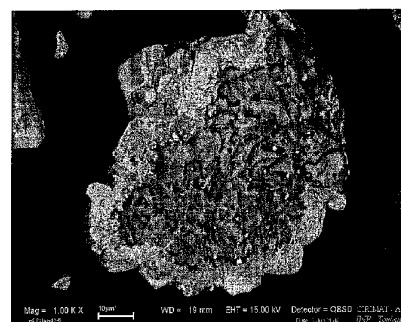


(51) Int Cl⁷: C 01 B 31/02, B 82 B 3/00

A1

74 Mandataire(s) :

⑤7 L'invention concerne un procédé de préparation de nanotubes de carbone ordonné par décomposition d'une source de carbone à l'état gazeux mise en contact d'au moins un catalyseur solide supporté sous forme de grains, dits grains de catalyseur, de support d'alumine poreuse portant un dépôt métallique ferreux non oxydé, de granulométrie moyenne comprise entre 25 µm et 2,5 mm, sur lesquels le dépôt métallique ferreux couvre plus de 75% de la surface de la forme macroscopique du support d'alumine et se présente sous la forme d'au moins un amas formé d'une pluralité de bulbes métalliques agglutinés.



PROCEDE DE FABRICATION SELECTIVE DE NANOTUBES DE CARBONE ORDONNE

L'invention concerne la fabrication de nanotubes de carbone
5 ordonné.

Les nanotubes de carbone ordonné au sens de la présente invention présentent une structure tubulaire de diamètre compris entre 0,4nm et 30 nm et de longueur supérieure à 100 fois leur diamètre, notamment comprise entre 1000 et 100 000 fois leur diamètre. Ils peuvent se présenter soit associés à des
10 particules de catalyseur métallique, soit exempts de ces particules (suite à une purification). Les nanotubes de carbone ont été décrits depuis longtemps (S. Iijima « Helical nanotubes of graphitic carbon » Nature, 354, 56 (1991)), mais ne font pas encore l'objet d'une exploitation à l'échelle industrielle. Ils pourraient néanmoins faire l'objet de nombreuses applications, et notamment être grandement utiles et
15 avantageux dans la fabrication de matériaux composites, d'écrans plats, de pointes pour microscopes à force atomique, le stockage d'hydrogène ou d'autres gaz, à titre de supports catalytiques...

WO-03002456 décrit un procédé de fabrication sélective de nanotubes de carbone ordonné en lit fluidisé en présence d'un catalyseur supporté
20 formé de fer sur alumine comprenant de 1% à 5% en poids de fer atomique fortement dispersé par CVD en lit fluidisé sur des grains d'alumine d'environ 120 µm ou 150 µm. Les particules de fer déposées sont dispersées et présentent une dimension de l'ordre de 3 à 6nm. Ce procédé permet d'obtenir une bonne sélectivité et un bon rendement (supérieur à 90%) par rapport à la source de carbone.

25 On considère en particulier dans le cas des métaux non oxydés utilisés pour catalyser la formation de nanotubes de carbone par décomposition thermique en phase gazeuse d'une source de carbone, qu'il est nécessaire de prévoir une multiplicité de sites catalytiques métalliques discontinus dispersés au maximum sur des grains d'un support, la taille des sites métalliques dispersés correspondant au
30 diamètre des nanotubes à former. De très nombreuses recherches ont été effectuées en ce sens. Une autre solution serait d'utiliser des particules catalytiques isolées de

taille équivalente au diamètre des nanotubes à former. En effet, une particule métallique est entraînée à l'extrémité de chaque nanotube.

Les catalyseurs fortement dispersés et peu chargés en métal permettent d'obtenir une bonne activité catalytique métallique A^* (grammes de nanotubes formés par gramme de métal et par heure) et une activité catalytique A (grammes de nanotubes formés par gramme de composition catalytique et par heure) assez moyenne. Néanmoins, cette bonne activité est obtenue au détriment d'une faible productivité (grammes de nanotubes formés par gramme de composition catalytique). Par exemple le procédé décrit par WO-03002456 permet d'obtenir au mieux une activité A^* de 13,1, une activité A de 0,46 pour une productivité de 0,46.

Or, du point de vue économique et industriel, il est souhaitable non seulement que la réaction soit sélective en nanotubes (par rapport aux autres formes de carbone pouvant être produits : suie, fibres, ...), que l'activité soit élevée pour que la réaction soit rapide, et que sa productivité soit également élevée pour éviter la nécessité des étapes de purification pour séparer le catalyseur des nanotubes, et les frais afférents.

Certains auteurs (« Iron-containing catalysts of methane decomposition : accumulation of filamentous carbon » Lyudmila B. Avdeeva et *al.*, Applied Catalysis A : General 228 (2002) 53-63) ont récemment proposé d'utiliser des catalyseurs à forte teneur en fer ou en fer-cobalt sur alumine réalisés par précipitation ou coprecipitation ou imprégnation. Les meilleurs résultats annoncés avec un catalyseur Fe/Co/Al₂O₃ contenant 50% en poids de fer et 6% en poids permettent d'obtenir après 40 heures une productivité de 52,4 pour une activité A de 1,31, une activité A^* de 2,34 et avec un matériau produit contenant à la fois des nanotubes de carbone et d'autres structures fibreuses (mauvaise sélectivité).

Ainsi, on peut penser qu'une forte proportion de métal sur un catalyseur réalisé par imprégnation ou précipitation permet d'augmenter la productivité, mais au détriment de l'activité et/ou de la sélectivité en nanotubes produits.

Il reste que les mécanismes qui président à la catalyse de la formation de nanotubes de carbone sont encore pour une large part inexpliqués, mal maîtrisés et que les procédés et catalyseurs envisagés sont définis de façon essentiellement empirique.

5 L'invention vise donc à pallier ces inconvénients en proposant un procédé utilisant un catalyseur de performances étonnamment élevées. Plus particulièrement, l'invention vise à proposer un procédé permettant d'obtenir simultanément une productivité élevée -notamment de l'ordre de ou supérieure à 25-, une activité élevée -notamment de l'ordre de ou supérieure à 10- et une
10 sélectivité très élevée -notamment supérieure à 90%, voire proche de 100%- en nanotubes de carbone produits -notamment en nanotubes multiparois-.

L'invention vise plus particulièrement à proposer un procédé de fabrication de nanotubes de carbone ordonné -notamment de nanotubes multiparois- présentant une cinétique et un rendement compatible avec les
15 contraintes d'une exploitation à l'échelle industrielle.

Pour ce faire, l'invention concerne un procédé de fabrication sélective de nanotubes de carbone ordonné par décomposition d'une source de carbone à l'état gazeux mise en contact d'au moins un catalyseur solide supporté sous forme de grains, dits grains de catalyseur, de support d'alumine poreuse
20 portant un dépôt métallique ferreux non oxydé d'au moins un métal de transition dont le fer caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur supporté principalement formé de grains de catalyseur :

- de granulométrie moyenne comprise entre 25 μm et 2,5 mm,
- sur lesquels le dépôt métallique ferreux couvre plus de 75%

25 de la surface de la forme macroscopique (sans prendre en considération la porosité) du support d'alumine et se présente sous la forme d'au moins un amas formé d'une pluralité de bulbes métalliques agglutinés.

