

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 06.06.97.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.12.98 Bulletin 98/50.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SCHWOB YVAN ALFRED — FR.

⑦② Inventeur(s) : SCHWOB YVAN ALFRED, FULCHERI
LAURENT et FLAMANT GILLES.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCEDE POUR LA FABRICATION DE CARBONE 60.

⑤⑦ Procédé pour la fabrication de carbone 60 par action
d'un plasma triphasé sur une suspension de carbone dans
de l'hélium, suivi d'un dispositif de concentration par voie
cyclonique à haute température et d'une condensation fina-
le.

FR 2 764 280 - A1



Procédé pour la fabrication de Carbone 60

Le présent mémoire décrit un procédé permettant de fabriquer économiquement et en continu du carbone 60 concentré. Il est caractérisé essentiellement par un perfectionnement des procédés décrits dans le B.F 9201554 et dans les PCT 9400321, complété par un dispositif de séparation et de concentration.

Il est décrit, notamment dans le brevet US. 5227038, un dispositif de laboratoire permettant de produire quelques grammes de fullerènes par action d'un arc électrique entre des électrodes en carbone servant de matière première et ceci de façon discontinue.

Outre que les quantités produites sont infimes, la concentration en C60 dans les suies carbonées déposées sont elles-mêmes très faibles, ne dépassant jamais 10 % de la masse produite. De plus, le C60 se trouve, dans ce procédé, mélangé aux composés supérieurs des fullerènes, nécessitant de coûteux fractionnements pour être isolé à une pureté suffisante.

Dans le brevet US n° 5 304 366 on décrit un procédé permettant une certaine concentration du produit, mais il met en œuvre un système de filtration à haute température du circuit gazeux, ce qui est bien difficile à réaliser partiellement.

Dans le BF 9201554 ainsi que dans le brevet EP 0682561 et and le PCT 9400321, on décrit un procédé général de production de suies carbonées à nanostructure définie par action d'un plasma gazeux sur du carbone à des températures élevées. Dans une des gammes de produits ainsi obtenus, pour des températures suffisantes de traitement, on peut obtenir des fullerènes de façon continue et industrielle.

Cependant, sans les perfectionnements que nous allons maintenant décrire, les produits réactionnels issus du procédé, tel que décrit, sont très impurs et contiennent eux aussi, au mieux, 10 % de carbone 60 mélangé à des fullerènes supérieurs ainsi qu'à du carbone non transformé en fullerènes.

Le demandeur a trouvé un moyen de palier les inconvénients cités plus haut en complétant de la manière suivante le procédé ci-dessus référencé.

La figure 1 sert de support à notre description. Elle comporte en 1 le réacteur modifié comme indiqué. Le réacteur est agencé de manière à comporter deux zones distinctes mais contigües. La zone A, réservée à la réaction dans la partie maintenue à très haute température est isolée autant que faire se peut grâce à un garnissage 2 pour assurer un maximum d'utilisation de l'énergie développée par le plasma.

La température y est notamment maintenue au dessus de 4000°C pour obtenir une volatilsation maximum du carbone réactionnel. La zone B, au contraire, est refroidie avec une efficacité suffisante pour le maintien de l'aérosol produit en A à une température comprise entre 1000 et 2000°C pendant une durée définie. C'est en effet, dans cette phase que les molécules de carbone gazeux issus de A se recombinent entre elles pour donner naissance à des fullerènes et principalement au carbone 60.

Le réacteur est alimenté en hélium comme gaz plasmagène et en graphite comme matière première. Sa température de fonctionnement est réglée par tous moyens connus comme indiqué, de façon à ce que le carbone 60 produit se trouve à l'état gazeux mélangé au gaz plasmagène. Dans la partie B du réacteur on maintient avantagement la température dans la fourchette désirée grâce à une injection à débit défini de gaz plasmagène froid.

Dans le conduit inférieur du réacteur 1, le mélange circulant est ainsi constitué d'un gaz plasmagène, de carbone 60 à l'état gazeux et de diverses formes de carbone non gazeux, c'est-à-dire d'une partie de la matière première non transformée et des fullerènes lourds non vaporisables.

