramètres que l'on peut faire varier, on choisit tout d'abord le matériau que l'on introduit dans le réacteur. D'excellents
20 résultats ont pu être obtenus notamment avec du fer.

Les particules fines et ultrafines sont normalement hydrophiles. Toutefois, une introduction éventuelle d'hydrocarbure ou de produit hydrocarboné dans le réacteur, peut modifier les caractéristiques des particules et principalement les rendre hydrophobes. De plus, le procédé
25 permet d'obtenir de manière constante des particules de forme régulière.

De telles particules sont obtenues selon le cas par condensation brutale de vapeur, notamment métallique, ou par transcondensation d'un matériau et d'un produit organique.

Le dispositif selon l'invention comporte un four à plasma dans
30 l'enceinte duquel deux diaphragmes munis d'ouvertures alignées avec les extrémités des électrodes limitent l'étendue du plasma et, partant, créent autour du plasma une zone concentrique beaucoup plus froide. Avantagusement, la géométrie du réacteur et des moyens d'injection d'un gaz neutre favorisent la création d'écoulement tourbillonnaire assurant la
35 circulation d'éléments du ou des matériaux destinés à former les particules ultrafines. Ce ou ces matériaux à l'état gazeux dans le plasma subissent un

changement de phases brutales lorsqu'il(s) est(sont) entraîné(s) par l'écoulement tourbillonnaire dans la région froide du réacteur. Il en résulte une condensation et/ou une solidification des particules ultrafines ou, en présence d'un composé organique, la transcondensation des vapeurs de ces matériaux avec les vapeurs du composé organique.

Avantageusement, les particules sont passivées pour assurer leur stabilité et ainsi éviter les risques d'incendie.

La taille des particules obtenues dépend des conditions de température, des vitesses de refroidissement et des vitesses de circulation de gaz dans le réacteur. De plus, on peut, en sortie du réacteur, trier ou sélectionner les particules en fonction de leur taille. On a, par exemple, obtenu des particules ferrocarbonées de forme sphérique ayant un diamètre moyen compris entre $10 \cdot 10^{-3}$ et $50 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ dans une échelle de sélection de plus ou moins $2,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$.

L'installation de la figure 1 comporte un réacteur 35 du type four à plasma avec une chambre de réaction 64, une alimentation électrique 36, une alimentation 37 en gaz inerte, par exemple en argon ou en azote, et si nécessaire une alimentation en produit organique, notamment en hydrocarbure, par exemple en essence.

Dans un premier exemple de réalisation, le dispositif d'alimentation en hydrocarbure comporte un jeu de vannes 38c et un débitmètre 38d insufflant le gaz neutre dans un mélangeur 38e, par exemple par barbotage. Le gaz saturé en hydrocarbure dans le mélangeur 38e est injecté dans le réacteur 35.

Dans une variante de réalisation, l'hydrocarbure liquide contenu dans un récipient 38g est directement injecté dans le réacteur 35 par l'intermédiaire d'une pompe 38f.

Le dispositif comporte également des moyens de réception de particules 39, des moyens 40 de refroidissement de particules, des moyens 41 à 43 de sélection granulométrique des particules de poudre, des moyens 44 de réception des grosses particules, des moyens 45 et 46 de réception des particules fines et ultrafines, des moyens 47 d'évacuation et/ou d'élimination des gaz de réaction et, avantageusement, des moyens pneumatiques 48 d'alimentation en métal du réacteur 35.

L'alimentation électrique 36 fournit un courant électrique unidirectionnel permettant la formation dans le réacteur 35 d'un arc électrique

(par exemple 100 à 150 V ou plus) symbolisé sur la figure 2 par la flèche 49 entre une anode 51 et une cathode 48. Le dispositif d'alimentation en gaz inerte comporte une source de gaz sous pression alimentant par l'intermédiaire d'un débitmètre 53 et des vannes 54 et 55, le réacteur 35 et par l'intermédiaire d'un débitmètre 56 et des vannes 57 et 58, un réservoir 59 dans lequel sont plongés les moyens 45 et 46 de réception des particules fines et ultrafines afin d'empêcher leur oxydation par l'oxygène de l'air. L'alimentation en hydrocarbure a été décrite précédemment.