Avantageusement et selon l'invention, le dépôt métallique ferreux forme une couche superficielle métallique ferreuse continue homogène
30 formée de bulbes métalliques. Chaque amas -notamment la couche métallique

ferreuse- est formé de bulbes, c'est à dire de renflements arrondis et globuleux agglutinés les uns aux autres.

De façon inexplicée et en complète contradiction avec l'enseignement de l'état de la technique, les inventeurs ont en effet constaté que le catalyseur spécifique que constitue un dépôt métallique ferreux non oxydé réalisé sous forme d'amas, ou d'une couche continue, de bulbes couvrant plus de 75% du support d'alumine, présente des performances très supérieures aux catalyseurs connus, et notamment permet simultanément d'obtenir une activité et une productivité élevées avec une sélectivité en nanotubes de carbone proche de 100%.

Avantageusement et selon l'invention, le dépôt métallique ferreux est adapté pour couvrir le support d'alumine de telle sorte que ses pores soient rendus inaccessibles en surface. Il est à noter que le fait que ces pores (mésopores dans le cas d'une alumine mésoporeuse) soient rendus inaccessibles par le dépôt métallique peut être aisément vérifié par une simple mesure de la variation de la surface spécifique résultant du dépôt métallique ferreux et par le calcul du volume de pores résiduel.

Avantageusement et selon l'invention, chaque grain de catalyseur présente un dépôt métallique ferreux non oxydé formant une couche superficielle continue homogène s'étendant selon au moins une portion d'une surface fermée autour d'un cœur d'alumine poreuse.

Par couche « continue », on désigne le fait qu'il est possible de parcourir continûment toute la surface de cette couche, sans avoir à traverser une portion d'une autre nature (notamment une portion exempte de dépôt métallique ferreux non oxydé). Ainsi, le dépôt métallique ferreux n'est pas dispersé à la surface de chaque grain d'alumine, mais forme au contraire une couche continue d'aire apparente correspondant sensiblement à celle des grains. Cette couche est de surcroît « homogène » en ce sens qu'elle est formée de fer ou d'une pluralité de métaux dont le fer, et présente une composition solide identique dans tout son volume.

L'expression « surface fermée » est utilisée au sens topologique du terme, c'est-à-dire désigne une surface qui délimite et entoure un

espace fini interne qui est le cœur du grain, et qui peut prendre diverses formes (sphère, polyèdre, prisme, tore, cylindre, cône...).

Le dépôt métallique ferreux forme la couche extérieure des grains de catalyseur, immédiatement après sa fabrication et si la composition de catalyseur n'est pas mise en présence d'un milieu oxydant. Si la composition de catalyseur est mise à l'air atmosphérique, une couche d'oxyde peut se former en périphérie. Cette couche d'oxyde peut si nécessaire être supprimée par une étape de réduction, avant utilisation des grains de catalyseur.

Avantageusement et selon l'invention, le dépôt métallique ferreux est issu d'un dépôt réalisé en une seule étape sur le support d'alumine.

Ainsi, la couche métallique ferreuse fait partie d'un dépôt métallique ferreux réalisé en une seule étape sur le support d'alumine solide. Un tel dépôt métallique en une seule étape peut résulter notamment d'un dépôt par évaporation sous vide (PVD), ou d'un dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ou d'un dépôt électrochimique.

Au contraire, il ne peut pas résulter d'un procédé mis en œuvre en plusieurs étapes en phase liquide -notamment par précipitation ou imprégnation-, ou dépôt à l'état fondu et solidification, ou par dépôt d'oxyde(s) métallique(s) suivi d'une étape de réduction. La composition de catalyseur utilisée dans un procédé selon l'invention se distingue en particulier d'une composition obtenue par broyage de pièces de métal pur fabriquées par voie métallurgique.

Un dépôt métallique en une seule étape est formé de microdomaines cristallins du(des) métal(aux). Il est formé de bulbes (renflements arrondis et globuleux) métalliques agglutinés les uns aux autres.

En outre, avantageusement et selon l'invention, les bulbes ont une dimension moyenne comprise entre 10 nm et 1 μ m -notamment entre 30 nm et 100 nm-.

Avantageusement et selon l'invention, le dépôt métallique ferreux couvre de 90% à 100% de la surface de la forme macroscopique (surface enveloppe considérée sans prise en compte de la porosité) des grains qui est elle-même une surface fermée. Cette proportion de couverture de la surface du support

d'alumine par le dépôt métallique ferreux peut être déterminée par une analyse XPS. Le dépôt métallique ferreux s'étend ainsi selon 90% à 100% d'une surface fermée.

Avantageusement et selon l'invention, le dépôt métallique ferreux s'étend sur une épaisseur supérieure à 0,5 μm -notamment de l'ordre de 2 à 20 μm -. En outre, avantageusement et selon l'invention, le dépôt métallique ferreux de chaque grain de catalyseur s'étend superficiellement avec une aire apparente moyenne (en surface extérieure du grain) supérieure à $2 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$. Plus particulièrement, avantageusement et selon l'invention, le dépôt métallique ferreux de chaque grain de catalyseur s'étend superficiellement avec une aire apparente moyenne comprise entre $10^4 \mu\text{m}^2$ et $1,5 \cdot 10^5 \mu\text{m}^2$.

En outre, avantageusement et selon l'invention, le dépôt métallique ferreux non oxydé de chaque grain de catalyseur s'étend superficiellement avec une dimension moyenne globale développée supérieure à 35 μm . La dimension moyenne globale développée est le rayon équivalent du disque circonscrivant le dépôt métallique ferreux après l'avoir virtuellement développé dans un plan. Avantageusement et selon l'invention, le dépôt métallique ferreux non oxydé de chaque grain de catalyseur s'étend superficiellement avec une dimension moyenne globale développée comprise entre 200 μm et 400 μm .

Avantageusement, un procédé selon l'invention est caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur supporté se présentant sous forme de grains dont les formes et la dimension sont adaptées pour permettre la formation d'un lit fluidisé de ces grains de catalyseur, en ce qu'on réalise un lit fluidisé des grains de catalyseur dans un réacteur, et en ce qu'on délivre en continu la source de carbone dans le réacteur au contact des grains de catalyseur dans des conditions propres à assurer la fluidisation du lit de grains de catalyseur, la réaction de décomposition et la formation de nanotubes.

Plus particulièrement, avantageusement et selon l'invention, on utilise un catalyseur supporté présentant une granulométrie moyenne (D_{50}) comprise entre 100 μm et 200 μm . La forme des grains de catalyseur peut être globalement sensiblement sphérique ou non. L'invention s'applique aussi à un

procédé dans lequel on utilise des grains de catalyseur de forme plus ou moins aplatie (flocons, disques...) et/ou allongée (cylindres, bâtonnets, rubans...).