L'appareil de séparation 3 est constitué d'un cylindre à effet cyclone bien connu de l'homme de l'art. Convenablement dimensionné compte tenu des débits gazeux utilisés, il permet une séparation à plus de 90 % d'efficacité de la partie solide contenue dans l'aérosol sortant du réacteur 1. Il permet ainsi d'éliminer de ce flux gazeux la partie la plus importante du carbone et qui n'est pas sous la forme du C60, lui-même volatile et restant mélangé sous forme gazeuse au gaz plasmagène.

L'appareil 3 est maintenu isotherme par tous moyens connus de manière à éviter toute condensation de carbone 60 dans aucune de ses parties. Une écluse 5, à la base du séparateur 3 permet d'extraire et de recycler en continu le carbone non transformé en C60 dans le circuit gazeux maintenu en circuit fermé grâce au ventilateur 6. Le demandeur a trouvé cette manière de procéder particulièrement avantageuse car elle évite une consommation élevée de matière première et facilite la transformation en carbone 60 des carbones ayant déjà traversé les zones du plasma et se trouvant sous une forme très divisée.

L'appareil de séparation 3 est suivi d'un appareil de même type 4, mais refroidi, par tous moyens connus à une température inférieure à celle de la condensation du carbone 60. Avantageusement on refroidira l'appareil en dessous de 100°C par une double enveloppe d'eau, alimentée par le conduit 9 et évacuée par le conduit 10.

Dans ce deuxième séparateur se rassemble une poudre constituée par un mélange de carbone 60 et d'un peu de carbone autre entraîné par les gaz issus du séparateur 3, la proportion de celui-ci étant fonction de l'efficacité du séparateur 3. Nous soulignons là le principe fondamental du procédé revendiqué. En effet, si la proportion de C60 par rapport au total ne dépasse guère quelques pourcent dans l'aérosol issu du réacteur 1 comme l'expérience le montre, la séparation préalable à la condensation du produit souhaité de carbones autres conduit, avec un rendement de séparateur habituel de 90 % à un mélange à la base du séparateur 3 contenant jusqu'à 40 % de C60. Grâce à l'écluse 7, le produit brut 8, issu du procédé contient donc des quantités importantes de C60, facilitant grandement son traitement ultérieur.

Le gaz plasmagène issu du séparateur 4 est recyclé par le ventilateur 6 dans le réacteur 1 par le conduit 11.

Une dérivation de ce gaz grâce à l'organe 13 permet de recycler une partie du courant froid permettant de maintenir la partie B du réacteur 1 à la température souhaitée. L'alimentation en carbone matière première est réalisée par le dispositif 12, l'appoint en gaz plasmagène par l'ajutage 14.

Nous décrivons maintenant plus précisément la partie supérieure du réacteur 1 de la figure 1. La fig. 2 représente l'agencement selon l'invention, la figure 3 une vue en coupe de cette partie.

Une enceinte cylindrique métallique 1 à double enveloppe 2 assure la rigidité du réacteur et sa sécurité thermique. La double enveloppe sert de moyens de refroidissement afin de dominer, compte tenu des conditions exceptionnelles régnant dans l'enceinte, les effets thermiques dégagés. Un garnissage réfractaire 3, constitué de graphite, délimite la géométrie de la partie efficace du réacteur. Son épaisseur est choisie de manière à réaliser un laboratoire réactionnel bien défini. Elle peut être comprise entre 1 et 10 cm par exemple.

Les électrodes 4, 5 et 6 sont disposées comme indiqué figure 3, à 120° l'une par rapport à l'autre et avec une inclinaison permettant un amorçage commode de l'arc initiateur du plasma. Les électrodes sont mobiles dans le sens vertical et peuvent être reliées à un dispositif du genre de ceux utilisés dans les fours à arc triphasés. Ceci permet d'assurer la constance des caractéristiques électriques au niveau des électrodes. L'alimentation électrique triphasée est semblable également à celles utilisées dans l'industrie électrochimique pour des fours à arc triphasés.

Les électrodes 4, 5 et 6 coulissent, à travers le couvercle du réacteur par l'intermédiaire de presse-étoupes adéquats.