Les moyens 39 avantageusement disposés dans la partie inférieure de la chambre de réaction 64 recueillent les particules du réacteur 35 entraînée par le gaz inerte. Les moyens de refroidissement 40 comportent, par exemple, un échangeur refroidi par circulation 40a d'un fluide réfrigérant les particules et le gaz inerte à une température inférieure à 70°C.

Les moyens 41 à 43 de sélection granulométrique des particules comportent par exemple trois séparateurs cycloniques mis en série et des filtres à manche. Le premier séparateur 41 assure l'élimination des grosses particules correspondant aux particules n'ayant pas réagi, ainsi qu'aux particules fines amalgamées. Les grosses particules sont recueillies dans les moyens de réception 44.

Les particules de granulométrie désirées sont recueillies dans les moyens de réception 45 et/ou 46.

Les gaz résiduels 47 s'ils sont chargés en vapeur d'hydrocarbure peuvent être éliminés par combustion.

Des moyens 60 mesurent la différence de pression entre les moyens 42 et 43, permettant le contrôle du captage des particules de tailles désirées.

Avec cette installation, nous avons notamment obtenu des particules de forme sphérique et d'une taille moyenne de $17,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m} \pm 2,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$.

Sur la figure 2, on peut voir l'exemple préféré de réalisation du réacteur 35. Le réacteur 35 comporte une enceinte étanche 61 dans laquelle des diaphragmes circulaires 62 délimitent une chambre 63 de réception de l'anode 51, une chambre de réaction 64 et une chambre 65 de réception de la cathode 48. Les chambres 63 à 65 communiquent par des ouvertures alignées dans les diaphragmes 62. Des conduites 66 d'alimentation en gaz inerte débouchent dans les chambres 63 et 65.

Avantageusement, une conduite 67 permet, grâce à la surpression et à la ventilation cyclonique créées par l'injection du gaz inerte, une sélection des particules les plus grosses considérées indésirables.

Une conduite 68 d'alimentation en hydrocarbure débouche
5 dans la chambre de réaction 64. Une ouverture 39 pratiquée dans la partie basse de la chambre de réaction 64 permet de recueillir les particules traitées. Avantageusement, une conduite des moyens 50 d'alimentation en poudres débouche dans la chambre 65 à proximité de la cathode 48. Avantageusement, des moyens motorisés 70 assurent l'avancement et la
10 rotation de la cathode 51 au fur et à mesure de sa sublimation. Un soufflet 71 assure l'étanchéité de l'enceinte du réacteur 35.

Le ou les matériaux destiné(s) à former les particules fines ou ultrafines peuvent être apportées par sublimation d'une cathode et/ou par injection pneumatique de poudres dans le réacteur 35.

15 La cathode actionnée d'un mouvement longitudinal de déplacement par des moyens mécaniques permet de garder constant l'écart entre l'anode et la cathode au fur et à mesure de la sublimation de ladite cathode.

Afin de maintenir constante la forme de l'extrémité de la
20 cathode, un mouvement rotatif axial lui est imprimé. Ceci présente aussi l'avantage d'éviter tous points de surchauffe et d'écoulement de la matière constituant l'anode.

Dans ce cas, le barreau anodique est constitué de la matière que l'on veut sublimer pour obtenir des particules fines ou ultrafines.

25 On peut également injecter automatiquement dans le réacteur 35, par la canalisation 50, une poudre d'une matière destinée à former les particules fines ou ultrafines. Cette injection peut compléter ou remplacer l'apport de matière par l'anode 51.