Avantageusement et selon l'invention, chaque grain comprend un cœur d'alumine couvert d'une gangue formée dudit dépôt métallique ferreux. La
5 forme de chaque grain dépend de celle du cœur d'alumine, et des conditions dans lesquelles le dépôt métallique ferreux est formé sur ce cœur.

Avantageusement et selon l'invention, l'alumine présente une aire spécifique supérieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Mais, le catalyseur supporté présente une aire spécifique inférieure à $25 \text{ m}^2/\text{g}$.

10 Il est à noter que l'épaisseur du dépôt métallique ferreux peut s'étendre au moins pour partie dans l'épaisseur du cœur poreux d'alumine et/ou au moins pour partie en surépaisseur par rapport au cœur poreux. Il n'est d'ailleurs pas toujours aisé de déterminer précisément et clairement l'interface entre le cœur d'alumine poreuse imprégnée du dépôt métallique ferreux et la couche métallique
15 ferreuse pure s'étendant hors du cœur d'alumine et leur disposition relative.

En outre, avantageusement et selon l'invention, on utilise un catalyseur supporté comprenant plus de 20% en poids -notamment de l'ordre de 40%- de dépôt métallique ferreux.

Avantageusement et selon l'invention, le dépôt métallique
20 ferreux est exclusivement constitué de fer.

En variante, avantageusement et selon l'invention, le dépôt métallique ferreux est formé de fer et d'au moins un métal choisi parmi le nickel et le cobalt. On sait en effet en particulier qu'il est possible d'utiliser un catalyseur bi-métallique Fe-Ni ou Fe-Co avec des résultats similaires à un catalyseur de fer pur,
25 toutes choses étant égales par ailleurs. De préférence, le dépôt métallique ferreux est principalement constitué de fer.

La composition de catalyseur supporté utilisée dans un procédé selon l'invention est avantageusement formée principalement de tels grains, c'est-à-dire contient plus de 50% de tels grains, de préférence plus de 90% de tels
30 grains.

L'invention s'étend à un procédé dans lequel on utilise une composition de catalyseur supporté exclusivement formée, aux impuretés près, de tels grains, c'est-à-dire dont les grains sont tous conformes à tout ou partie des caractéristiques définies ci-dessus ou ci-après.

5 L'emploi d'un tel catalyseur supporté performant permet en particulier d'augmenter considérablement la quantité de la source de carbone de départ.

Ainsi, dans un procédé selon l'invention, on utilise une quantité de source de carbone telle que le rapport de la masse de la source de
10 carbone de départ -notamment de la masse de carbone introduite dans le réacteur- par heure sur la masse métallique du catalyseur supporté -notamment présente dans le réacteur- est supérieur à 100. Avantageusement et selon l'invention, la source de carbone est l'éthylène. D'autres gaz carbonés peuvent être utilisés.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention
15 apparaissent à la lecture de la description suivante de ses exemples de réalisation qui se réfère aux figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 est un schéma d'un exemple d'installation pour la fabrication d'une composition de catalyseur pouvant être utilisée dans un procédé selon l'invention,

20 - la figure 2 est un schéma d'un exemple d'installation pour la préparation de nanotubes de carbone avec un procédé selon l'invention,

- la figure 3 est un micrographe de la surface d'un grain d'une composition catalytique pouvant être utilisée dans un procédé selon l'invention obtenue à l'exemple 1,

25 - les figures 4 et 5 sont des micrographes de la surface des grains d'une composition catalytique obtenue à l'exemple 2 pouvant être utilisée dans un procédé selon l'invention,

- la figure 6 est un graphe représentant la répartition des diamètres des nanotubes obtenus à l'exemple 4,

30 - les figures 7a et 7b sont des photographies microscopiques à deux échelles différentes représentant des nanotubes obtenus à l'exemple 4.

La figure 1 est un schéma d'une installation permettant la mise en œuvre d'un procédé de fabrication d'une composition catalytique solide divisée utilisée dans un procédé selon l'invention. Cette installation comprend un réacteur, dit réacteur de dépôt 20 pour la synthèse de la composition catalytique par
5 dépôt chimique en phase vapeur (CVD), qui comporte un sublimateur en verre 1 dans lequel est introduit le précurseur organométallique. Ce sublimateur comprend une plaque frittée et peut être porté à la température désirée par un bain chauffé 2.

Le gaz vecteur 3 neutre, par exemple de l'hélium, qui entraîne les vapeurs du précurseur organométallique utilisé est stocké dans une bouteille et
10 admis dans le sublimateur 1 à l'aide d'un régulateur de débit (non représenté).

Le sublimateur 1 est relié à un compartiment en verre 4 inférieur, qui comprend une plaque frittée, dans lequel est introduite de la vapeur d'eau qui sert à activer la décomposition du précurseur organométallique. La présence d'eau permet d'obtenir un dépôt métallique non oxydé (grâce à la réaction
15 de déplacement du gaz à l'eau), exempt d'impureté, et ainsi un catalyseur très actif. Le compartiment 4 présente une double enveloppe thermostatée à une température qui peut être ajustée au moyen d'un régulateur de température (non représenté). La vapeur d'eau est entraînée par et avec un gaz vecteur 5 neutre, par exemple de l'azote, stocké dans une bouteille et admis dans le compartiment 4 à l'aide d'un
20 régulateur de débit (non représenté). Une alimentation en gaz vecteur 6 neutre, par exemple de l'azote, est destinée à ajuster les débits de façon à se trouver dans les conditions de fluidisation. Ce gaz vecteur 6 est stocké dans une bouteille et admis dans le compartiment 4 à l'aide d'un régulateur de débit (non représenté).

La partie haute du compartiment 4 est raccordée de façon
25 étanche à une colonne de fluidisation 7 en verre, par exemple de 5cm de diamètre, qui est dotée à sa base d'un distributeur de gaz. Cette colonne 7 à double enveloppe est thermostatée à une température qui peut être ajustée au moyen d'un régulateur de température 8.

La partie haute de la colonne 7 est reliée à une pompe à vide 9
30 par l'intermédiaire d'un piège, pour retenir les gaz de décomposition libérés.

Le protocole de mise en œuvre des exemples concernant la préparation des catalyseurs selon l'invention par CVD est le suivant.

Une masse M_a de précurseur est introduite dans le sublimateur 1.

5 Une masse M_s de grains de support d'alumine est versée dans la colonne 7 et une quantité d'eau est introduite dans le compartiment 4 à l'aide d'une seringue (par exemple de l'ordre de 20g). Le vide est fait dans l'ensemble formé du compartiment 4 et de la colonne 7. La température du lit est portée à T_1 .

Le sublimateur 1 est porté à la température T_s et la pression
10 est fixée à la valeur P_a dans l'ensemble de l'appareillage par introduction des gaz vecteurs 3, 5 et 6 (débit total Q). Le dépôt commence alors et dure un temps t_c .

