

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

SYNTHÈSE DE NOIR DE CARBONE
À PARTIR DE PROPANE,
UTILISANT UN PLASMA THERMIQUE

Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées
spécialité : génie chimique

Martin Lavoie

Sherbrooke (Québec) CANADA

Septembre 1997

À ma famille, mes ami(e)s et à Kathleen,

*La vie est un chemin parsemé de roches
et de cailloux, il suffit de les voir avec
son coeur pour faire ressortir la beauté*

M.L.

SOMMAIRE

Ce projet de maîtrise consiste principalement en une étude expérimentale de la production de noir de carbone à haute valeur à partir des fractions lourdes du gaz naturel et à l'aide d'un plasma généré par induction électromagnétique. Cette étude comprend les aspects thermodynamiques de la décomposition des hydrocarbures comme le propane et le n-butane, la filtration en continu du noir de carbone et sa caractérisation. L'étude expérimentale est réalisée en deux phases distinctes: une phase exploratoire et une phase de mise à l'échelle.

À l'issue de la phase exploratoire, un paramètre se démarque des autres, le mode d'injection du gaz de procédé. En effet, la morphologie du noir de carbone est complètement différente selon le type d'injection choisi. Une injection radiale donne un noir de carbone en forme de plaquettes ayant une surface spécifique élevée alors qu'une injection axiale donne un noir de carbone en forme de sphères ayant une surface spécifique plus faible. Le design du système pour la phase de mise à l'échelle a tenu compte majoritairement du paramètre qu'est l'injection. De plus, la deuxième phase a permis une instrumentation adéquate, une augmentation de la puissance et du débit du gaz de procédé et une fréquence différente (3 MHz à 400 kHz).

Les résultats de la deuxième phase se sont avérés différents du point de vue morphologique. Plusieurs types d'injection ont été testés et le noir de carbone obtenu contenait très peu de plaquettes. L'injection joue un rôle important pour le taux de décomposition et du noir de carbone produit. Un débit de noir de carbone allant jusqu'à 21 grammes par minute a été obtenu pour une injection radiale. En fait, les injections radiales testées étaient conçues pour perturber l'écoulement laminaire du plasma et ainsi obtenir de meilleurs échanges que l'injection axiale. Par contre, à faible débit, l'injection axiale est favorisée. Certains aspects demeurent encore à étudier et à approfondir. D'abord, l'effet de la fréquence sur la nucléation du noir de carbone consiste en un aspect incontournable lors de la mise à l'échelle du procédé. Il faut également chercher à optimiser le réacteur pour conserver une zone réactionnelle très chaude car l'acétylène est produit par rapport à la formation du noir de carbone. Enfin, la stabilité du plasma thermique doit être maîtrisée pour permettre tous les types d'injection possibles.

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier le Professeur Gervais Soucy pour tous les efforts, tout le support et tout le temps qu'il m'a consacré. Je remercie également mon collègue Emmanuel Bergeron sans qui, ce projet n'aurait jamais été aussi intéressant et enrichissant. Merci à l'Université de Sherbrooke, le CTGN, le département de Génie Chimique et surtout le CRTP. Merci à tous les membres du département de Génie Chimique et du CRTP pour leur soutien tant technique que moral. Merci également à PALL Corporation et à Monsieur Torr Lindstrom pour leur contribution et leur support technique au niveau de la filtration.

Je remercie spécialement Monsieur Pierre Magny pour son support et sa bonne humeur dans les moments de caractérisation intense. Merci tout particulièrement à Monsieur Serge Gagnon pour son soutien technique essentiel à la réussite de ce projet. Merci aussi à Marc Couture, Alain Lévesque et Denis Turcotte.

Je remercie aussi le Professeur Maher I. Boulos et le Professeur Pierre Proulx pour leur appui tout au long du projet. Enfin, merci à ma famille, à mes amis et amies, à Mélanie et à Kathleen, sans leur patience et leur présence, je n'aurais jamais pu traverser toutes les épreuves survenues au cours de ce projet.

Merci à tous les étudiants gradués que j'ai côtoyé durant ces deux années de ma vie, et particulièrement aux célèbres joueurs de cartes.

Prenez soin de vous, et bonne lecture.

Martin Lavoie

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	viii
CHAPITRE 1	
1.INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2	
2.REVUE DE LITTÉRATURE	3
2.1 Contexte économique	3
2.1.1 Noir de carbone	3
2.1.2 Hydrogène	8
2.1.3 Gaz naturel	9
2.1.4 Électricité	9
2.2 Procédés de production de noir de carbone	10
2.2.1 Procédés classiques	10
2.2.2 Procédés par plasma thermique	13
2.3 Filtration du noir de carbone	14
2.3.1 Aspects théoriques	15
2.3.2 Technologies existantes	16
CHAPITRE 3	
3. CARACTÉRISATION DU NOIR DE CARBONE	19
3.1 Introduction	19
3.2 Morphologie et structure	20

3.2.1 Géométrie fractale	22
3.3 Caractéristiques et propriétés du noir de carbone	24
3.3.1 Dimension des particules	25
3.3.2 Surface spécifique	25
3.3.3 Dimension et forme des agrégats	26
3.3.4 Autres caractéristiques	28
3.4 Techniques et méthodes de caractérisation	29
3.4.1 Microscopie électronique	29
3.4.2 Techniques pour la surface spécifique	30
3.4.3 Autres techniques de caractérisation	31
3.4.4 Techniques de caractérisation envisagées	32
 CHAPITRE 4	
4. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE	34
4.1 Introduction	34
4.2 Minimisation de l'énergie libre de Gibbs	34
4.3 Sources des données thermodynamiques	37
4.4 Analyse des systèmes réactionnels	40
4.4.1 Système Ar-H ₂ -C ₃ H ₈	41
4.4.2 Système Ar-H ₂ -C ₃ H ₈ -Air	43
4.4.3 Système Ar-H ₂ -C ₃ H ₈ -Eau	45
4.4.4 Système Ar-H ₂ -C ₃ H ₈ (avec carbone solide)	45
4.5 Aspects cinétiques	48
4.6 Discussion	50
 CHAPITRE 5	
5. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE	52
5.1 Introduction	52
5.2 Phase I : essais préliminaires	53

5.2.1 Méthodologie expérimentale	53
5.2.2 Montage et procédure expérimentales	54
5.2.3 Principaux résultats	56
5.2.4 Discussion	62
5.3 Phase II : essais quantitatifs	64
5.3.1 Méthodologie expérimentale	64
5.3.2 Montage et procédure expérimentales	66
5.4 Analyse des résultats de la phase II	70
5.4.1 Analyse énergétique	70
5.4.2 Analyse massique	74
5.4.3 Caractérisation du noir de carbone	79
5.5 Comportement de la filtration en continu	88
5.6 Améliorations et travaux futurs	92
 CHAPITRE 6	
6. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	95
BIBLIOGRAPHIE	98
Annexe A : Données et graphiques thermodynamiques	101
Annexe B : Instrumentation et propriétés du graphite	117
Annexe C : Designs d'injection	120
Annexe D : Filtre de PALL Corporation	123
Annexe E : Procédures de caractérisation ICP et BET	125

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Représentation du procédé fournaise	11
Figure 2.2 : Filtre à jet de gaz pulsé (<i>bag filter</i>)	17
Figure 3.1 : Modèles atomiques du graphite (a) et du noir de carbone (b)	21
Figure 3.2 : Cercles apolloniens	23
Figure 3.3 : Représentation de la philosophie Accorsi	27
Figure 3.4 : Représentation de la philosophie Donnet	27
Figure 4.1 : Énergie libre de Gibbs en fonction de la température pour l'acétylène selon différents auteurs	39
Figure 4.2 : Équilibre thermodynamique avec une composition de C-2.97H-2Ar en absence de carbone solide, à pression atmosphérique	42
Figure 4.3 : Équilibre thermodynamique avec une composition de C-2.97H-2Ar-0.007O-0.023N en absence de carbone solide, à pression atmosphérique	44
Figure 4.4 : Équilibre thermodynamique avec une composition de C-3H-2Ar-0.017O en absence de carbone solide, à pression atmosphérique	46
Figure 4.5 : Équilibre thermodynamique avec une composition de C-2.97H-2Ar en présence de carbone solide, à pression atmosphérique	47
Figure 4.6 : Schéma réactionnel de la décomposition du propane selon Mogel et Eremin [30]	48
Figure 5.1 : Montage expérimental du procédé de production de noir de carbone par plasma inductif (CRTP-HF50)	55
Figure 5.2 : Micrographie au microscope électronique à transmission du noir de carbone produit radialement (essai #6, 1mm = 9.5 nm)	61
Figure 5.3 : Micrographie au microscope électronique à transmission du noir de carbone produit axialement (essai #21, 1mm = 28.7 nm)	61
Figure 5.4 : Montage expérimental de la phase II	67
Figure 5.5 : Répartition globale moyenne de l'énergie dans le procédé	71

Figure 5.6 : Répartition de l'énergie dissipée dans l'eau de refroidissement	72
Figure 5.7 : Répartition de l'énergie dissipée dans l'eau pour le réacteur	72
Figure 5.8 : Micrographie d'un noir de carbone produit radialement (MET-1mm = 15.4 nm)	84
Figure 5.9 : Micrographie d'un noir de carbone produit axialement (MET-1mm = 14.8 nm)	84
Figure 5.10 : Micrographie d'un noir de carbone produit par injection mixte (MET-1mm = 15.4 nm)	85
Figure 5.11 : Micrographie d'un agrégat de noir de carbone produit axialement (MET- 1 mm = 7.4 nm)	85
Figure 5.12 : Micrographie d'un noir de carbone avec injection radiale et un débit de propane de 10 L/min (STP) (MET-1 mm = 16.7 nm)	86
Figure 5.13 : Micrographie d'un noir de carbone avec injection radiale et un débit de propane de 27.2 L/min (STP) (MET-1 mm = 16.7 nm)	86
Figure 5.14 : Micrographie d'un noir de carbone avec injection axiale et un débit de propane de 20 L/min (STP) (MET-1mm = 16.7 nm)	87
Figure 5.15 : Micrographie d'un noir de carbone avec injection axiale et un débit de propane de 30 L/min (STP) (MET-1 mm = 15.4 nm)	87
Figure 5.16 : Schéma d'un cycle de jets pulsés typique lors des essais finaux	88
Figure 5.17 : Perte de charge minimale lors du préchauffage par ordre chronologique des essais	89
Figure 5.18 : Profil type de pression du système et de perte de charge au filtre durant un essai	91
Figure 5.19 : Profil type de pression du système et de la perte de charge du filtre lors d'une saturation du filtre	92

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Distribution de la production mondiale de noir de carbone	4
Tableau 2.2: Répartition de la production mondiale de noir de carbone par pays	4
Tableau 2.3: Producteurs importants de noir de carbone	6
Tableau 2.4: Répartition du noir de carbone selon les domaines d'application	7
Tableau 3.1: Quelques propriétés selon la philosophie Accorsi	28
Tableau 3.2: Techniques de caractérisation du noir de carbone	32
Tableau 3.3: Faisabilité des techniques de caractérisation	33
Tableau 5.1: Répartition de l'énergie pour les cas de base	57
Tableau 5.2: Résumé des résultats importants	59
Tableau 5.3: Conditions expérimentales des essais finaux	66
Tableau 5.4: Puissances moyennes des essais finaux	71
Tableau 5.5: Effet du débit de propane sur la répartition de l'énergie	73
Tableau 5.6: Effet de l'injection sur la répartition de l'énergie	74
Tableau 5.7: Effet du débit de propane sur le bilan massique	75
Tableau 5.8: Effet de l'injection sur le bilan massique	77
Tableau 5.9: Effet du débit de propane sur l'effluent gazeux	78
Tableau 5.10: Effet de l'injection sur l'effluent gazeux	79
Tableau 5.11: Surfaces spécifiques des essais finaux	81
Tableau 5.12: Analyse ICP des essais finaux	82
Tableau 5.13: Données sur les cycles de jets pulsés du filtre	90

CHAPITRE 1

1. INTRODUCTION

Aujourd'hui, la production de noir de carbone se fait essentiellement par combustion incomplète d'hydrocarbures. Cette combustion engendre beaucoup d'espèces polluantes comme le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone et les NO_x . Avec le resserrement des lois environnementales, il devient plus coûteux de construire de nouvelles usines respectant ces normes que de chercher de nouvelles avenues pour la production de noir de carbone. L'utilisation des plasmas thermiques s'avère être l'une de ces avenues. Plusieurs compagnies ont déjà breveté des technologies permettant la production de noir de carbone par plasma thermique. Par exemple, Kvaerner utilise le plasma DC pour produire du noir de carbone à haute valeur, le CNRS-IMP utilise un arc triphasé avec un courant AC et Électricité de France a breveté un système à faible puissance de production de noir d'acétylène par plasma inductif. Le plus avancé pour un système de production de noir de carbone par plasma thermique est sans doute le système de Kvaerner.