L'on peut dans ce cas, par exemple, utiliser l'anode en
30 tungstène.

Nous allons maintenant expliquer un exemple de fonctionnement du réacteur 35 selon la présente invention.

On met en place une anode 51 vaporisable, on injecte le gaz inerte, par exemple de l'argon, par les conduites 66, de l'hydrocarbure, par
35 exemple de l'essence ou d'autres réactifs éventuels par la conduite 68, et des

particules métalliques par la conduite des moyens d'alimentation 50. On assure le refroidissement du réacteur 35 par circulation de l'eau 40a.

On crée à l'aide d'un générateur un arc électrique 49 entre l'anode 51 et la cathode 48. Le plasma formé par l'arc 49 est canalisé par les diaphragmes 62. Le plasma de l'arc assure, d'une part, la sublimation de l'anode vaporisable 51, et porte la poudre provenant des moyens d'alimentation 50 à haute température. Il est extrêmement important d'éviter la fusion de l'extrémité de l'anode vaporisable 51, qui en coulant pourrait endommager le réacteur 35. On peut influencer sur les apports en produit par la quantité de poudres injectées.

Dans la chambre de condensation règne au niveau du plasma une température extrêmement élevée comprise par exemple entre 5 000 et 6000 K dans lequel les particules de l'anode sublimée ou la poudre de matière injectée transitent. Elles sont portées à très haute température et entraînées en rotation perpendiculairement à l'axe du plasma. Elles sont projetées par la force centrifuge vers la périphérie de la chambre de condensation 64 contenant des vapeurs hydrocarbonées. La rencontre des deux produits provoque en réaction la formation de particules hydrophobes dans le cas de l'exemple décrit.

On assiste alors à une transcondensation avec formation de particules fines ou ultrafines. Ces particules sont évacuées par l'ouverture 39 avant d'être à nouveau refroidies et sélectionnées. Les dimensions des particules obtenues dépendent de la vitesse de refroidissement du mélange gaz/vapeur lors de la sortie de l'arc 49 et de sa concentration éventuelle en vapeurs organiques dans le gaz inerte. La composition de cette vapeur est ajustée en fonction des produits à traiter par réglage des paramètres électriques de l'arc, notamment de l'intensité du courant unidirectionnel et du débit des produits par conduites 50 et 68.

L'enceinte du réacteur 35 est réalisée dans des matériaux supportant les hautes températures, comme par exemple en tungstène, en acier réfractaire, alumine, etc...

Les diaphragmes peuvent être réalisés, par exemple, en matériau non conducteur supportant les hautes températures, comme en vitro-céramique, quartz, alumine, etc...

Il est bien entendu que l'on peut fabriquer sans sortir du cadre de la présente invention des particules produits autres que le fer, comme par

exemple le cuivre, le nickel ou l'aluminium, etc... De même, on peut également produire des particules fines ou ultrafines non métalliques, par exemple en carbone ou en silicium. De même, des poudres en matériau non conducteur, notamment en céramique, peuvent être introduites dans le réacteur 35 par la conduite 50.

Il est bien entendu que l'on peut injecter dans le réacteur 35 d'autres produits organiques, comme par exemple du tétrachlorure de carbone, du trichloréthylène, ou des savons.

Des essais positifs ont été obtenus avec un réacteur 35 cylindrique ayant un volume intérieur de 30 litres dissipant une puissance électrique de 40 kW. La production de particules fines ou ultrafines augmente avec la puissance électrique absorbée et/ou avec le volume interne du réacteur 35. De même, on peut mettre en parallèle plusieurs réacteurs.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une poudre de particules ultrafines comportant les étapes consistant à :