En fin de dépôt, la température est ramenée à la température ambiante par lent refroidissement et la pompe à vide 9 est arrêtée. Une fois le système revenu à une température ambiante et pression atmosphérique, la
15 composition granulaire catalytique est sortie de la colonne 7 sous atmosphère de gaz inerte (par exemple de l'azote) : elle est prête à être utilisée pour la fabrication des nanotubes dans un réacteur de croissance 30.

Le réacteur de croissance 30 est composé d'une colonne 10 de fluidisation en quartz (par exemple de 2,6 cm de diamètre) 10 dotée en son milieu
20 d'une plaque distributrice (frittée en quartz) 11 sur laquelle on place la poudre de composition granulaire catalytique. La colonne 10 peut être portée à la température désirée à l'aide d'un four 12 extérieur qui peut coulisser verticalement le long de la colonne de fluidisation 10. Dans le protocole utilisé, ce four 12 a soit une position haute où il ne chauffe pas le lit fluidisé, soit une position basse où il assure le
25 chauffage du lit. Les gaz 13 (gaz neutre tel que l'hélium, source de carbone et hydrogène) sont stockés dans des bouteilles et sont admis dans la colonne de fluidisation à l'aide de régulateurs de débit 14.

En partie, haute, la colonne de fluidisation 10 est raccordée de façon étanche à un piège 15 destiné à collecter d'éventuelles particules fines de
30 composition granulaire catalytique ou d'un mélange de composition granulaire catalytique et de nanotubes.

La hauteur de la colonne 10 est adaptée pour contenir, en fonctionnement, le lit fluidisé des grains du catalyseur. En particulier, elle est au moins égale à 10 à 20 fois la hauteur gazeuse, et doit correspondre à la zone chauffée. Dans les exemples, on choisit une colonne 10 de 70 cm de hauteur totale,
5 chauffée sur 60 cm de hauteur par le four 12.

Le protocole de mise en œuvre des exemples concernant la fabrication de nanotubes selon l'invention est le suivant :

Une masse M_c de catalyseur supporté granulaire est introduite dans la colonne de fluidisation 10 sous atmosphère de gaz inerte.

10 Le four 12 étant en position basse par rapport au lit catalytique, sa température est portée à la valeur désirée T_n pour la synthèse des nanotubes, soit sous atmosphère de gaz inerte, soit sous atmosphère d'un mélange de gaz inerte et d'hydrogène (gaz réactif).

Lorsque cette température est atteinte, la source de carbone,
15 l'hydrogène et un complément de gaz neutre sont introduits dans la colonne 10. Le débit total Q_T assure au lit un régime de bullage à la température T_n , sans renardage.

La croissance des nanotubes commence alors et dure un temps t_n .

20 A la fin de la croissance, le four 12 est placé en position haute par rapport au lit catalytique, les débits de gaz correspondant à la source de carbone et à l'hydrogène sont arrêtés et la température est ramenée à la température ambiante par lent refroidissement.

Les nanotubes de carbone associés aux particules métalliques
25 et accrochés aux grains de support sont extraits du réacteur de croissance 30 et stockés sans précaution particulière.

La quantité de carbone déposée est mesurée par pesée et par analyse thermique gravimétrique.

Les nanotubes ainsi fabriqués sont analysés par microscopie
30 électronique à transmission (MET) et microscopie électronique à balayage (MEB)

pour les mesures de taille et dispersion et par cristallographie aux rayons X et spectroscopie Raman pour évaluer la cristallinité des nanotubes.

EXEMPLES

Exemple 1 :

5 On prépare une composition de catalyseur à 24% massique de Fe/Al₂O₃ par la technique CVD en lit fluidisé décrite ci-dessus. Le gaz vecteur est de l'azote. Le précurseur organométallique est le fer pentacarbonyle, le support est de l'alumine- γ mésoporeuse (volume poreux 0,54 cm³g⁻¹) avec une granulométrie de 150 μ m et une aire spécifique de 160 m²g⁻¹.

10 Les conditions opératoires sont les suivantes :

$$M_s = 50 \text{ g}$$

$$M_a = 15,8 \text{ g}$$

$$T_1 = 220^\circ\text{C}$$

$$P_a = 40 \text{ Torr}$$

15 $T_s = 35^\circ\text{C}$

$$Q = 250 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$t_c = 95 \text{ min}$$

La composition obtenue est formée de grains d'alumine recouverts d'amas de bulbes de fer (la taille moyenne des bulbes est de l'ordre de
20 20 nm), couvrant la surface de l'alumine avec une composition de surface présentant 22% d'aluminium tel que mesuré par analyse XPS (figure 3).

Exemple 2 :

Cet exemple vise la préparation d'une composition de catalyseur supporté à 40% massique de fer sur alumine (Al₂O₃) comme indiqué à
25 l'exemple 1, mais avec les conditions opératoires suivantes :

$$M_s = 25 \text{ g}$$

$$M_a = 58,5 \text{ g}$$

$$T_1 = 220^\circ\text{C}$$

$$P_a = 40 \text{ Torr}$$

30 $T_s = 35^\circ\text{C}$

$$Q = 250 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$t_c = 200 \text{ min}$

La composition obtenue est formée de grains d'alumine complètement recouverts d'une gangue de fer constituée d'amas de bulbes de fer de 30 nm à 300 nm (figures 4 et 5). L'aire spécifique du matériau final est de $8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et
 5 les analyses XPS montrent que l'aluminium n'est plus présent en surface.

Exemple 3 :

On fabrique des nanotubes de carbone multiparois à partir du catalyseur de l'exemple 1 à 24% de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans une installation selon la figure 2, à partir d'éthylène gazeux à titre de source de carbone.

10 Les conditions opératoires sont les suivantes :

$M_c = 0,100 \text{ g}$

$T_n = 650^\circ\text{C}$

$Q(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$

$Q(\text{C}_2\text{H}_4) = 200 \text{ cm}^3/\text{min}$

15 $Z = 500$ (rapport de la masse de carbone introduite par heure sur la masse de fer présente dans le réacteur)

Pour $t_n = 120 \text{ min}$, on obtient :

$A = 13,4$ (activité exprimée en grammes de nanotubes produits par gramme de composition catalytique et par heure)

20 $P = 26,8$ (productivité exprimée en grammes de nanotubes produits par gramme de composition catalytique).

La sélectivité est proche de 100% en nanotubes multiparois.

Exemple 4 :

On fabrique des nanotubes de carbone multiparois à partir du
 25 catalyseur de l'exemple 2 à 40% de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans une installation selon la figure 2, à partir d'éthylène gazeux à titre de source de carbone.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

$M_c = 0,100 \text{ g}$

$T_n = 650^\circ\text{C}$

30 $Q(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$

$Q(\text{C}_2\text{H}_4) = 200 \text{ cm}^3/\text{min}$

$$Z = 300$$

Pour $t_n = 120$ min, on obtient $A = 15,6$ et $P = 30,3$

Pour $t_n = 240$ min, on obtient $A = 9,9$ et $P = 39,6$

5 Dans tous les cas, la sélectivité est proche de 100% en nanotubes multiparois.

On obtient ainsi à la fois une activité catalytique A (exprimée en grammes de nanotubes produits par gramme de composition catalytique et par heure) élevée -de l'ordre de ou supérieure à 10- et simultanément une productivité P (exprimée en grammes de nanotubes produits par gramme de composition catalytique) également élevée -de l'ordre de ou supérieure à 25-, et ce avec une
10 sélectivité proche de 100% en nanotubes.