Donc, le projet se propose de réaliser un procédé de production de noir de carbone à partir d'hydrocarbures légers représentant les fractions du gaz naturel et à l'aide d'un plasma thermique généré par induction électromagnétique. Au Québec, l'électricité et le gaz naturel sont des ressources disponibles et peu dispendieuses pour une future usine de production de noir de carbone à partir de gaz naturel et utilisant la technologie des plasmas thermiques.

Ce projet comprend plusieurs étapes parmi lesquelles se retrouvent la revue de littérature, la caractérisation du noir de carbone et de l'effluent gazeux, les études cinétique et thermodynamique ainsi que l'étude expérimentale. Ce projet se trouve à être une recherche concertée de deux maîtrises complémentaires par Emmanuel Bergeron et par Martin Lavoie. Certains aspects du projet comme l'étude cinétique sont traités de manière élaborée dans la recherche faite par Emmanuel Bergeron.

L'étude expérimentale fut réalisée en deux phases : la phase préliminaire et la phase finale. Étant donné l'ampleur du projet, deux travaux de maîtrise ont été réalisés parallèlement. Le présent travail étudie la caractérisation du noir de carbone et la fraction plus lourde du gaz naturel, soit le n-butane pour la phase I et le propane pour la phase II. Par conséquent, les objectifs de ce travail sont, en premier lieu de réaliser une étude expérimentale en deux parties utilisant le n-butane et le propane pour produire le noir de carbone par plasma inductif, en second lieu, d'effectuer la caractérisation du noir de carbone et finalement d'étudier le comportement de la filtration en continu utilisée durant la phase II du projet.

Pour ce faire, une revue littéraire est effectuée dans le but de bien cerner tous les aspects entourant le projet. Par la suite, une étude théorique de la caractérisation du noir de carbone est faite, suivie de l'étude thermodynamique de la décomposition du propane. Ensuite, le coeur du projet, l'étude expérimentale est réalisée et les résultats obtenus sont analysés en détail. Finalement, les recommandations ainsi que les grandes lignes de l'analyse des résultats sont amenées.

CHAPITRE 2

2. REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Contexte économique

2.1.1 Noir de carbone

Le noir de carbone est le nom donné à un groupe de produits industriels composé de carbone élémentaire sous forme de particules quasi-sphériques agglomérées. Il est l'un des plus vieux produits chimiques manufacturés. En effet, il était utilisé par les chinois et les indiens comme pigment pour l'encre noir.

La production mondiale actuelle de noir de carbone se chiffre aux alentours de 6 millions de tonnes par année [1][2] tout comme la demande qui fluctue autour de 6 millions de tonnes par année [1][2]. Cette quantité est produite par plus de 140 usines réparties à travers 35 pays. Étant donné que le noir de carbone est utilisé principalement par la fabrication des pneus, la plupart des usines sont situés dans les pays qui possèdent ce type d'industrie. Le tableau 2.1 illustre la distribution de la production mondiale de noir de carbone par continent. Le tableau 2.2 montre les dix pays les plus importants en production de noir de carbone avec une capacité de production supérieure à 200 ktonnes par année et qui possèdent 77% de la capacité mondiale[2].

Trois grandes compagnies possèdent 44% de la production mondiale soit Cabot, Degussa et Columbia (voir tableau 2.3). Ces trois géants du noir de carbone ne produisent pas uniquement pour l'industrie du caoutchouc mais également pour les applications spécialisées. En 1995, la production américaine de Cabot se chiffrait à 1 587 kilotonnes par année [3]. Parmi les sept plus grands producteurs de noir de carbone, deux ont vendu leurs usines américaines, soit Witco Corp. et J.M.Huber et ce, en l'espace de quelques mois durant l'année 1995 [3].

TABLEAU 2.1 : DISTRIBUTION DE LA PRODUCTION MONDIALE DE NOIR DE CARBONE

Région	Usines	Capacité estimée ktonnes / année	% de la capacité mondiale
Amérique du Nord	25	1 925	27
Europe de l'Ouest	20	1 420	20
Europe de l'Est	20	1 485	21
Asie	69	1 750	24
Amérique du Sud	8	410	6
Afrique / Océanie	4	165	2
Total	146	7 155	100

TABLEAU 2.2 : RÉPARTITION DE LA PRODUCTION MONDIALE DE NOIR DE CARBONE PAR PAYS

Pays	Usines	Capacité estimée ktonnes/année	% de la capacité mondiale
1. États-Unis	20	1 570	22
2. Russie	20	1 200	17
3. Japon	12	780	11
4. Allemagne	5	405	6
5. Chine	40	300	4
6. France	3	280	4
7. Brésil	3	255	4
8 Corée du sud	3	250	3
9. Italie	3	210	3
10. Inde	7	210	3
Sous-total	116	5 460	77
Autres pays	30	1 695	23
Total	146	7 155	100

Aujourd'hui, les domaines d'application du noir de carbone sont variés. L'industrie du caoutchouc est de loin la plus importante avec un total de 90% de la production mondiale du noir de carbone. Parmi ces 90%, 65-70% du noir de carbone est utilisé par l'industrie des pneus pour renforcer le caoutchouc et améliorer les performances de roulement des pneus. Les pneus modernes sont composés d'environ 30% de noir de carbone [1]. L'autre partie de la production mondiale du noir de carbone est utilisée à des fins spécialisées, c'est-à-dire, les batteries, les encres, les peintures, les plastiques et les revêtements (voir tableau 2.4). La répartition de la production du noir de carbone s'est légèrement modifiée depuis une décennie. En 1985, 95% du noir de carbone était utilisé par l'industrie du caoutchouc dont 75% par l'industrie des pneus [4]. Cette évolution est causée par plusieurs facteurs dont le principal est l'industrie automobile. Les ventes et les taux de production d'automobiles affectent grandement le noir de carbone et son marché. En fait, ce produit chimique se retrouve entre des fournisseurs gigantesques de matières premières (les industries pétrolières) et des consommateurs puissants (les industries automobiles). Donc, la croissance économique du noir de carbone est énormément dépendante de ces industries même si l'évolution de la répartition tend vers les applications spécialisées.

En 1990, une croissance de 1 à 2% par année de la quantité absolue de noir de carbone était envisagée [5]. Le noir de carbone montrerait une croissance économique de 1.5 à 2% en Amérique du Nord et en Europe [3]. L'émergence de nouveaux marchés due à l'industrialisation du tiers monde et des pays en voie de développement offre des opportunités intéressantes pour l'expansion des industries de noir de carbone. Donnet et al. [2] mentionne une croissance globale de production de noir de carbone de 1 à 2% par année. Ce faible taux de croissance, comparé à celui de l'automobile, s'explique par l'augmentation continue de la longévité des pneus.

TABLEAU 2.3 : PRODUCTEURS IMPORTANTS DE NOIR DE CARBONE

Compagnies/Siège social	Usines	Capacité estimée 1000 tonnes/année	% de la capacité mondiale
1.Cabot/États-Unis	26	1 725	24
2.Degussa/Allemagne	10	830	12
3.Columbia/États-Unis	10	595	8
Sous-total	46	3 150	44
4.Ameripol-Synpol/ États-Unis ^a	3	270	4
5.Sid Richarson/ États-Unis	3	245	3
6.Tokai Carbon/Japon	3	230	3
7.China Synthetic Rubber/Taiwan ^b	3	200	3
Total "Big Seven"	58	4 095	57
Autres	88	3 060	43
Total mondial	146	7 155	100

a : anciennement J.M. Huber ; b : anciennement Witco Corp.

Les procédés traditionnels reposant sur le concept de la combustion partielle récupèrent 0.35 tonne de noir de carbone par tonne de matière première. Ce faible rendement massique entraîne un coût élevé en matières premières et par conséquent, ce coût devient un facteur important dans la profitabilité des industries de noir de carbone. Pourtant, il n'est pas le seul à influencer cette profitabilité, plusieurs facteurs gravitant autour de l'économie mondiale comme la force de la monnaie jouent un rôle important.

L'instabilité des prix des noirs de carbone est un autre facteur primordial pour la rentabilité et la profitabilité des producteurs. Au début des années 1990, les prix des noirs de carbone atteignaient le plus bas niveau de son histoire [3]. Aujourd'hui, les prix sont remontés à un niveau acceptable pour permettre l'investissement de capitaux. Les prix du noir de carbone sont entre 1 000 \$US et

4 000 \$US la tonne selon les grades de noir de carbone [1]. Par exemple, le grade SAF, "Super Abrasion Furnace black" grade utilisé comme agent de renforcement dans les pneus, se vend entre 1 000 et 1 400 \$US.

TABLEAU 2.4 : RÉPARTITION DU NOIR DE CARBONE SELON LES DOMAINES D'APPLICATION

Applications	% Global	% Partiel
Industrie du caoutchouc	90	
	Pneus	78
	Autres	22
Autres applications	10	
	Encres	30
	Papiers	4
	Revêtements	9
	Plastiques	36
	Autres	21
Total	100	

Selon les grandes compagnies de noir de carbone, l'avenir du noir de carbone est assuré. Néanmoins, il existe une certaine fragilité du marché mondial du noir de carbone. D'abord, un potentiel sérieux pour la réduction de la demande serait l'utilisation de composés nouveaux pour les pneus à longue durée et une percée significative des polymères utilisés comme agent de renforcement. Selon le vice-président et directeur général de la division noir de carbone de Degussa US, M. Stober, le noir de carbone fait face à une compétition de plus en plus sérieuse des composés de silice comme agent de renforcement dans les pneus. Cela provoquerait une diminution de consommation de noir de carbone de 1 à 5%¹. D'autres sources mentionnent des réductions allant de 15 à 25%.