Les électrodes sont constituées de barreaux cylindriques de quelques centimètres de diamètre, d'une longueur indéfinie, et dans une matière graphitée aussi pure que possible.

Le conduit 7 sert à l'introduction du mélange de gaz plasmagène et de la matière première carbonée, plus une moins mélangée aux produits recyclés du réacteur 3 de la figure 1.

Le gaz plasmagène entre dans le réacteur par le seul conduit 7 contrairement à ce qui a été décrit dans le BF 93011554 où il entoure chaque électrode par des fourneaux spécialement aménagés à cet effet. Il s'agit là d'un perfectionnement significatif de la technologie décrite précédemment et qui est rendu possible dans le cas particulier de la fabrication du C60 par ce dispositif.

Le gaz plasmagène est constitué d'un gaz rare contenant de l'hélium, soit d'hélium pur, soit d'un mélange d'hélium avec un autre gaz rare. Tout gaz réagissant à quelque température que ce soit avec le carbone est proscrit. Un apport de gaz plasmagène frais peut être réalisé dans le circuit pour compenser d'éventuelles pertes technologiques. Un appoint par le conduit 14, figure 1 est prévu à cet effet.

La température réactionnelle est maintenue au dessus de 4000°C , de manière à assurer la volatilisation aussi poussée que possible du carbone.

La figure 3 représente une projection en coupe du réacteur décrit précédemment. Nous avons numéroté les mêmes éléments avec les mêmes chiffres. On reconnaîtra notamment les enceintes de force 1 et 2, le garnissage en graphite 3, les trois électrodes 4, 5 et 6 disposées à 120° l'une par rapport aux autres ainsi que le conduit 7 permettant d'introduire dans le réacteur la suspension de carbone dans le gaz plasmagène.

La matière première utilisée comme source de carbone est constituée de graphite finement moulu, de noir de type acétylène, de noir de carbone dégazé, de carbone pyrolytique broyé ou d'un mélange de ces matières. La teneur en carbone du produit de départ doit être la plus élevée possible et de préférence supérieure à 99 %. Il est clair que toute matière ayant une teneur en carbone plus faible contiendra des impuretés gênantes à deux points de vue. D'une part, certaines d'entre elles comme l'hydrogène, l'oxygène ou le soufre réduisent le rendement de la production en C60, d'autres composés étant synthétisés en parallèle. D'autre part, toute impureté se retrouvant sous forme gazeuse dans le circuit du cycle de fabrication provoquera une diminution de la pureté du gaz plasmagène et nécessitera des apports du même gaz pur pour maintenir la composition originale, le gaz plasmagène devant être le plus pur possible.

Nous donnons maintenant, à titre non limitatif, quelques exemples de réalisation selon l'invention.

Exemple 1

Un dispositif conforme à la figure 1 est constitué d'un réacteur cylindrique d'un diamètre intérieur de 300 mm, une hauteur de 150 cm et une double enveloppe de refroidissement à circulation d'eau. Entre le garnissage en graphite et la paroi intérieure de l'enceinte de force, on dispose une couche isolante en mousse de carbone de manière à assurer la concentration thermique maximum au niveau du plasma. Trois électrodes en graphites d'un diamètre de 20 mm sont positionnées par un dispositif coulissant à travers le couvercle du réacteur par des presse-étoupes contenus dans des fourreaux électriquement isolés. Un conduit central d'un diamètre de 20 mm permet l'introduction de la suspension de graphite dans le gaz plasmagène. Les électrodes sont alimentées par une source électrique d'une centaine de kW, susceptible de délivrer des tensions comprises entre 50 et 500 Volts et des intensités comprises entre 200 et 2000 A.

Un régulateur triphasé du type de ceux utilisés dans le four à arc permet d'assurer une constance relative des caractéristiques électriques au niveau du plasma. L'état de l'art dans ce domaine permet d'obtenir ce genre de régulation avec des variations inférieures à 10 % par rapport aux caractéristiques souhaitées.

Le gaz plasmagène est de l'hélium pur en circulation, l'appoint nécessaire ne correspondant qu'aux pertes technologiques. L'ensemble de l'installation étant automatiquement maintenu à une légère surpression par rapport à l'ambiante, suffisante pour éviter lesdites pertes technologiques.