Le résultat est extrêmement surprenant dans la mesure où avec tous les catalyseurs connus, on obtient soit une bonne activité A^* au détriment d'une faible productivité (cas de catalyseurs ayant une faible proportion de métal sur le support), soit au contraire une forte productivité au détriment d'une faible
15 activité (cas de catalyseurs ayant une forte proportion de métal). Or, ces paramètres sont tous importants dans le cadre d'une production industrielle. La productivité associée à la sélectivité permet d'éviter les étapes de purification ultérieures. Une bonne activité permet de minimiser la durée de réaction.

20 La figure 6 montre aussi que le diamètre des nanotubes obtenus à l'exemple 4 est en majorité de l'ordre de 10 nm à 25 nm, alors que les grains de la composition avaient un diamètre de l'ordre de 150 μm et les bulbes de fer des tailles de 30 à 300 nm. Là encore, ce résultat est surprenant, inexplicable et va à l'encontre de tous les enseignements antérieurs.

25 Les figures 7a et 7b montrent la forte sélectivité en nanotubes produits à l'exemple 4, qui sont ainsi directement utilisables, notamment compte tenu de la faible proportion de support poreux résiduelle dans les nanotubes qu'il était nécessaire d'éliminer dans les procédés antérieurs connus.

Exemple comparatif 5 :

On fabrique des nanotubes de carbone multiparois à partir d'un catalyseur à 5% de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenu comme indiqué à l'exemple 1 avec les conditions opératoires :

$$M_s = 100 \text{ g}$$

5 $M_a = 18,45 \text{ g}$

$$t_c = 21 \text{ min}$$

Les nanotubes de carbone sont préparés dans une installation selon la figure 2, à partir d'éthylène gazeux à titre de source de carbone.

10 Les conditions opératoires de la fabrication des nanotubes sont les suivantes :

$$M_c = 0,100 \text{ g}$$

$$T_n = 650^\circ\text{C}$$

$$Q(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$Q(\text{C}_2\text{H}_4) = 200 \text{ cm}^3/\text{min}$$

15 $Z = 2400$

Pour $t_n = 30 \text{ min}$, on obtient $A = 1,6$ et $P = 0,8$.

Comme on peut le remarquer en utilisant un catalyseur moins chargé ne couvrant pas 75% de la surface des grains, tout en gardant une sélectivité proche à 100% en nanotubes, il est impossible d'obtenir des valeurs élevées de A et
20 de P.

L'invention peut faire l'objet de nombreuses variantes de réalisation et autres applications par rapport aux exemples mentionnés ci-dessus.

REVENDICATIONS

1/ - Procédé de fabrication sélective de nanotubes de carbone ordonné par décomposition d'une source de carbone à l'état gazeux mise en contact d'au moins un catalyseur solide supporté sous forme de grains, dits grains de catalyseur, de support d'alumine poreuse portant un dépôt métallique ferreux non oxydé d'au moins un métal de transition dont le fer caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur supporté principalement formé de grains de catalyseur :

- de granulométrie moyenne comprise entre 25 μm et 2,5 mm,
- sur lesquels le dépôt métallique ferreux couvre plus de 75% de la surface de la forme macroscopique du support d'alumine et se présente sous la forme d'au moins un amas formé d'une pluralité de bulbes métalliques agglutinés.

2/ - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le dépôt métallique ferreux forme une couche superficielle métallique ferreuse continue homogène formée de bulbes métalliques.

3/ - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le dépôt métallique ferreux est adapté pour couvrir le support d'alumine de telle sorte que ses pores soient rendus inaccessibles en surface.

4/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le dépôt métallique ferreux est issu d'un dépôt réalisé en une seule étape sur le support d'alumine.

5/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que les bulbes ont une dimension moyenne comprise entre 10 nm et 1 μm -notamment entre 30 nm et 100 nm-.

6/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le dépôt métallique ferreux non oxydé de chaque grain de catalyseur s'étend superficiellement avec une dimension moyenne globale développée supérieure à 35 μm .

7/ - Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le dépôt métallique ferreux non oxydé de chaque grain de catalyseur s'étend

superficiellement avec une dimension moyenne globale développée comprise entre 200 μm et 400 μm .

8/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le dépôt métallique ferreux de chaque grain de catalyseur s'étend superficiellement avec une aire apparente moyenne supérieure à $2 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$ de chaque grain de catalyseur.

9/ - Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le dépôt métallique ferreux de chaque grain de catalyseur s'étend superficiellement avec une aire apparente moyenne comprise entre $10^4 \mu\text{m}^2$ et $1,5 \cdot 10^5 \mu\text{m}^2$.

10/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur supporté se présentant sous forme de grains dont les formes et la dimension sont adaptées pour permettre la formation d'un lit fluidisé de ces grains de catalyseur, en ce qu'on réalise un lit fluidisé des grains de catalyseur dans un réacteur, et en ce qu'on délivre en continu la source de carbone dans le réacteur au contact des grains de catalyseur dans des conditions propres à assurer la fluidisation du lit de grains de catalyseur, la réaction de décomposition et la formation de nanotubes.

11/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur supporté présentant une granulométrie moyenne comprise entre 100 μm et 200 μm .

12/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que le dépôt métallique ferreux couvre de 90% à 100% de la surface des grains.

13/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que le dépôt métallique ferreux s'étend sur une épaisseur supérieure à 0,5 μm -notamment de l'ordre de 2 à 20 μm -.

14/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que le cœur d'alumine présente une aire spécifique supérieure à 100 m^2/g , et en ce que le catalyseur supporté présente une aire spécifique inférieure à 25 m^2/g .

15/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur supporté comprenant plus de 20% en poids de dépôt métallique ferreux non oxydé.