¹ Thayer, A.M., "Carbon Black industry rattled by exit of two established producers", Chemical & Engineering News, July 17, 1995, p.38.

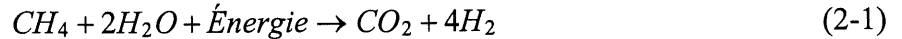
Ensuite, l'utilisation de procédés par combustion incomplète d'hydrocarbures provoque des émissions importantes de monoxyde et dioxyde de carbone ainsi que de composés sulfureux. L'industrie du noir de carbone subissant de plus en plus de pressions sur le plan environnemental, doit investir des montants importants pour contrôler ces émissions. En effet, les lois et réglementations demandent une diminution des contaminants au sulfure et une diminution des rejets de monoxyde et dioxyde de carbone qui affectent directement le réchauffement de la planète. Les industries ont alors deux alternatives pour respecter les diverses normes environnementales : nettoyer les matières premières de leurs contaminants ou réduire les émissions par un contrôle stricte. En trois années, Cabot a investi 65 millions \$US pour respecter les normes environnementales établies en 1990 [3]. M. Stober estime qu'il en coûterait entre 20 et 40 millions \$US, soit près de 30 % de l'investissement pour une nouvelle usine, pour respecter les normes environnementales [3].

De plus, les forces du marché font changer la direction des industries de noir de carbone : une qualité toujours croissante et un contrôle des coûts plus stricte pour permettre de répondre à l'exigence sans cesse grandissante des consommateurs. Selon Patel et Lee [5], les modifications des industries de noir de carbone se feront surtout sur le plan de la caractérisation du produit pour ainsi permettre une amélioration directe des performances. En connaissant les propriétés désirées du noir de carbone, l'emphase sur le contrôle des procédés peut être entreprise. Le point important des changements en caractérisation sera la recherche de nouveaux tests plus significatifs et ayant comme élément de base, l'agglomérat de noir de carbone [5]. En effet, les agglomérats déterminent le type de structure, la surface spécifique et les propriétés dynamiques et viscoélastiques du noir de carbone. Donc, la caractérisation sera axée sur la taille, la distribution et la morphologie des agglomérats ainsi que les caractéristiques de surface.

2.1.2 Hydrogène

L'hydrogène est une source énergétique à haut potentiel pour l'avenir. En effet, l'apparition des piles à hydrogène où l'hydrogène gazeux est lié à un métal pour former un hydrure métallique, démontre l'intérêt sans cesse grandissant pour cette source d'énergie. Une partie importante de

l'hydrogène produite mondialement provient du méthane. Le procédé le plus important est la conversion par vapeur.



Un inconvénient majeur de ce procédé est la production importante de dioxyde de carbone. Ces émissions deviennent de plus en plus surveillées et contrôlées. Selon Muradov [1], les combustibles fossiles, en particulier le méthane (gaz naturel) resteront la voie efficace pour obtenir l'hydrogène. Pour le futur, les procédés évolueront pour rencontrer les normes environnementales de plus en plus strictes.

2.1.3 Gaz naturel

Le gaz naturel est un combustible fossile important à travers le monde. Son principal constituant est le méthane (CH₄) bien que des fractions non-négligeables d'éthane (C₂H₆), de propane (C₃H₈) et de butane (C₄H₁₀) s'y retrouvent. Le gaz naturel est une ressource naturelle importante au Canada. Sa disponibilité à travers le pays le rend intéressant comme source d'énergie thermique ou comme matière première dans un procédé quelconque, par exemple, celui de la fabrication de l'hydrogène. De plus, son coût est avantageux (environ 0.10 \$CAN / m³).

2.1.4 Électricité

L'implantation d'un procédé transformant l'énergie électrique en énergie thermique au Québec où l'hydroélectricité est omniprésente, aurait des avantages certains. La disponibilité et le prix abordable (environ 0.0227 \$CAN / kWh) de l'électricité rendent attrayant ce genre de procédé pour les investisseurs.

2.2 Procédés de production de noir de carbone

Le noir de carbone provient essentiellement de la décomposition d'hydrocarbures. Sous l'effet d'une énergie intense, les hydrocarbures se dissocient pour former plusieurs produits dont le carbone élémentaire. Bien que les usines de production de noir de carbone soient composées des mêmes unités, les procédés diffèrent selon leur mode de génération d'énergie de même que selon la nature de la matière première utilisée. Comme les procédés classiques utilisent la combustion comme source d'énergie, ils utiliseront deux types de matière première, un combustible à haut rendement énergétique et une source de carbone. Les matières premières les plus courantes sont le gaz naturel et les hydrocarbures aromatiques qui ont un excellent rendement en carbone dû au ratio C/H élevé. Les procédés de production de noir de carbone peuvent être séparés en deux catégories : les procédés classiques et les procédés par plasma.

2.2.1 Procédés classiques

Parmi les procédés classiques, il existe deux familles de mode de génération d'énergie : la combustion incomplète et la décomposition thermique. Les procédés de combustion incomplète ou les procédés de décomposition thermo-oxydante sont les plus répandus avec près de 98% de la production mondiale [2]. Parmi la première famille, le procédé fournaise est le procédé le plus moderne et le plus fréquent pour produire du noir de carbone (voir figure 2.1). Il est particulièrement économique et flexible bien qu'il produise beaucoup d'espèces polluantes (NO_x , CO , CO_2) de part son mode de génération d'énergie.

Les huiles aromatiques est utilisée comme source de carbone alors que le gaz naturel sert de combustible. Les huiles préchauffées sont injectées dans le réacteur au niveau de la zone de haute température (1 200-1 900°C) créée par la combustion du gaz naturel avec de l'air préchauffée en

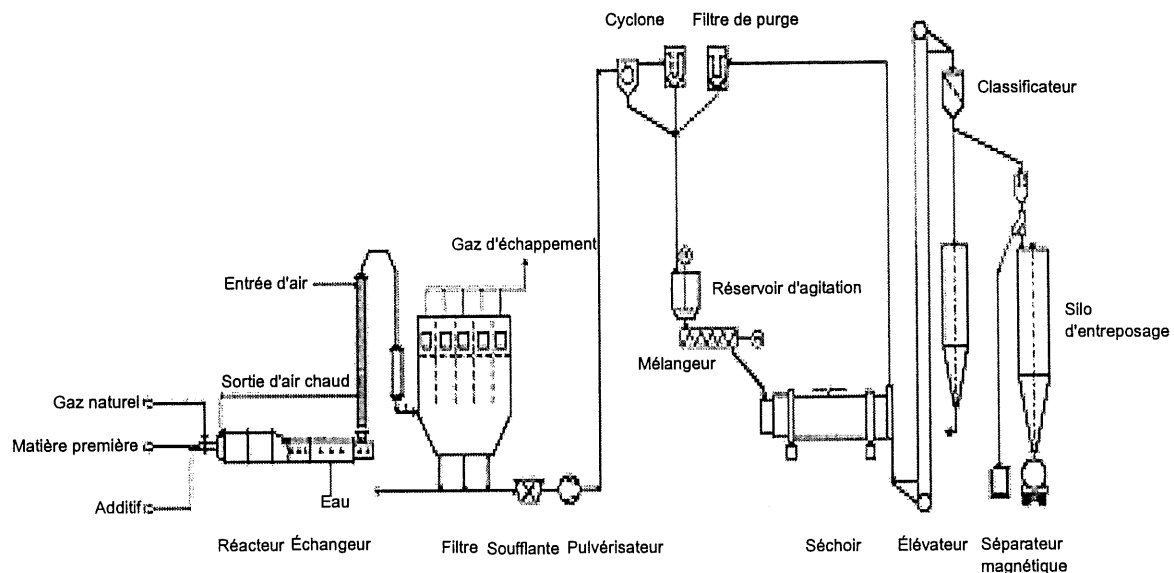


Figure 2.1 : Représentation du procédé fournaise

excès. Dans le réacteur, à une certaine distance de l'injection, une trempe rapide à l'eau est effectuée. Après la zone de réaction, l'effluent gazeux contenant les particules de carbone est filtré. À ce moment, le noir de carbone recueilli est dirigé vers l'unité de granulation. Avant d'atteindre le réservoir d'agitation, les agglomérations sont pulvérisées et le noir de carbone est acheminé vers un cyclone pour enlever les fines particules. Au réservoir d'agitation, le noir de carbone est mélangé avec une quantité égale d'eau et grâce à un arbre muni de branches tournant rapidement, le noir de carbone est broyé pour obtenir un diamètre variant entre 0.5 à 2 mm.

Le séchoir utilise l'énergie disponible grâce à la combustion des gaz d'échappement après l'unité de filtration pour retirer l'eau. La vapeur d'eau s'échappant du séchoir est envoyée vers un cyclone pour récupérer les fines particules de noir de carbone. Les granules de noir de carbone sèches sont acheminées vers des tamis et des cribles pour être classées selon leur taille. Un séparateur magnétique est utilisé pour retirer les particules ferriques provenant de la corrosion ou d'autres sources de contamination métallique (principalement les équipements).

L'énergie nécessaire pour produire du noir de fournaise varie entre 93 et 160 MJ/kg et le rendement varie entre 300 et 660 kg/m³ selon la qualité de la matière première. Bien que le noir de fournaise soit très répandu, il contient néanmoins un haut taux de contamination au soufre et à l'oxygène. Ces composés de surface confèrent au noir de carbone de la rigidité et une résistance à l'usure accrue. La dimension des particules du noir de fournaise est relativement petite et varie entre 15 et 80 nm. Deux inconvénients majeurs du procédé fournaise amènent les recherches et les développements sur la production du noir de carbone vers de nouveaux modes de génération d'énergie. Le premier inconvénient est la production d'espèces polluantes comme les NO_x, le CO, le CO₂, le SO₂ et les C.O.V. en utilisant la combustion comme mode de génération d'énergie. Ces espèces polluantes deviennent de plus en plus nuisibles non seulement pour l'environnement mais également pour les grandes industries qui doivent respecter des normes environnementales plus strictes.

Le second inconvénient du procédé fournaise est le manque d'homogénéité des conditions expérimentales et des conditions d'opération qui amène une grande dispersion des propriétés du noir de carbone produit. De plus, le rendement en carbone du procédé fournaise est faible, soit de l'ordre de 30 à 40% sans compter que l'hydrogène n'est pas récupéré.

Procédés de décomposition thermique. Pour ces procédés, la production des espèces polluantes est limitée par l'absence d'oxygène. Ce genre de procédé, comme le procédé acétylène et le procédé thermique, se fait en deux étapes principales. D'abord, l'enceinte fermée est chauffée par combustion pour avoir une température élevée, puis la matière première est introduite dans l'enceinte chaude pour subir une pyrolyse. La combustion ne permet donc pas d'éviter la production d'espèces polluantes. Le procédé thermique produit près de 4% de la production mondiale de noir de carbone [6]. Son noir de carbone est sphérique et de grande taille (270 nm), sa structure est faible (peu de ramifications) et son degré de contamination est faible. Le rendement en carbone du procédé thermique est de 45% avec une consommation énergétique de 200 MJ/kg.

Le procédé acétylène est quelque peu particulier car il donne un noir de carbone très pur avec un degré de cristallinité élevé. Les particules formées sont non-sphériques et la structure est plutôt floconneuse. Grâce à ses propriétés électriques, le noir d'acétylène est utilisé pour des applications très spécifiques comme les cellules électriques et les piles sèches.