La partie supérieure du réacteur est maintenue grâce aux débits entrant et à la puissance électrique délivrée à une température comprise entre 4000°C et 5000°C .

La partie inférieure des réacteurs est alimentée en gaz de recyclage froid de manière à maintenir sa température à une valeur comprise entre 1200°C et 1600°C.

La matière première est du graphite micronique.

Avec un débit de 10 m³/h de gaz au niveau de l'introduction dans le réacteur et un appoint de matière de 2 kg/h, il s'établit, après une heure de fonctionnement un régime permanent engendrant dans le réacteur 3, maintenu à haute température, un écoulement de carbones recyclés par la vanne 5, de l'ordre de 8 kg/h, ce qui signifie qu'au niveau de l'introduction par le conduit 11, le débit carboné s'établit à 10 kg/h environ. Avec une puissance de 100 kW, le demandeur a trouvé que 6 % environ du carbone ainsi introduit se trouve transformé en C60 gazeux, mélangé au carbone non converti en C60 et à l'hélium. L'efficacité du séparateur cyclonique 3 est tel que 90 % du carbone non transformé se trouve rabattu et recyclé tandis que le séparateur refroidi 4 reçoit le reste de l'écoulement gazeux. Ce gaz se compose d'un aérosol de carbone non transformé, de C60 solide et d'Hélium. Le produit qui se rassemble à la base du séparateur cyclonique 4 et évacué en 8 est constitué d'un produit contenant 30 % de C60 mélangé au carbone non transformé. Ce carbone contient une partie du graphite de départ et quelques fullerènes supérieures tels que C70, C84 et des fragments de fullerènes de toutes natures.

Le produit brut, évacué en 8 représentant environ 2 kg/h à 30 % de C60 peut être utilisé en l'état ou purifié par tous moyens connus de manière à en extraire le carbone 60 pur. La production dans cet exemple ressort à environ 0,6 kg/h de carbone 60 pur.

Exemple 2

On opère comme dans l'exemple 1, mais on remplace le séparateur cyclonique 4 par un condenseur à température proche de l'ambiante et alimenté directement par un solvant refroidi en circuit fermé. Ce type d'appareil à rideau de liquide est courant dans les techniques extractives.

On rabat ainsi la totalité de la production sous forme d'une suspension de carbone dans le solvant tandis que l'hélium est recyclé de la même manière avec, comme précaution, de retenir sur le circuit par un absorbant adéquat les traces de solvant pouvant rester en suspension.

Exemple 3

On opère comme dans les exemples 1 et 2, mais on utilise comme gaz plasmagène un gaz rare différent de l'hélium tel que l'argon par exemple. Dans ces conditions une adaptation des tensions et intensités doit être effectuée du fait du comportement différent du gaz plasmagène. On peut aussi utiliser un mélange de gaz rares tel que par exemple un mélange d'argon et d'hélium en toutes proportions.

Exemple 4

On opère comme dans l'exemple 1, mais on insère entre les enceintes 1 et 4 de la figure 1 une cartouche filtrante en une matière résistante à la température de l'aérosol. Ce filtre peut être constitué de céramique poreuse ou de carbone poreux par exemple. Le flux gazeux sortant du filtre et entrant dans le séparateur 4 n'est alors plus constitué que d'hélium chargé de fullerènes gazeux.

Cette cartouche remplace alors le séparateur chaud 3. Dans ces conditions le séparateur 4 condense du C60 concentré. Le recyclage du carbone issu de la cartouche filtrante représente alors une masse de 90 % environ du carbone total introduit dans le réacteur de production 1. Il est bien entendu possible, avec ce mode de fonctionnement, de remplacer l'hélium par un autre gaz rare ou un mélange de gaz rare contenant de l'hélium.

Exemple 5

On procède comme dans l'exemple 1, mais en utilisant comme matière première carbonée du noir de type noir d'acétylène constitué de particules micrographitiques, voire nano-graphitiques.

Les résultats sont à peu de choses près identiques, après une période de fonctionnement continu de l'appareillage. La seule différence dans l'exploitation provient de la présence de traces d'impuretés contenues dans ce type de noir, traces qui se retrouvent dans le circuit gazeux et dans le produit brut.