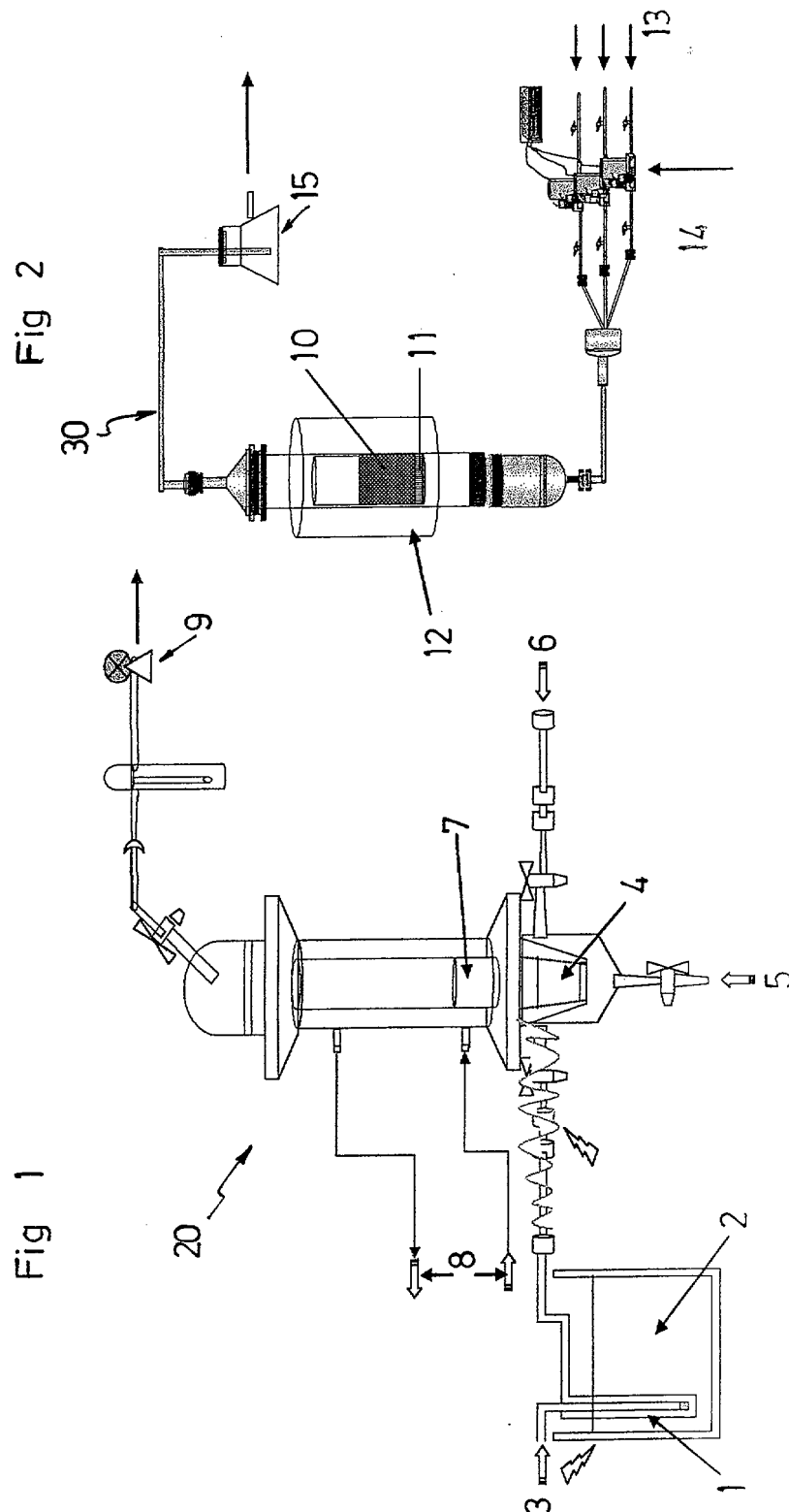
16/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé en ce que le dépôt métallique ferreux est principalement constitué de fer.

17/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé en ce que le dépôt métallique ferreux est exclusivement constitué de fer.

18/ - Procédé selon l'un des revendications 1 à 16 caractérisé en ce que le dépôt métallique ferreux est formé de fer et d'au moins un métal choisi parmi le nickel et le cobalt.

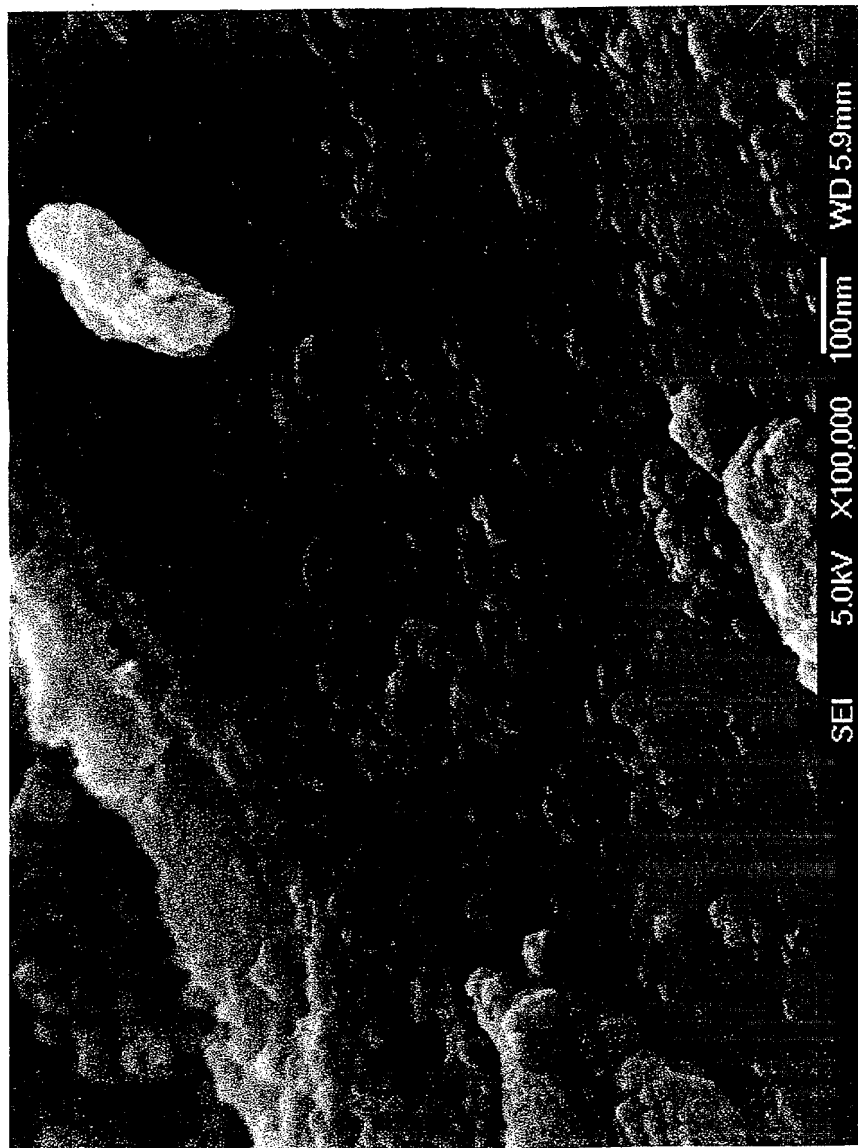
19/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé en ce qu'on utilise une quantité de source de carbone telle que le rapport de la masse de carbone de la source de carbone de départ et par heure, sur la masse métallique du catalyseur supporté est supérieur à 100.

20/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé en ce que la source de carbone est l'éthylène.