- disposer dans un four à plasma comportant une enceinte étanche une anode métallique (51) de préférence vaporisable, et une cathode (48) ;
- introduire dans l'enceinte (61) un gaz inerte ;
- établir un arc électrique (49) avec formation de plasma entre la cathode (48) et l'anode (51) ;
- recueillir des particules ultrafines obtenues lors du refroidissement des vapeurs quittant le plasma formé entre la cathode (48) et l'anode (51), caractérisé par l'introduction ou formation à partir de l'anode d'éléments entrant dans la composition des particules et vaporisation et/ou sublimation dans le plasma de ces éléments, et en ce qu'on crée un flux tourbillonnaire de gaz inerte dans l'enceinte et en ce que l'enceinte comporte deux diaphragmes (62) comprenant des ouvertures alignées sur un axe reliant l'anode (51) à la cathode (48), ces diaphragmes délimitant une chambre (63) de réception de l'anode (51), une chambre de réaction (64) et une chambre (65) de réception de la cathode (48).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'injection à au moins un point d'un gaz inerte (66) créant dans les chambres (63, 64, 65) un flux tourbillonnaire et une étape d'évacuation par une canalisation (39) du gaz inerte emportant pneumatiquement les particules fines et/ou ultrafines.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'ouverture d'une canalisation (67) disposée dans l'enceinte de manière à favoriser l'évacuation de l'enceinte de grosses particules indésirables.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comporte une étape consistant à introduire dans l'enceinte un produit organique permettant la formation de particules métallocarbonées notamment ferrocarbonées par transcondensation de la matière devant constituer la base des particules à obtenir et du produit organique lors du refroidissement du produit de transcondensation lorsqu'il quitte le plasma.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le produit organique est un hydrocarbure, notamment de l'essence.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'apport
5 pneumatique dans le plasma de poudres de matières devant former les particules fines ou ultrafines.

7. Réacteur pour la production de particules fines ou ultrafines comportant une enceinte étanche comprenant une anode (51) et une cathode (48) connectées à une alimentation électrique (36) permettant la formation
10 d'un plasma et une source de gaz inertes (53, 66) débouchant dans l'enceinte, caractérisé en ce qu'il comporte en outre deux diaphragmes (62) disposés dans l'enceinte entre l'anode (51) et la cathode (48) limitant l'étendue du plasma, et en ce qu'une ouverture est pratiquée dans chaque diaphragme, les électrodes (48, 51) et lesdites ouvertures étant alignées.

8. Réacteur selon la revendication 7, caractérisé en ce que
15 l'anode (51) est une anode vaporisable et en ce qu'il comporte des moyens (70) de déplacement de l'anode (51) au fur et à mesure de sa sublimation afin de conserver un écart constant entre les électrodes (51, 48) ainsi que de rotation de l'anode (51) autour de son axe empêchant l'écoulement indésirable
20 de la matière constituant l'anode (51).

9. Réacteur selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens (38, 68) d'alimentation de l'enceinte en hydrocarbure.

10. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 7, 8
25 ou 9, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens (50) d'alimentation pneumatique de l'enceinte en poudres destinées à former les particules fines ou ultrafines.