2.2.2 Procédés par plasma thermique

Au cours des dernières années, les nouvelles technologies des plasmas thermiques ont commencé à intéresser bien des industries où les hautes températures sont à l'enjeu. Le domaine de la synthèse chimique comme entre autres la production du noir de carbone qui nécessite des hautes températures n'échappe pas aux technologies des plasmas. En effet, plusieurs brevets utilisant les plasmas thermiques pour produire du noir de carbone sont apparus. Kvaerner, Électricité de France, Hüels, CNRS-IMP sont des joueurs importants dans ce domaine nouveau qu'est la production du noir de carbone à l'aide de plasmas thermiques. La différence majeure entre tous ces joueurs est le mode de génération du plasma. Un des avantages majeurs des technologies des plasmas est d'éviter la production des espèces polluantes. Par contre, ces nouvelles technologies étant surtout utilisées pour la sphéroïdisation et la déposition ne sont qu'au stade de développement pour ce qui est des synthèses chimiques ou des réactions chimiques.

Les plasmas thermiques offrent une grande opportunité au niveau des conditions expérimentales car les limites de haute température imposées par la combustion n'existent pas avec les plasmas thermiques. Les rendements en carbone sont également plus élevés, théoriquement près de 100%. Enfin, le contrôle plus serré des conditions d'opérations permet d'obtenir une grande diversité ainsi qu'une grande homogénéité pour les noirs de carbone produits par plasma.

ÉdF. Électricité de France a breveté un système de production de noir de carbone ayant des propriétés similaires au noir d'acétylène (diamètre moyen de particule de 30 nm, une surface spécifique de 70 m²/g, une conductivité électrique et un pouvoir absorbant élevés). Le mode de génération du plasma est par induction électromagnétique à haute fréquence (plusieurs MHz). La

matière première utilisée est principalement le gaz naturel bien que le procédé peut utiliser du benzène ou d'autres hydrocarbures.

Kvaerner. Kvaerner est la compagnie la plus avancée au niveau développement du procédé par plasma. Propriétaire de plusieurs brevets concernant le procédé de production de noir de carbone à partir d'un plasma d'arc, Kvaerner utilise le méthane comme matière première bien qu'il stipule la possibilité d'utiliser d'autres hydrocarbures [7]. Les brevets de Kvaerner concernent le procédé de production en entier, c'est-à-dire l'usine de noir de carbone et ses généralités (1993) [8], la méthode de réduction de consommation des électrodes (1993) [9], la méthode de décomposition des hydrocarbures (1993) [7], le réacteur de décomposition (1993) [10], l'endroit et la façon d'injecter le produit voulu (1994) [11]. Le procédé général consiste en un réacteur ayant plusieurs zones de température différente (entre 1 000°C et 4 000°C) permettant ainsi d'obtenir un noir de carbone particulier. Le générateur électrique est à courant continu et Kvaerner utilise des électrodes de graphite pour éviter la contamination. L'azote est utilisé comme gaz de trempe ce qui donne naissance à des composés indésirables comme le cyanure (HCN). Le rendement en carbone et en hydrogène atteint presque 100% selon les inventeurs.

CNRS-IMP. Le procédé à courant alternatif triphasé du CNRS-IMP utilise des électrodes de graphite situées dans le haut du réacteur. Une zone de haute température d'une hauteur de trois mètres permet de décomposer les hydrocarbures introduits dans le réacteur. Les essais ont débuté en mars 1994 à Odeillo (France) avec deux gaz plasmagènes, soit l'azote et l'argon. Pour ce qui est de l'azote, le procédé est très instable et produit des composés toxiques comme le HCN. Aucun résultat n'est disponible présentement quant au rendement en carbone et au type de noir de carbone produit.

2.3 Filtration du noir de carbone

La filtration du noir de carbone est une étape importante du procédé et également primordiale pour certaines propriétés du noir de carbone. La présente partie explique brièvement la théorie de

la filtration des gaz suivi d'un résumé des applications industrielles et des techniques de filtration utilisées pour le noir de carbone.

2.3.1 Aspects théoriques

La filtration est définie comme étant le procédé de séparation de particules dispersées d'un fluide à l'aide d'un milieu poreux. Le fluide peut être un liquide ou un gaz. La filtration peut être caractérisée par plusieurs paramètres : la perte de charge du filtre, l'efficacité, la capacité et la qualité du filtre. La perte de charge est définie par l'équation suivante :

$$\Delta P = P_1 - P_2 \quad (2-2)$$

où P_1 est la pression du gaz avant le filtre et P_2 la pression du gaz après le filtre. Cette perte de charge est dépendante seulement des propriétés du fluide et des propriétés du filtre (milieu poreux) dans le cas d'un écoulement sans particules. Lorsque l'écoulement contient des particules dispersées, la perte de charge devient également dépendante des propriétés des particules déposées sur le milieu poreux. Par conséquent, il y a trois parties importantes pour définir la filtration :

- les particules dispersées
- le fluide
- le milieu poreux

Les caractéristiques importantes des particules sont : le diamètre des particules d_p ou la distribution de la taille ; la forme des particules ; la masse volumique ρ_p des particules ; la charge électrostatique ; la composition chimique des particules et la concentration. Le fluide est, quant à lui, caractérisé par : sa vitesse ; sa masse volumique ρ_g ; sa température ; sa pression ; sa viscosité et son humidité. Enfin, le milieu poreux est caractérisé par sa géométrie, sa surface spécifique (A), l'épaisseur du filtre, la porosité du filtre, sa charge électrostatique et sa composition chimique. Généralement, les paramètres tel que la perte de charge dépendent de tous les facteurs mentionnés ci-haut.

Théoriquement, deux phases sont distinguées dans le procédé de filtration. D'abord, les particules se déposent sur un filtre pur possédant une certaine structure et ce dépôt de particules est toujours approximé par un certain modèle. Les changements de structure du filtre dus à la rétention des particules sont supposés négligeables pour les paramètres comme la perte de charge et l'efficacité du filtre. Cette phase signifie que la perte de charge et l'efficacité ne dépendent pas du temps et elle est nommée filtration stationnaire. La deuxième phase survient quand le filtre se bouche parce qu'il y a des changements de structure du filtre. Ces changements de structure entraînent une variation de la perte de charge et de l'efficacité du filtre avec le temps. Cette phase est appelée la phase non-stationnaire.

Parmi les divers mécanismes de filtration des particules, les plus importants sont énumérés ci-dessous :

- par phénomène de diffusion
- par interception directe
- par inertie
- par gravité
- par phénomène électrostatique

2.3.2 Technologies existantes

Pour les industries de noir de carbone, le mécanisme prôné est l'interception directe. Sur le plan industriel, il y a trois grandes catégories de filtration classées en fonction des matériaux utilisés : des matériaux tissés sous forme de sacs ou d'enveloppes ; des filtres semi-rigides et des matériaux de garnissage. L'industrie du noir de carbone produisant de fines particules utilise surtout la première catégorie, ce qui lui permet d'obtenir une meilleure efficacité de récupération.

Les filtres-sacs permettent l'opération de filtration jusqu'à des températures près de 250°C. Par conséquent, l'industrie du noir de carbone est obligée de refroidir ses effluents gazeux avant de

récupérer le noir de carbone. La comparaison des filtres-sacs en terme d'efficacité est relativement inutile car la plupart des unités commerciales ont une efficacité de récupération aux alentours de 99%. Par contre, la capacité des filtres est relativement importante pour le design, le coût et l'entretien des installations de filtration. Pour le noir de carbone, un collecteur à vibration a une capacité de 1.5 à 2.0 pi^3 d'air/ pi^2 de tissus, un filtre avec jet de gaz contre-courant a une capacité de 5 à 6 pi^3 d'air/ pi^2 de tissus et un filtre avec effondrement à air inversé possède une capacité de 1.1 à 1.5 pi^3 d'air/ pi^2 de tissus [12]. Le premier principe d'enlèvement du gâteau fut par *shaking* mécanique ou à l'aide d'un écoulement gazeux à contre-courant. Parfois, les deux méthodes étaient utilisées en même temps. Aujourd'hui, la filtration utilise de plus en plus des jets de gaz à contre-courant pour décoller le gâteau d'un élément alors que les autres éléments continuent à récupérer les solides. Ce nouveau principe permet de filtrer en continue et augmente le rapport air-tissus ainsi que la durée de vie du filtre sans pour autant augmenter les coûts d'entretien. La figure suivante (2.2) représente un filtre-sac à jet de gaz pulsé pour décoller le gâteau de particules solides.

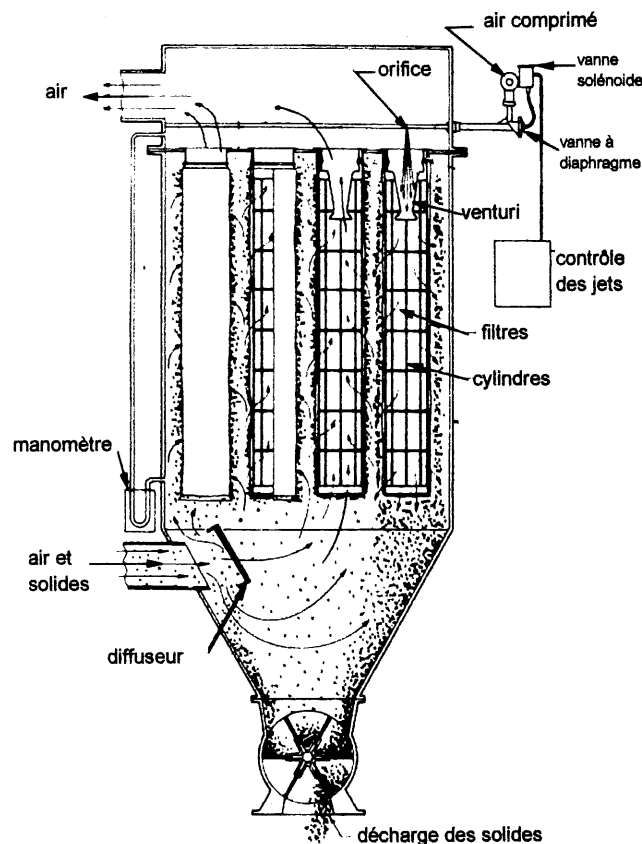


Figure 2.2 : Filtre à jet de gaz pulsé (*bag filter*) [12].

L'enceinte de l'unité de filtration comprend plusieurs cylindres de métal qui servent de support aux filtres (milieu poreux). L'air chargé de particules solides entre dans le bas du réacteur et avec se disperse dans toute l'enceinte grâce à un diffuseur. L'air pur sort dans le haut de l'enceinte. Un système de vannes et de tuyaux munis d'orifices et de venturi permet la propagation d'un jet d'air comprimé à l'intérieur de chaque cylindre. Ce jet d'air à contre-courant provoque le décollement du gâteau et l'effondrement des particules solides dans le fond de l'enceinte où elles sont récupérées. De plus, un système informatique relié au manomètre qui mesure la perte de charge de l'unité de filtration contrôle les différents jets d'air comprimé.