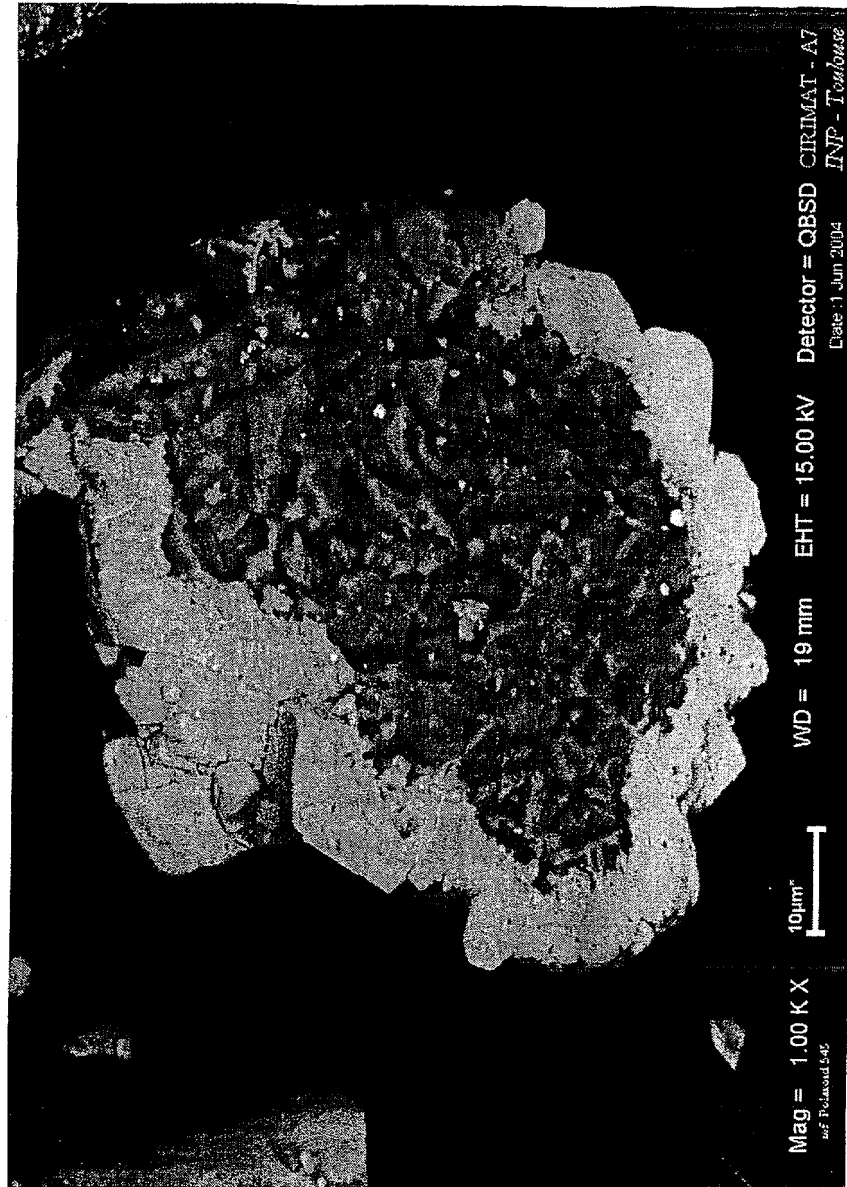
2/6

Fig 3



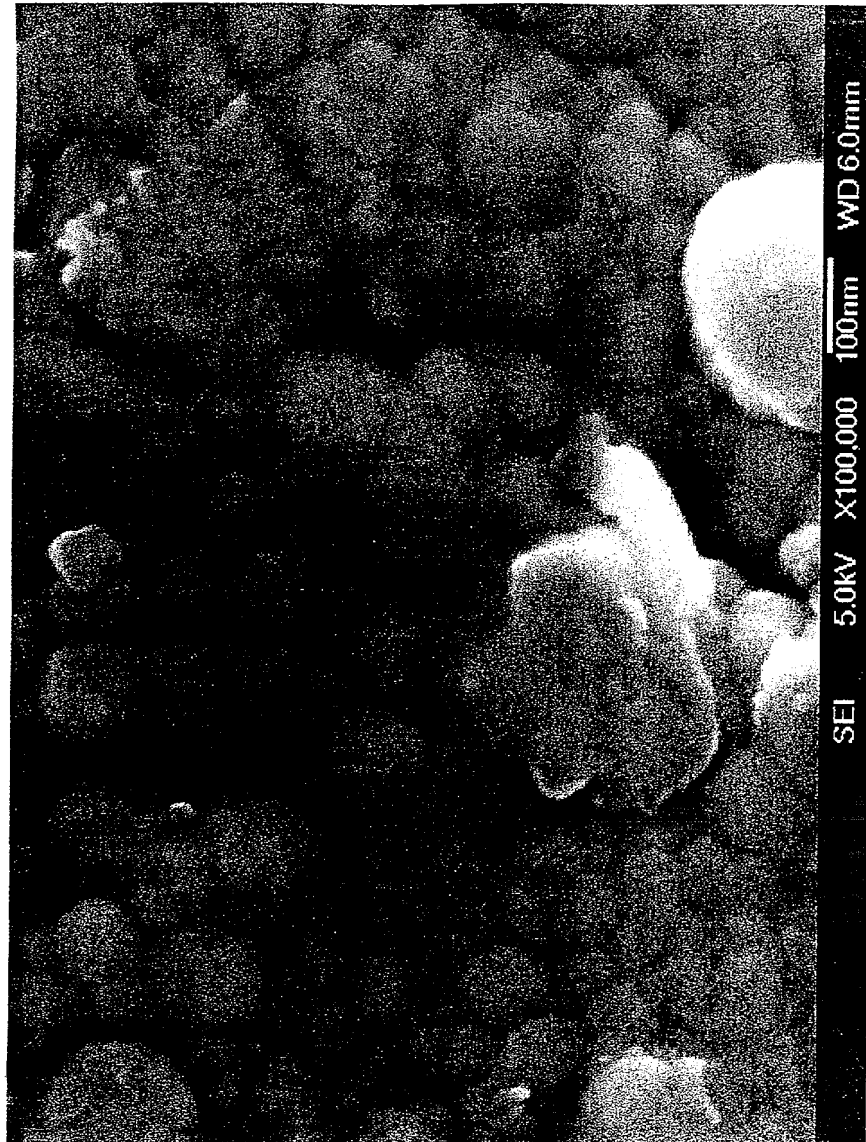
3/6

Fig 4



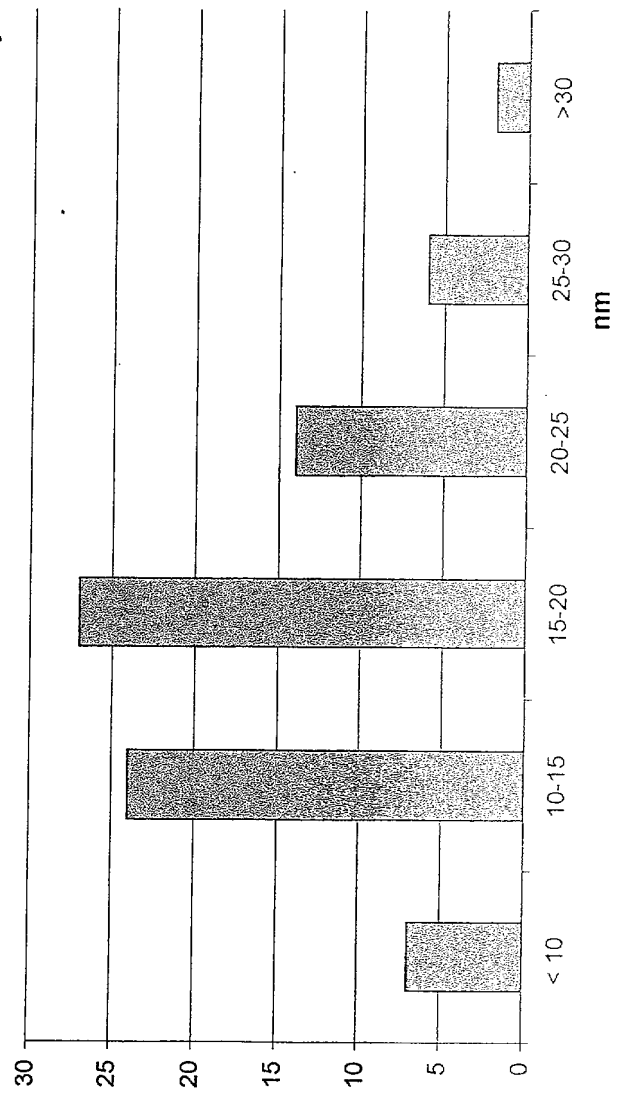
4/6

Fig 5



5/6

Fig 6



6/6

Fig 7a

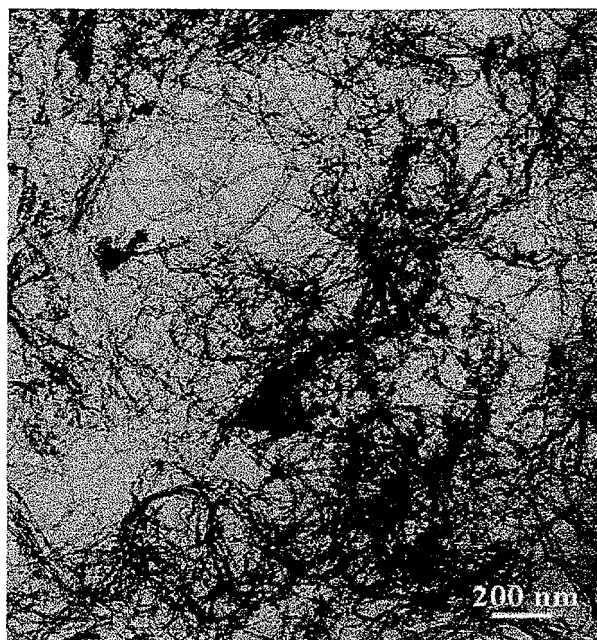
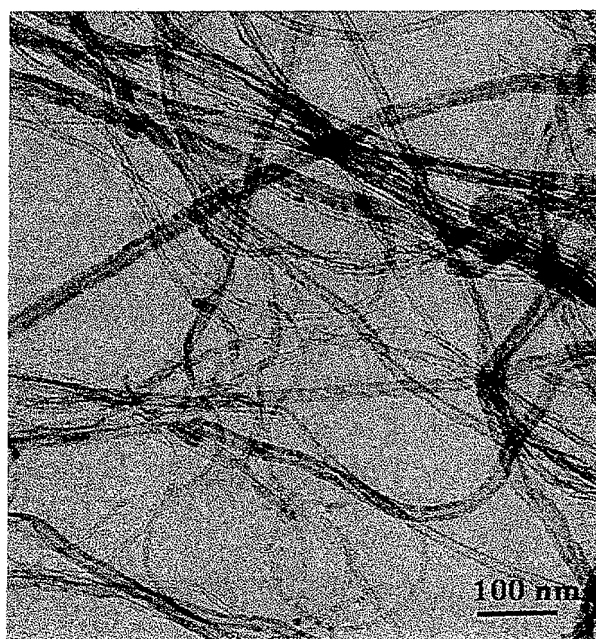


Fig 7b





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 652400
FR 0406804

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	WO 03/002456 A (INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE; SERP, PHILIPPE, GILLES; F) 9 janvier 2003 (2003-01-09) * revendications 1-31 * * page 7, ligne 1 - page 9, ligne 24 * -----	1,10,11, 15-17,20	B82B3/00 C01B31/02
A	QIAN W ET AL: "The evaluation of the gross defects of carbon nanotubes in a continuous CVD process" CARBON, vol. 41, no. 13, 2003, pages 2613-2617, XP004458791 ISSN: 0008-6223 -----		
A	FAZLE KIBRIA A K M ET AL: "Synthesis of narrow-diameter carbon nanotubes from acetylene decomposition over an iron-nickel catalyst supported on alumina" CARBON, vol. 40, no. 8, juillet 2002 (2002-07), pages 1241-1247, XP004357621 ISSN: 0008-6223 -----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C01B
A	WO 03/057955 A (THE PENN STATE RESEARCH FOUNDATION) 17 juillet 2003 (2003-07-17) -----		