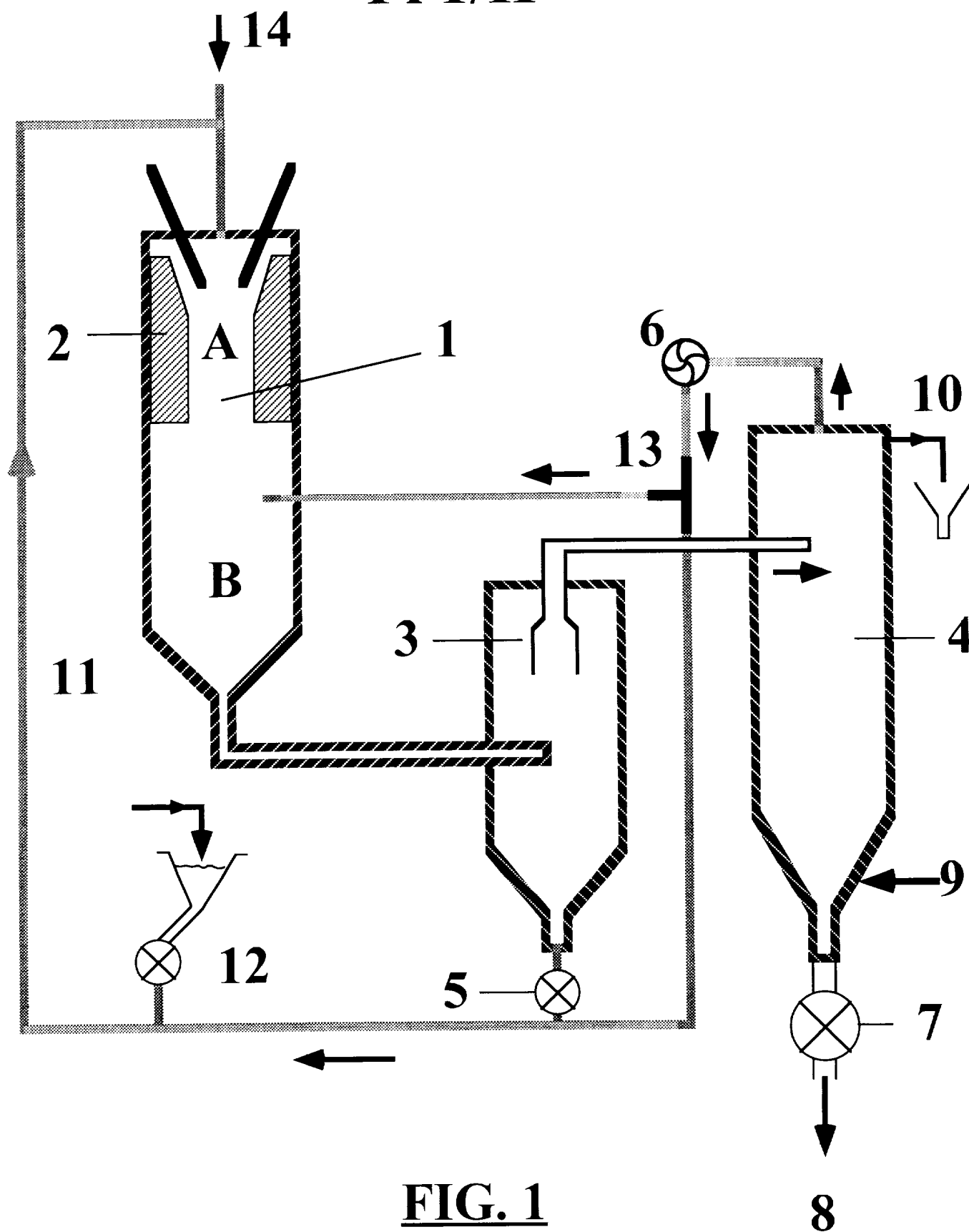
Exemple 6

On procède comme dans l'exemple 5, mais on utilise comme matière première carbonée du noir de carbone de pureté supérieure à 99 % de carbone et exempt d'éléments lourds. Le noir utilisé doit être préalablement dégazé par tous moyens connus de manière à éviter une souillure du circuit de gaz plamagène. On peut ainsi utiliser du noir de carbone ou du carbone pyrolytique finement moulu.