CHAPITRE 3

3. CARACTÉRISATION DU NOIR DE CARBONE

3.1 Introduction

Le noir de carbone est une forme particulière de carbone industriel produit par déhydrogénation thermique, craquage thermique ou décomposition thermique d'hydrocarbures. Dans la nature, il existe deux formes de carbone, soit le graphite, soit le diamant. Le noir de carbone ressemble plus au graphite qu'au diamant de part sa structure. Avant l'invention du microscope électronique à transmission par Knoll et Ruska en 1932, la caractérisation du noir de carbone était limitée à des études par microscopie optique [2]. La microscopie électronique fut un point tournant de l'histoire du noir de carbone en permettant non seulement d'obtenir des images plus nettes des agglomérats mais également d'avoir des informations concernant le degré d'agglomération, la forme des agglomérats et des particules ainsi que la microstructure. Les propriétés du noir de carbone sont surtout orientées vers les applications principales de ce produit tel que son utilisation comme agent de renforcement dans le caoutchouc. Certaines propriétés étaient alors négligées et parfois, n'étant pas nécessaires, elles étaient omises par les industriels. Certains auteurs classent les propriétés fondamentales du noir de carbone en trois [13] ou quatre [14] grandes classes. Accorsi et Romero [13] placent la surface spécifique avec la taille de particule. Toutefois, les propriétés importantes pour le noir de carbone sont la surface spécifique, la taille des particules, la structure et la chimie de surface (ou son activité).

Pour bien réaliser la caractérisation du noir de carbone, il faut d'abord étudier sa morphologie et sa structure qui influencent grandement la plupart des propriétés importantes aux diverses applications. Par la suite, un survol des principales propriétés sera effectué dans l'optique de bien cerner tous les impacts du noir de carbone dans les applications industrielles. Puis, les techniques de caractérisation du noir de carbone utilisées depuis des dizaines d'années seront étudiées. Pour cette recherche, un choix de techniques a dû être effectué selon des critères bien définis pour permettre la meilleure caractérisation possible. Enfin, la présentation et l'analyse des résultats

obtenus par ces méthodes de caractérisation sont faites dans le chapitre 5 pour comparer le noir de carbone produit par plasma inductif au noir de carbone produit industriellement et déterminer sa valeur.

3.2 Morphologie et Structure

La structure du noir de carbone est un terme ambiguë utilisé pour décrire le degré avec lequel les particules primaires sont liées entre elles pour former des agglomérats de forme, de taille et de caractéristiques différentes [15]. Il est important de définir les termes agrégat et agglomérat. Selon le dictionnaire, un agrégat signifie un regroupement ou une réunion de substances diverses formant un tout non homogène. Pour un agglomérat, le dictionnaire le définit comme un agrégat naturel de substances minérales diverses. Pour le noir de carbone, un agglomérat est un regroupement de quelques agrégats qui sont, eux, composés de particules primaires. Ces dernières sont réunies par des liens forts et croissent ensemble pour faire les agrégats de noir de carbone. Par la suite, ces derniers forment des liens faibles (liaisons de Van der Waals) entre eux pour produire un agglomérat [15]. Gerspacher et O'Farrell définissent le noir de carbone comme étant des particules solidement liées par des liaisons covalentes pour former des agrégats qui sont considérés imbrisables. Ces agrégats ont une forte tendance à s'agglomérer. Ces agglomérations sont caractérisées par de faibles liens entre les agrégats [16].

Ressemblant plus au graphite qu'au diamant, le noir de carbone montre une microstructure avec des couches hexagonales qui n'ont pas d'orientation verticale (axe c) et qui sont plus éloignées que celles du graphite (voir figure 3.1). En effet, la diffraction par rayons X a démontré que le noir de carbone présente les mêmes anneaux diffus que le graphite. Par contre, les patrons de diffraction du noir de carbone n'atteignent jamais ceux bien définis du graphite. Donc, le noir de carbone est une structure graphitique et cristalline dégénérée [17]. Bien qu'amorphe, il est souvent mentionné que le noir de carbone a une structure semigraphitique [13]. Reposant sur la diffraction des rayons X, Donnet et coll. [2] proposent une structure turbostratique, c'est-à-dire que le noir de carbone montre des patrons de diffraction des rayons X de trois dimensions (00l) et de deux dimensions (hk). En fait, les couches hexagonales sont parallèles mais en rotation sur

l'axe c. Les couches hexagonales du noir de carbone sont les mêmes que celles du graphite, toutefois, la distance entre elles est plus importante de 0.350 nm à 0.365 nm pour le noir de carbone comparée à 0.335 nm pour le graphite (voir figure 3.1). Habituellement, une particule primaire consiste en trois ou quatre couches hexagonales combinées ensemble et sa forme est quasi-sphérique. Cette particule primaire contient environ 375 atomes de carbone. Un agrégat de noir de carbone de 100 m²/g contient environ 4 000 particules primaires [17]

La plupart des noirs de carbone étudiés (noir lampe, *channel black*, noir fournaise et noir thermique) démontre essentiellement la même orientation graphitique. Le noir acétylène présente des orientations verticales plus ordonnées que les autres noirs et donc, une structure plus cristalline [2].

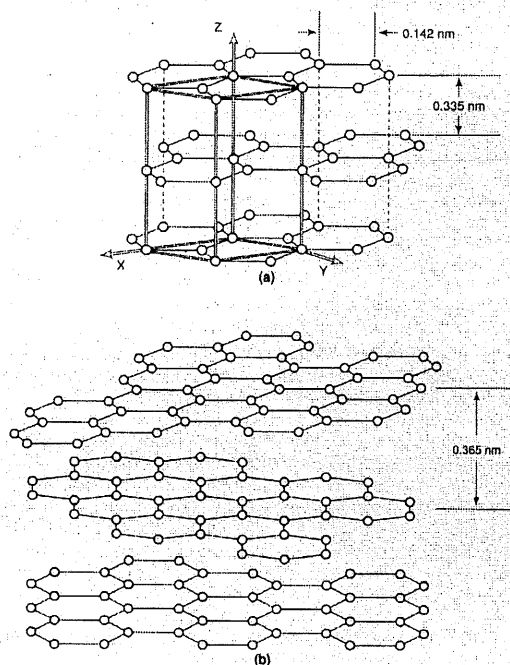


Figure 3.1 : Modèles atomiques du graphite (a) et du noir de carbone (b).

Pour déterminer la structure des noirs de carbone, l'évaluation de la forme et de la taille des agrégats est essentielle. Accorsi et Romero mentionnent deux catégories de structure, soit la structure dites forte, soit la structure dites faible [13]. Si l'agrégat primaire contient beaucoup de particules primaires avec plusieurs ramifications, alors le noir de carbone possède une "structure

forte". À l'opposé, si l'agrégat primaire contient relativement peu de particules primaires qui forment une unité compact, alors le noir de carbone a une "structure faible". La structure du noir de carbone est évaluée en mesurant le volume de vide entre et à l'intérieur des agrégats par unité de masse [15]. Il existe plusieurs manières pour déterminer ce volume, toutefois, seulement deux sont couramment utilisées : l'absorption d'un liquide (dibutyle phtalate) ou par un test de compressibilité.

3.2.1 Géométrie fractale

Le concept de géométrie fractale est apparu en 1975 grâce à Mandelbrot [16]. Depuis ce temps, plusieurs industriels et chercheurs se sont attardés à cette nouvelle science pour le noir de carbone. La géométrie euclidienne définit une surface comme une longueur à la puissance deux et un volume comme une longueur à la puissance trois. Donc, les longueurs, les surfaces et les volumes sont caractérisés par les dimensions 1, 2 et 3. Une telle géométrie est inadéquate pour tenir compte de la complexité de tous les objets. Au début du 20^e siècle, Hausdorff et Bouligand ont utilisé des dimensions réelles et non des dimensions entières pour définir les objets irréguliers et "cassés" (*fractus*). Par la suite, il fut démontré que le comportement de ces objets reposait sur leurs dimensions réelles.

Un bon exemple de dimensions fractales est l'objet mathématique grec connu sous le nom des cercles apolloniens. Cette image montre trois cercles tangents entre eux et formant ainsi un triangle courbe ABC (voir figure 3.2). La surface du triangle S_0 est fonction des rayons des trois cercles et elle est finie. Pourtant, une infinité de cercles de rayons R_i peuvent être dessinés à l'intérieur du triangle ABC. Ceci est appelé le compactage de cercles apolloniens. Il est prouvé que la somme des rayons R_i est infinie. D'un autre côté, la somme des surfaces des cercles est finie et toujours inférieure à S_0 . Ces deux sommes diffèrent seulement par la valeur de leur exposant. Si l'exposant est égal à 1, la série diverge, tandis que si l'exposant est égal à 2, la série converge. Par conséquent, il doit exister un exposant x où les séries arrêtent de diverger et commencent à converger. Cette valeur réelle est appelée dimension fractale.

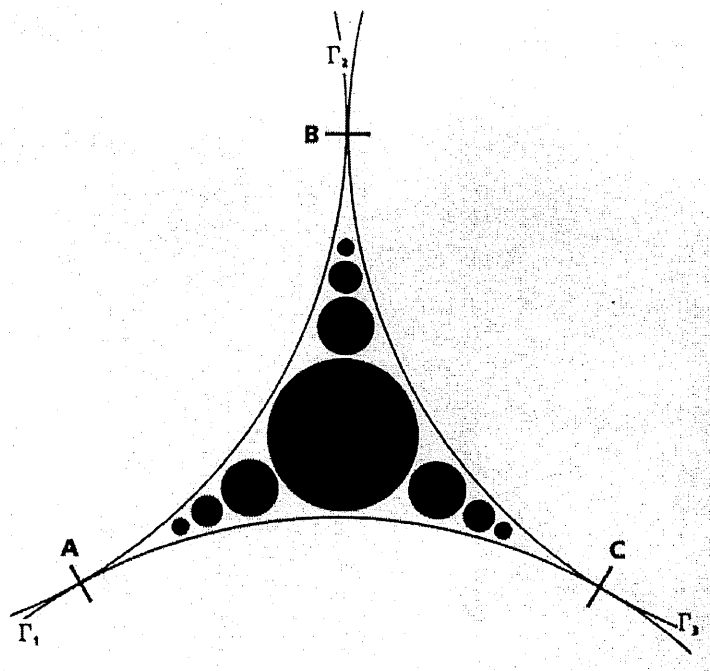


Figure 3.2 : Cercles apolloniens.

Les cercles apolloniens sont un objet fractal régulier. Ce concept signifie que chaque détail multiplié par une constante spécifique est le même que l'ensemble en entier. Le fractal est auto-similaire (*self-similar*). Toutefois, les objets irréguliers trouvés dans la nature sont la plupart du temps des fractals aléatoires. Ces derniers consistent en des formes ou structures aléatoires qui apparaissent périodiquement à une échelle de longueur donnée. Par conséquent, leur auto-similarité (*self-similarity*) n'est que statistique. En deux dimensions, la dimension fractale est telle que $0 < \Delta < 2$ où Δ est la caractéristique fractale d'un objet. La dimension fractale d'un objet en trois dimensions est donnée par $D = \Delta + 1$, si Δ est la dimension d'une section 2D (*cross section*) et si l'objet est régulier [2].