A	DE LOS ARCOS TERESA ET AL: "The influence of catalyst chemical state and morphology on carbon nanotube growth" J PHYS CHEM B; JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B JUN 10 2004, vol. 108, no. 23, 10 juin 2004 (2004-06-10), pages 7728-7734, XP002325297 ----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 avril 2005		Rigondaud, B	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 652400
FR 0406804

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	QIAN WEIZHONG ET AL: "Production of carbon nanotubes in a packed bed and a fluidized bed" AICHE J.; AICHE JOURNAL MAR 1 2003, vol. 49, no. 3, 1 mars 2003 (2003-03-01), pages 619-625, XP008045925 -----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 avril 2005		Rigondaud, B	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique 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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0406804 FA 652400**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **20-04-2005**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03002456	A	09-01-2003	FR	2826646 A1	03-01-2003
			AT	284839 T	15-01-2005
			CA	2455086 A1	09-01-2003
			CN	1549792 A	24-11-2004
			DE	60202290 D1	20-01-2005
			EP	1399384 A2	24-03-2004
			FR	2826596 A1	03-01-2003
			WO	03002456 A2	09-01-2003
			JP	2004532180 T	21-10-2004
			MX	PA03011876 A	26-03-2004
			US	2004234445 A1	25-11-2004

WO 03057955	A	17-07-2003	AU	2002357360 A1	24-07-2003
			WO	03057955 A1	17-07-2003
			US	2004091416 A1	13-05-2004