Revendications

1. Procédé continu pour la fabrication de carbone 60 caractérisé en ce que l'on réalise essentiellement dans quatre enceintes successives les opérations suivantes :
 - dans une enceinte réactionnelle garnie d'un revêtement réfractaire et protégée par une enveloppe de refroidissement on opère la vaporisation partielle de carbone en suspension dans un gaz inerte plasmagène, une température moyenne supérieure à 4000 °C obtenue par action d'un plasma triphasé.
 - dans une enceinte contigüe à la première on refroidit par tous moyens connus à une température comprise entre 1000°C et 2000°C, le flux issu de l'enceinte précédente.
 - dans un séparateur chaud dans lequel est admis l'aérosol produit dans les enceintes précédentes on maintient la température à une valeur supérieure à celle de la sublimation du carbone 60 mais inférieure à celle de la vaporisation des fullerènes supérieurs, les formes de carbone non transformées en C60 étant recyclées en tête de l'enceinte réactionnelle.
 - dans un séparateur froid, la température est maintenue à une valeur assez basse pour condenser le carbone 60 vapeur contenu dans le mélange gazeux sortant du séparateur chaud, le gaz porteur étant recyclé comme gaz plasmagène dans la première enceinte.
2. Procédé selon 1. les enceintes réactionnelles étant garnies d'un revêtement intérieur en graphite.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, le gaz porteur plasmagène étant constitué d'hélium.
4. Procédé selon 3. le gaz porteur plasmagène étant constitué d'un gaz rare inerte vis à vis des carbones en proportion quelconque avec de l'hélium.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes la matière première carbonée étant du graphite.
6. Procédé selon 5. la matière première étant un noir de carbone contenant plus de 99 % de carbone.
7. Procédé selon 6. la matière première étant du noir d'acétylène.
8. Procédé selon 6. la matière première étant du noir de carbone dégazé et débarrassé de ses impuretés non carbonées.
9. Procédé selon 6. la matière première étant du carbone pyrolytique finement moulu.
10. Carbone 60 obtenu par l'une quelconque des revendications précédentes.