Les comportements dynamiques et thermodynamiques des objets irréguliers dépendent de leur dimension fractale. Par exemple, la détermination de cette dernière permet de caractériser les divers noirs de carbone, surtout en ce qui a trait aux propriétés d'adsorption et de diffusion du noir de carbone dans les caoutchoucs. Plusieurs techniques simples ou complexes permettent de déterminer la dimension fractale avec plus ou moins de précision. L'utilisation du microscope électronique à transmission à balayage (*dark field imaging*) analyse la masse fractale en 3D. La

diffusion de neutrons, de lumière, de rayons X, l'adsorption de surface, la thermoporométrie et bien d'autres techniques ne sont que quelques unes des méthodes utilisées pour calculer la dimension fractale du noir de carbone.

Gerspacher et O'Farrell [16] expliquent une méthode utilisant le microscope électronique à transmission pour déterminer et évaluer la ligne fractale caractéristique d'agrégats de noir de carbone. Plusieurs noirs de carbone ont été analysés et ils présentent tous une dimension fractale égale à 2.4. La conclusion principale de ces études [16], est que la surface des particules de noir de carbone est fractale. Les auteurs utilisent un microscope électronique à transmission pour déterminer les dimensions de la frontière (périmètre) de l'agrégat. Par la suite, ils calculent la ligne fractale caractéristique (Δ) à l'aide du principe reliant surface et périmètre [16]. Il est démontré que la dimension fractale des particules primaires est indépendante des catégories de noir de carbone mais que la valeur fractale des agrégats est différente selon le grade ou la catégorie de noir de carbone testé.

3.3 Caractéristiques et propriétés du noir de carbone

Les propriétés du noir de carbone ont été l'objet de plusieurs recherches et plusieurs études depuis près d'un siècle. Il n'est pas surprenant de retrouver celles influençant la capacité comme agent de renforcement en tête de la plupart des études. Les propriétés comme la structure, la surface spécifique, la taille des particules et l'activité de surface sont considérées par plusieurs auteurs [2] [14] comme ayant une grande influence sur la capacité de renforcement du noir de carbone. Parmi toutes les propriétés du noir de carbone, celles décrivant la morphologie sont les plus importantes et les plus utilisées pour déterminer les applications du noir de carbone. En effet, les autres propriétés comme le pouvoir absorbant, la conductivité électrique ou la conductivité thermique sont dépendantes de la morphologie du noir de carbone.

L'avènement et l'évolution de la microscopie électronique a permis d'analyser et de caractériser la morphologie et la structure du noir de carbone. La meilleure compréhension de cette structure

entraîne une meilleure évaluation des propriétés morphologiques et par la fait même des applications possibles. Ces dernières consistent en des propriétés directement reliées à la structure du noir de carbone.

3.3.1 Dimension des particules

Les particules de noir de carbone sont de petites sphères paracrystallines de diamètre de 10 nm à 100 nm. Pour mesurer la taille de ces sphères, plusieurs techniques sont utilisées. La plus répandue est l'utilisation de la microscopie électronique à transmission avec un analyseur d'images. En effet, l'analyseur d'images permet d'obtenir une distribution de la taille des particules de noir de carbone. Toutefois, cette méthode nécessite une excellente dispersion du noir de carbone sur les grilles de carbone évaporé pour avoir une bonne analyse et une bonne représentation de l'échantillon. Une autre technique utilisée pour mesurer la dimension des particules est la méthode colloïdale. Cette dernière consiste à estimer la dimension des particules par la noirceur ou la couleur du noir de carbone. Le degré de noirceur dans les particules est dépendant de l'efficacité de réflexion de la lumière. Plus les particules sont petites, plus l'efficacité de réflexion de lumière est faible car l'éparpillement de lumière est plus important, donc l'absorption aussi. Bien entendu, cette technique a évolué et aujourd'hui, elle utilise la spectrophotométrie pour mesurer plus objectivement la différence de noirceur entre plusieurs noirs de carbone.

3.3.2 Surface spécifique

La surface spécifique du noir de carbone est une caractéristique importante dans l'industrie pour le contrôle du procédé et pour la classification des divers noirs de carbone. La surface spécifique d'un solide est déterminée par la quantité de gaz ou de liquide adsorbée par gramme de ce même solide. Elle détermine la capacité d'une matière à diffuser, à absorber ou à adsorber une autre substance. Souvent la surface spécifique est associée directement aux sites actifs d'un catalyseur dans un procédé chimique par catalyse. Habituellement, cette caractéristique est inversement proportionnelle à la taille des particules [13]. Donnet et coll. [2] démontrent la même conclusion

pour les noirs de carbone non-poreux. Par les théories cinétiques, Langmuir a déterminé un modèle d'adsorption des gaz de façon isotherme et pour une couche seulement. En 1938, Brunauer, Emmett et Teller ont développé un modèle multicouches d'adsorption. La théorie BET est couramment utilisée avec l'azote pour déterminer la surface spécifique du noir de carbone.

3.3.3 Dimension et forme des agrégats

Les performances du noir de carbone comme agent de renforcement et comme pigment sont dépendantes des formes et de la taille des agrégats. Cette dernière est directement reliée à la dimension des particules primaires [17]. Les agrégats peuvent prendre une infinité de formes allant des grappes de raisins aux formes d'arbres en passant par des configurations de plaquettes ou de sphères.

Auparavant, les industriels caractérisaient le noir de carbone grâce à la taille des particules primaires. Depuis quelques années, la philosophie de caractérisation du noir de carbone change et évolue vers la taille et la forme des agrégats. Deux philosophies ont récemment émergé pour la classification des agrégats de noir de carbone : la philosophie Accorsi et la philosophie Donnet. La philosophie Accorsi est surtout utilisée en milieu industriel puisqu'elle est plus simple que la philosophie Donnet. Elle classe le noir de carbone en deux catégories de structure : soit la "structure faible", soit la "structure forte". La structure faible signifie qu'il y a peu de particules primaires par agrégat et que ces derniers sont compacts et sans ramification. À l'inverse, les agrégats ramifiés et ayant un nombre élevé de particules primaires sont dits de structure forte (voir figure 3.3).

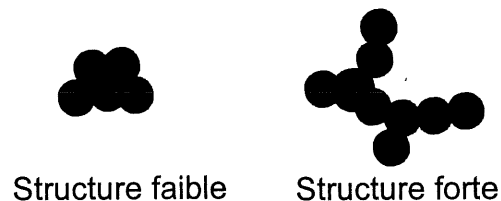


Figure 3.3 : Représentation de la philosophie Accorsi

Pour ce qui est de la philosophie Donnet, elle représente plus le domaine scientifique du noir de carbone [2]. Elle regroupe le noir de carbone en quatre catégories distinctes selon la forme des agrégats : sphérique, elliptique, linéaire et ramifiée (voir figure 3.4). Ces méthodes de classification reposent surtout sur les caractéristiques d'agrégats qui influencent grandement les propriétés utiles aux applications du noir de carbone (voir tableau 3.1).

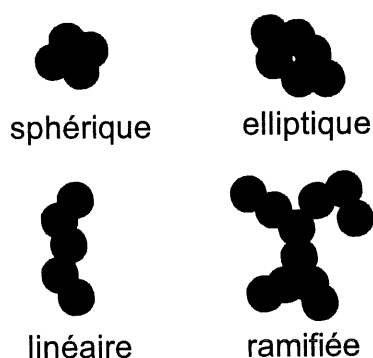


Figure 3.4 : Représentation de la philosophie Donnet.

Donnet et coll. mentionnent que les différents grades de noir de carbone contiennent les quatre catégories [2]. Par exemple, le grade N990 contient en pourcentage massique 44.9% d'agrégats sphériques, 34.8% d'agrégats elliptiques, 14.4% d'agrégats linéaires et 5.9% d'agrégats ramifiés. Ce genre de renseignements permet aux industriels de déterminer les propriétés de leur produit.

TABLEAU 3.1 : QUELQUES PROPRIÉTÉS SELON LA PHILOSOPHIE ACCORSI.

	Structure faible	Structure forte
Dispersion	plus difficile	plus facile
Mouillage	lent	rapide
Conductivité électrique	faible	forte
Viscosité	faible	forte
Pouvoir noircissant	fort	faible
Capacité de compactage	grande	faible

3.3.4 Autres caractéristiques

Conductivité électrique. La conductivité électrique est une propriété importante pour le noir de carbone utilisé dans des applications spéciales. Par exemple, un noir de carbone très conducteur servira dans la production de composites polymères antistatique ou conducteurs électriques. La conductivité électrique d'un noir de carbone compact et sous compression varie entre 0.02 à 0.5 ohm cm. À l'opposé, un noir de carbone conducteur a une conductivité électrique allant de 1 à 1×10^8 ohm cm. La conductivité électrique des noirs de carbone est souvent déterminée par ses caractéristiques morphologiques comme la surface spécifique, la morphologie des agrégats et la cristallinité [17].

Le degré d'impuretés, le pourcentage de substances volatiles, le pourcentage de substances extractables sont des caractéristiques du degré de pureté du noir de carbone. Elles sont importantes puisqu'elles déterminent les applications possibles du noir de carbone. Ces caractéristiques ne sont pas reliées aux propriétés morphologiques mais bien au procédé de production ainsi qu'aux matières premières utilisées.

Les autres propriétés tel que la viscosité, le pouvoir noircissant, la capacité de compactage, la dispersion et le mouillage sont toutes étroitement reliées aux propriétés morphologiques du noir de carbone. Par exemple, les noirs de carbone ayant une structure forte dans l'industrie du caoutchouc non-vulcanisé donnent une plus grande viscosité de Mooney, des taux d'extrusion plus rapides et une meilleure et plus rapide dispersion après l'incorporation dans le caoutchouc que les noirs de carbone possédant une structure faible. Pour les industries de pigment (encres et peintures), les noirs de carbone à forte structure donnent une plus faible densité et un meilleur transport dans les liquides [17].

3.4 Techniques et méthodes de caractérisation

Étant donné l'infinité de types de noir de carbone, il devient essentiel de déterminer les propriétés et les caractéristiques mentionnées précédemment. Pour ce faire, plusieurs techniques ont été façonnées et standardisées par les industries de noir de carbone pour bien connaître leurs produits. Parmi ces méthodes et techniques de caractérisation, seulement les plus importantes seront survolées. Ces méthodes importantes sont celles qui permettent de connaître la structure du noir de carbone, la taille des particules, la morphologie des agrégats et la surface spécifique.

3.4.1 Microscopie électronique

Le microscope électronique est l'instrument universel pour mesurer la taille des particules, la dimension et la forme des agrégats. Le microscope électronique à transmission (MET) est plus utilisé que le microscope électronique à balayage (MEB). En effet, le MET est beaucoup plus utilisé lorsqu'on caractérise des poudres nanométriques grâce à la simplicité dans la préparation des échantillons. Le microscope à effet tunnel est également utilisé pour observer la surface du noir de carbone à l'échelle atomique. Ce microscope découvert en 1982 a ouvert des portes sur le monde nanométrique et par conséquent sur le noir de carbone [18] [19]. Toutefois, le MET reste sans contredit l'instrument le plus utilisé pour l'analyse de la morphologie du noir de carbone. La caractérisation en trois dimensions des agrégats de noir de carbone est même effectuée par microscopie électronique à transmission [20].

Les différents grades de noir de carbone sont classés selon la méthode de microscopie électronique à transmission ASTM D1765 [21]. Pour tous les grades, la première lettre N signifie l'appellation normale pour les substances reliées au caoutchouc, le premier chiffre représente la taille moyenne des particules du noir de carbone et les derniers chiffres sont donnés arbitrairement. Par exemple, N330 possède des particules ayant un diamètre moyen de 26 à 30 nm. La surface spécifique peut également être déterminée en relativement bon accord avec les véritables techniques de mesure de surface spécifique grâce aux micrographies électroniques.