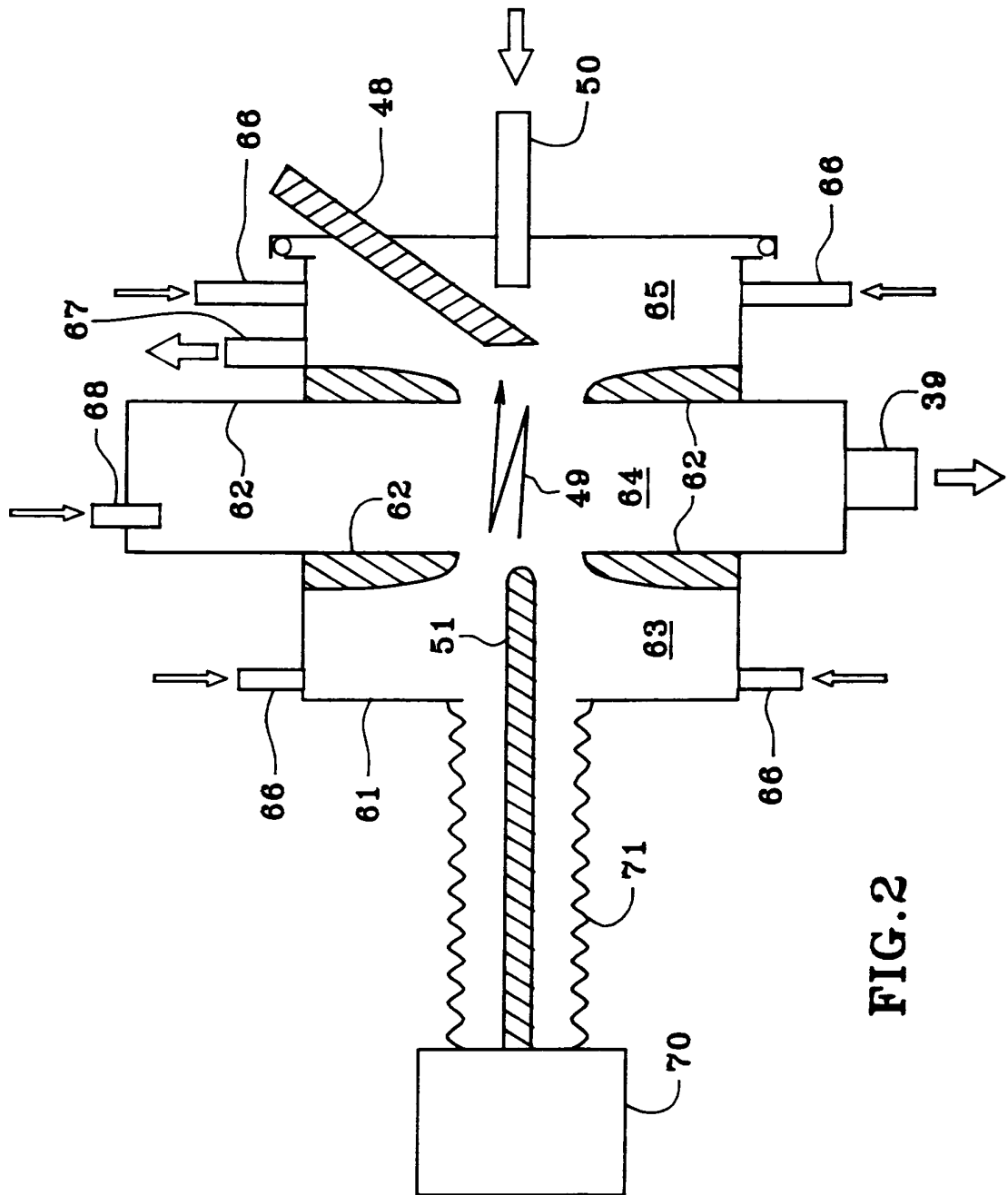


FIG. 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US-A-4 408 971 (V.N.KARINSKY ET AL.) * colonne 2, ligne 45 - colonne 4, ligne 11 * * colonne 4, ligne 47 - colonne 7, ligne 68 * * figures 1,2 * ---	1-10
A	EP-A-0 161 563 (HITACHI, LTD.) * abrégé * * page 2, ligne 18 - page 3, ligne 21 * * page 18, ligne 5 - page 19, ligne 13 * * figure 11 * ---	1-10
A	FR-A-1 521 720 (DIAMOND ALKALI COMPANY) * page 1, colonne de gauche, alinéa 1 * * page 2, colonne de droite, dernier alinéa - page 3, colonne de droite, alinéa 1 * * figure 1 * ---	1
A	CH-A-281 749 (ELECTRONIC REDUCTION CORPORATION) * le document en entier * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.9)
		B01J B22F C23G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
1 Septembre 1995		Stevnsborg, N
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		