PI 1/II



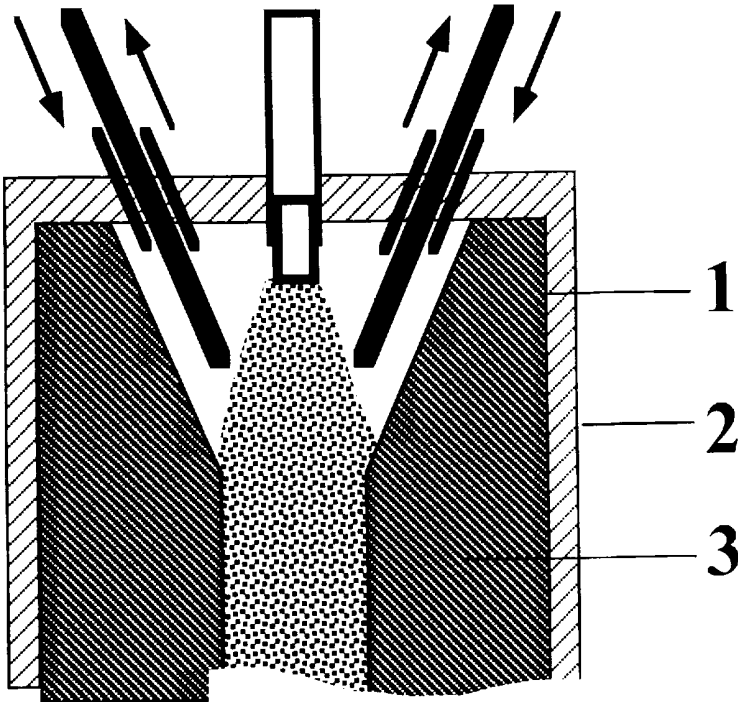


FIG. 2

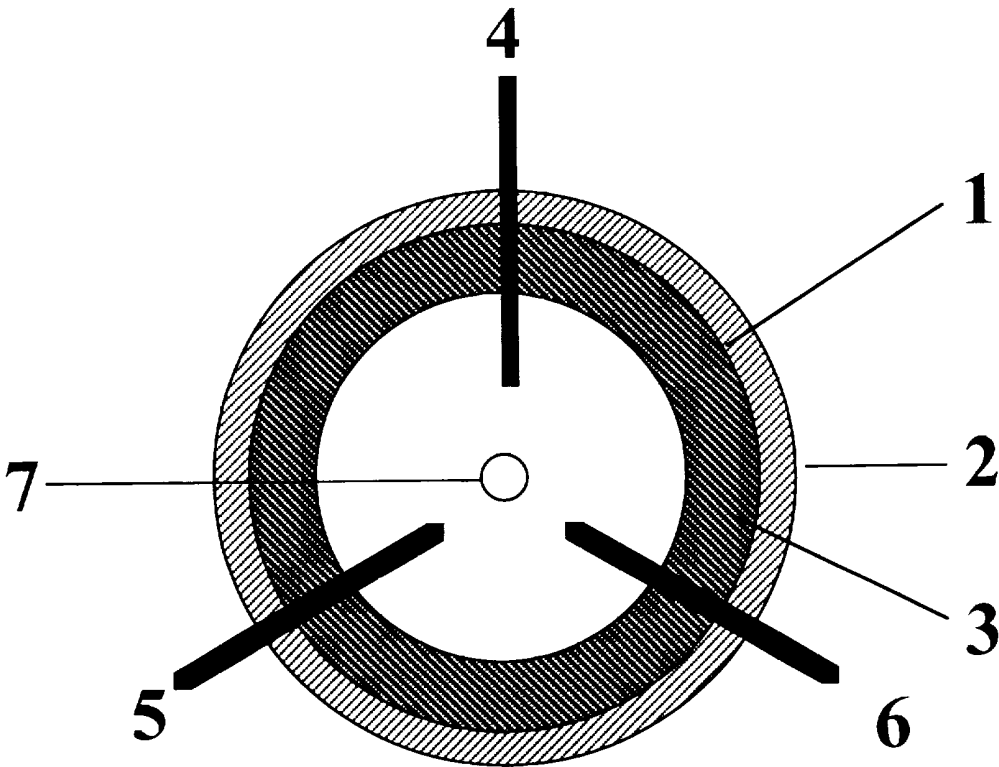


FIG. 3

INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE

PRELIMINAIRE

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 548878
FR 9707011

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	WO 93 23331 A (LANE DAVID R III) * revendications 1-14 * * page 7, ligne 5 - ligne 10 * * page 8, ligne 2 - page 9, ligne 29 * * figures 1,2 * ---	1-6,8,10
A	EP 0 527 035 A (MITSUBISHI CHEM IND) * colonne 2, ligne 12 - colonne 4, ligne 57 * * figure 1 * * revendications 1-3,7 * ---	1-6,8,10
A	DE 43 19 049 A (HOECHST AG) * le document en entier * ---	1
A	DE 42 43 566 A (HOECHST AG) * le document en entier * ---	1
A	COX DONALD M. & AL: "Mass spectrometric, thermal and separation studies of fullerenes" ACS SYMPOSIUM SERIES, FULLERENES, SERIES N°481, 1992, WASHINGTON, US, pages 117-125, XP000391360 * page 120 - page 125 * ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 475 (C-1103), 30 août 1993 & JP 05 116923 A (MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD), 14 mai 1993, * abrégé * ---	1
A D	WO 93 13014 A (STANFORD RES INST INT) & US 5 304 366 A ---	
-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
20 janvier 1998		Rigondaud, B
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		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 548878
FR 9707011

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
D,A	WO 94 17908 A (ARMINES ; LONZA G & T AG (CH); SCHWOB YVAN (FR); FISCHER FRANCIS (C) -----			
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)		
Date d'achèvement de la recherche 20 janvier 1998		Examineur Rigondaud, B		
<table><tr><td>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</td><td>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</td></tr></table>			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
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			

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)