3.4.2 Techniques pour la surface spécifique

Les méthodes les plus courantes dans l'industrie du noir de carbone pour déterminer la surface spécifique sont l'adsorption d'azote BET (Brunauer, Emmett et Teller), l'adsorption de CTAB (*cetyl trimethyl ammonium bromide*) en solution aqueuse et l'adsorption d'iode. La méthode BET peut se faire de deux façons : avec un seul point ou avec plusieurs points. L'avantage principal de la méthode BET à un point est la rapidité d'opération et le faible coût associé au test. Par contre, la méthode BET à un point n'est pas aussi précise que la méthode BET à plusieurs points. Cette dernière consiste à reproduire plusieurs cycles d'adsorption et désorption permettant de mesurer une isotherme complète d'adsorption/désorption d'azote. La méthode BET est de loin la plus utilisée des méthodes de caractérisation de la surface spécifique du noir de carbone et elle utilise l'azote comme gaz d'adsorption dû à sa petite taille (16.2 \AA^2) qui lui permet d'entrer dans les micropores. La méthode standard est ASTM D3037 [21].

L'adsorption liquide est également utilisée pour caractériser la surface spécifique. La plus populaire des adsorptions liquides est l'adsorption de CTAB (*cetyl trimethyl ammonium bromide*) ASTM D3765 [21]. Par contre, cette méthode ne donne que la surface externe du noir de carbone étant donné la taille des particules de CTAB. Cette méthode permet aussi d'avoir une bonne approximation des interactions avec les molécules de caoutchouc car les molécules de CTAB ($61,6 \text{ \AA}^2$) ont sensiblement la même dimension que les molécules de caoutchouc. Les surfaces spécifiques calculées par CTAB et BET N_2 des noirs de carbone non-poreux sont en accord. À partir de la surface spécifique BET, l'évaluation de la surface spécifique externe seulement est possible comme le démontre Magee [22]. La méthode d'adsorption d'iode ASTM D1510 [21] est une autre méthode de calcul de surface spécifique, mais elle est de moins en moins utilisée car elle donne seulement une mesure indirecte de la surface spécifique.

3.4.3 Autres techniques de caractérisation

La structure du noir de carbone ou la morphologie des agrégats influence énormément les performances du noir de carbone. La structure du noir de carbone est déterminée par la taille et la forme des agrégats, ces propriétés affectent le compactage, la viscosité, la conductivité électrique et thermique. Pour classer et contrôler la qualité du noir de carbone selon sa structure, une mesure du volume de vide est effectuée soit par densité soit par absorption d'un liquide comme le dibutyle phtalate (DBP) ASTM D2414 [21].

Une autre technique de caractérisation est le pouvoir noircissant ou *tint strenght* qui donne une estimation du renforcement du noir de carbone dans le caoutchouc, ASTM D3265 [21]. La méthode consiste à mesurer le pouvoir réfléchissant d'une petite quantité de noir de carbone mélangée à de l'oxyde de zinc et de l'huile. En comparant avec un échantillon réfléchissant standard, le pouvoir noircissant est obtenu.

L'analyse élémentaire par microscopie électronique ainsi que différentes techniques de caractérisation permettent l'analyse des impuretés du noir de carbone. Le tableau 3.2 résume les différentes techniques de caractérisation du noir de carbone.

TABLEAU 3.2 : TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DU NOIR DE CARBONE.

Méthode	Standard	Commentaires
adsorption d'iode, mg/g	ASTM D1510	mesure indirecte de surface spécifique
BET N ₂ , m ² /g	ASTM D3037	mesure de surface spécifique
CTAB, m ² /g	ASTM D3765	mesure de surface spécifique externe
dimension des agrégats	ASTM D3849	dimension et forme des agrégats par MET
DBP absorption, mL/100g	ASTM D2414	mesure du volume de vide par absorption d'un liquide
pouvoir noircissant, %	ASTM D3265	pouvoir réfléchissant d'un mélange de noir de carbone et d'oxyde de zinc, comparaison avec des standards.
matières volatiles, %	ASTM D1620	perte de masse après calcination à 950°C pour 7 minutes
matières extractibles, %	ASTM D3392	quantité de matières extractibles pendant 8h dans un solvant (toluène)
soufre, %	ASTM D1619	

3.4.4 Techniques de caractérisation envisagées

Pour une étude expérimentale qui veut produire un noir de carbone à haute valeur ajoutée, les techniques de caractérisation utilisées jouent un rôle primordial dans la réussite d'un projet de cette envergure. Plusieurs critères sont importants pour décider quelles méthodes de caractérisation seront utilisées. D'abord, la disponibilité des instruments nécessaires sur le site de l'Université de Sherbrooke est un critère qui permet d'effectuer les analyses rapidement et sans intermédiaire. Ensuite, les coûts (main-d'oeuvre, matériel, matières premières, etc.) de chaque méthode est importante dans un projet où le budget est fixé à l'avance. La rapidité d'exécution de la méthode (incluant les délais de livraison) pour le projet est un critère de moindre importance. Par contre, les méthodes utilisées devront donner des résultats intéressants pour plus d'une

propriété et devront être reconnues par les industries. Le tableau 3.3 résume les différentes techniques et leurs faisabilités.

TABLEAU 3.3 : FAISABILITÉ DES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.

	disponibilité	endroit	coûts	rapidité	intérêt
N₂ BET	oui	C RTP	faible	rapide	très élevé
CTAB	non		faible	lent	élevé
MET	oui	département de génie chimique	moyen	rapide	très élevé
MEB	oui	département de génie chimique	moyen	rapide	élevé
DBP	non		élevé	très lente	élevé
pouvoir noircissant	oui	département de chimie	élevé	normale	moyen
IMPURETÉS					
I.C.P.	oui	département de chimie	élevé	normale	élevé
Analyse élémentaire	oui	département de génie chimique	moyen	rapide	élevé

Parmi toutes les techniques envisagées, les deux techniques retenues pour le projet sont la surface spécifique N₂ BET et la microscopie électronique à transmission. Ces deux techniques combinées ensemble permettront de déterminer adéquatement la surface spécifique de chaque échantillon ainsi que la dimension des particules primaires, la structure du noir de carbone par la morphologie des agrégats. Des mesures d'impuretés par ICP seront effectuées pour vérifier le degré de pureté des échantillons. Le microscope électronique à balayage ainsi que l'analyse élémentaire qui sont jumelées, ont été écartés car la préparation des échantillons était complexe et coûteuse.

CHAPITRE 4

4. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE

4.1 Introduction

L'état où les variables thermodynamiques définissant un système réactionnel sont uniformes et constantes dans le temps et l'espace, est défini comme étant l'équilibre thermodynamique. Toutefois, il est difficile de déterminer l'état d'équilibre d'un système comportant des transformations chimiques car certains taux de réaction peuvent être extrêmement lents ou même imperceptibles à hautes températures. Donc, l'étude thermodynamique d'un système ne permet pas de déterminer la faisabilité d'un procédé quelconque mais seulement de prédire la stabilité, l'apparition et la disparition de certains composés du système réactionnel. L'étude thermodynamique ne permet pas de conclure sur la non-faisabilité d'un système si les rendements calculés sont faibles. C. Laflamme [23] mentionne que l'équilibre n'est pas nécessairement atteint dans un système car il arrive souvent d'observer un maximum dans la concentration d'un produit qui dépasse significativement la valeur prédite par l'équilibre.

Le but d'une étude thermodynamique est d'obtenir les conditions optimales pour lesquelles le ou les produits désirés sont thermodynamiquement favorisés. Pour bien compléter l'étude d'un système réactionnel en entier, il faut non seulement étudier l'aspect d'équilibre thermodynamique mais également l'aspect cinétique des cheminements réactionnels. En joignant les deux études, la prédiction des conditions favorables pour les produits désirés devient beaucoup plus sûre. L'étude expérimentale confirmera ou infirmera les résultats obtenus par les études thermodynamique et cinétique.

4.2 Minimisation de l'énergie libre de Gibbs

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la composition à l'équilibre des produits pour certaines conditions du système. Auparavant, les méthodes utilisaient surtout les constantes d'équilibre pour exprimer l'abondance des espèces choisies [24]. Toutefois, la

méthode la plus courante est la minimisation de l'énergie libre de Gibbs pour obtenir les concentrations des produits à l'équilibre. Cette méthode repose sur le fait que l'énergie libre totale d'un système réactionnel prend une valeur minimale lorsqu'il y a équilibre thermodynamique. En fait, plusieurs techniques numériques permettent d'obtenir la minimisation du potentiel total ou l'énergie libre d'un système. Chaque technique diffère par les hypothèses posées pour résoudre la mathématique de la minimisation.

Les équations de base pour les calculs thermodynamiques reposent sur les bilans de masse et d'énergie des espèces en jeu. L'énergie de Gibbs totale du mélange gazeux (G^t) se traduit par l'expression suivante :

$$(G^t)_{T,P} = G(n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (4-1)$$

où

n_i est le nombre de moles de la substance i ,

G est l'énergie libre de Gibbs.

Par la suite, le bilan de masse sur les espèces atomiques est effectué :

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (k = 1, 2, 3, \dots, t) \quad (4-2)$$

où

A_k est le nombre de moles total de l'élément k ,

a_{ik} est le nombre d'atome de l'élément k dans l'espèce i .

L'énergie libre est directement reliée au potentiel chimique (μ_i) par l'équation suivante :

$$G^t = \sum_i \mu_i n_i \quad (4-3)$$

La définition du potentiel chimique d'espèces gazeuses inclut la fugacité et est défini par la relation suivante :

$$\mu_i = G_i^o + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right) \quad (4-4)$$

où

G_i^o est l'énergie libre de Gibbs en kJ/mole aux conditions de référence (T=298.15K et P=1 atm),

R est la constante des gaz parfait (kJ/moleK),

T est la température (K),

f_i est la fugacité partielle de l'espèce i (atm),

f_i^o est la fugacité partielle de l'espèce i aux conditions de référence (atm).

Le comportement réel d'un gaz est analysé à partir de sa déviation par rapport à l'idéalité du comportement. Cette déviation est souvent exprimée à l'aide d'un facteur de correction appelé coefficient de fugacité Φ_i . Dans un mélange gazeux, l'interaction entre les diverses espèces en présence accentue la déviation du comportement, il devient donc primordial de corriger cette déviation pour obtenir des résultats plus exacts et décrivant mieux la réalité. La définition de la fugacité partielle d'un gaz s'exprime de la façon suivante :

$$\hat{f}_i = y_i \hat{\Phi}_i P \quad (4-5)$$

où

y_i est la fraction molaire de l'espèce i dans la phase gazeuse,

$\hat{\Phi}_i$ est le coefficient de fugacité partiel de l'espèce i,

P est la pression du système (atm).

L'énergie libre de Gibbs d'un mélange homogène composé uniquement d'espèces gazeuses se calcule par l'expression suivante avec une pression voisine de la pression atmosphérique et des températures relativement élevées :

$$\frac{G}{RT} = \sum_i n_i \left(\frac{G_i^o}{RT} + \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right) = \sum_i n_i \left(\frac{G_i^o}{RT} + \ln \frac{n_i}{n_t} + \ln \frac{P}{1 \text{ atm}} \right) \quad (4-6)$$

où

n_t est le nombre total de moles du système.

Il arrive souvent que les systèmes étudiés ne soient pas complètement homogènes, qu'il existe en fait une autre phase liquide ou solide, des espèces dites condensées. Pour minimiser l'énergie libre totale d'un système hétérogène, un terme supplémentaire doit apparaître dans l'équation (4-6) pour tenir compte de toutes les espèces condensées. Toutefois, l'hypothèse que ces dernières sont insolubles entre elles doit être posée pour faciliter la résolution du système hétérogène. L'équation (4 -6) devient :

$$\frac{G}{RT} = \sum_i n_i \left(\frac{G_i^\circ}{RT} + \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right) = \sum_i n_i \left(\frac{G_i^\circ}{RT} + \ln \frac{n_i}{n_i^\circ} + \ln \frac{P}{1 \text{ atm}} \right) + \sum_s n_s \frac{G_s^\circ}{R} \quad (4 -7)$$

où

n_s est le nombre de moles de l'espèce condensée s ,

G_s° est l'énergie libre de Gibbs de l'espèce condensée s aux conditions de référence.

L'application de l'équation (4 -7) ne s'étend pas seulement aux systèmes hétérogènes mais aussi aux systèmes ayant des composés inertes ou ioniques présents. Chaque inerte est traité de la même manière par les bilans sur les éléments atomiques et électroniques. Pour les calculs, le programme de simulation d'équilibre thermodynamique ÉQUIL100 conçu et développé à l'Université de Sherbrooke au département de génie chimique par [25] est utilisé. Ce programme se sert de la méthode de Newton modifiée pour minimiser l'énergie totale du système par l'équation (4 -7). Une fois la composition molaire initiale et le nombre de composés qui peuvent se retrouver dans les produits sont connus, le programme permet de calculer l'équilibre thermodynamique à une température donnée ou sur un intervalle de températures. Les seules données nécessaires sont les couples température; énergie libre de Gibbs (T,G) pour chaque constituant du système réactionnel.

4.3 Sources des données thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques nécessaires pour la simulation des équilibres sont les couples température et énergie libre de Gibbs. Pour les produits organiques, ces propriétés sont faciles à obtenir. D'abord, les tables TRC [26] donnent les données chimiques, physiques et thermodynamiques pour tous les hydrocarbures. Les tables JANAF (1985) [27] donnent

également les propriétés thermodynamiques de la plupart des composés organiques et d'une grande partie des composés inorganiques. En recoupant ces deux références, les couples (T,G) sont facilement déterminés pour des étendues de températures allant pour la plupart des composés de 0 à 6 000 K. Parfois les limites supérieures des étendues de température sont 1 500K ou 3 000 K, pour obtenir les données jusqu'à 6 000 K des extrapolations reposant sur une régression linéaire des trois ou quatre dernières données des références. Ces estimations sont jugées valables pour les calculs d'équilibre thermodynamique.

Une autre source de données est l'article de Duff & Bauer [28] qui permet de calculer l'énergie libre pour des composés organiques. La formule utilisée par Duff & Bauer est la suivante :

$$\frac{(F_T^\circ - H_0^\circ)}{RT} = a(1 - \ln T) - bT - \frac{1}{2}cT^2 - \frac{1}{3}dT^3 - \frac{1}{4}eT^4 - k \quad (4 -8)$$

où

F_T° est l'énergie libre du composé à la température T,

H_0° est l'enthalpie de formation du composé,

a,b,c,d,e,k sont des constantes données par Duff & Bauer, 1962, [28]

R est la constante des gaz parfaits,

T est la température.

Les constantes a,b,c,d,e,k sont données pour 71 composés organiques (C/H) [28]. Toutefois, il existe quelques incohérences dans les données. Par exemple, pour ce qui est de l'acétylène, plusieurs auteurs avaient de l'acétylène présent à une fraction massique supérieure à 0.0001 [23][28] à partir d'une température de 1 500 K tandis que les premières simulations effectuées sur EQUIL100 ne montraient aucune trace d'acétylène. Les données de l'acétylène prises dans JANAF se sont avérées très différentes des données prises dans les tables TRC et calculées avec l'équation (4 -8) de Duff & Bauer (voir tableau 1A à l'annexe A). En effet, le graphique suivant permet de bien distinguer les différences fondamentales entre les références, c'est-à-dire que la pente des données de Janaf est positive contrairement aux deux autres références. Si l'énergie libre de Gibbs augmente, alors la concentration du composé diminue et même parfois n'apparaît pas du tout. Il faut noter également que toutes les données ont été calculé par les auteurs selon

l'état de référence à 298.15 K et 1 atmosphère. Les données des tables TRC ont été finalement choisies étant donné que ces tables sont faites expressément pour les hydrocarbures et les composés organiques. Comme les résultats avec les couples des tables TRC concordent bien avec les résultats obtenus par Duff & Bauer [28] ainsi que C.Laflamme [23], l'utilisation des données des tables TRC est considérée comme valable. Plusieurs vérifications des données ont été effectuées mais aucunes différences semblables aux différences trouvées sur l'acétylène n'ont été remarquées. Tous les composés utilisés par le programme de simulation ÉQUIL100 sont énumérés au tableau 2A à l'annexe A.

Malgré les risques d'inexactitude de certains résultats ayant rapport aux références et aux extrapolations, l'étude thermodynamique est considérée valable dans la mesure où elle ne s'éloigne pas trop des résultats de la littérature. De plus, cette étude est complémentaire aux études cinétique et expérimentale.

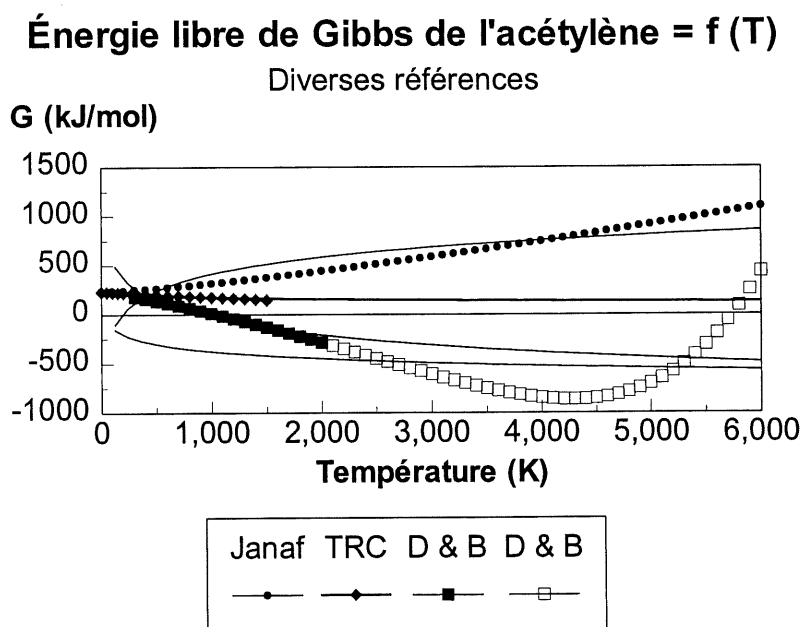


Figure 4.1 : Énergie libre de Gibbs en fonction de la température pour l'acétylène selon différents auteurs.

4.4 Analyse des systèmes réactionnels

Pour bien déterminer un équilibre thermodynamique, tous les composés chimiques ayant une certaine stabilité doivent être considérés. Le nombre de ces composés devient très important pour des systèmes réactionnels impliquant le carbone et l'hydrogène, mais des études thermodynamiques préalablement faites ont cerné le large éventail d'espèces chimiques possédant une certaine stabilité à diverses températures [23][28]. En effectuant les premières simulations d'équilibre thermodynamique avec le carbone solide, les résultats obtenus sont satisfaisants mais sont-ils le reflet de la réalité. En effet, plusieurs auteurs [23][28] ont posé l'hypothèse d'un état de pseudo-équilibre qui durerait quelques centaines de microsecondes avant l'apparition des premières particules de carbone solide. Bien que cette hypothèse semble artificielle, elle est significative au niveau de la cinétique des systèmes réactionnels carbone-hydrogène car cet état décrit bien plusieurs expériences de détonation et de "shock tube" où les composés gazeux sont en équilibre quelques fractions de seconde avant la précipitation des particules solides [28]. Cette hypothèse est le pourquoi des simulations thermodynamiques sans carbone solide. Ce pseudo-équilibre permet de déterminer les plages d'équilibre des substances carbonées sous forme gazeuse.

Duff & Bauer ne considèrent que le benzène et les composés aromatiques à un cycle. Cependant, pour mieux adapter le système réactionnel, quelques polyaromatiques seront considérés dans la simulation d'équilibre thermodynamique. Toutes les simulations effectuées sans et avec carbone solide vont permettre, jumelées avec les études cinétique et expérimentale, de déterminer la meilleure plage de conditions pour optimiser la production de noir de carbone et ainsi obtenir un procédé plus rentable énergétiquement et économiquement. L'utilisation du butane dans la phase expérimentale I et celle du propane dans la phase expérimentale II comme source de noir de carbone vont également permettre de bien cerner l'étude thermodynamique du gaz naturel en regroupant l'étude du propane avec celle du méthane réalisée par Bergeron [29]. Les résultats de l'étude thermodynamique préliminaire utilisant le n-butane comme source de noir de carbone sont présentés à l'annexe A. Les paramètres étudiés sont la variation du rapport C/H par l'augmentation ou la diminution du propane injecté dans le plasma et l'injection involontaire de

substances indésirables. Toutes les simulations tiennent compte des gaz plasmagènes Ar-H₂ (120 L/min (STP)-9 L/min (STP)). De plus, deux simulations tenant compte d'une fuite d'air et d'une fuite d'eau dans le système expérimental ont été réalisées pour prévoir les composants produits lors d'une telle situation.

4.4.1 Système Ar-H₂-C₃H₈

Le système argon-hydrogène-propane est un système ressemblant aux systèmes carbone-hydrogène étudiés par Duff & Bauer ainsi que C. Laflamme avec comme seule différence l'argon présent dans les composés initiaux. Toutefois, l'argon étant un gaz noble, il ne réagit pas avec son environnement (inerte) et seulement à très hautes températures, il perdra un ou plusieurs électrons de sa dernière couche électronique (plasma). Voici maintenant la liste des variations de quantité de propane injectée sans carbone solide :

- 10 L/min (STP) de propane : rapport C/H = 0.306
- 20 L/min (STP) de propane : rapport C/H = 0.337 (figure 4.2)
- 50 L/min (STP) de propane : rapport C/H = 0.359

Pour toutes les simulations sans carbone solide, le méthane est présent de manière constante jusqu'à une température fixe selon le débit de propane (1 000 K pour 10 L/min (STP), 900 K pour 20 L/min (STP), 800 K pour 50 L/min (STP)) et diminue de manière exponentielle, la pente est inversement proportionnelle au débit de propane. L'acétylène présente une augmentation rapide à partir de 1 200 K pour atteindre un maximum de concentration entre 1 500 et 2 000 K et diminuer graduellement par la suite. Dans l'étendue de températures de 2 000 K à 4 000 K, les familles de carbone lié à un hydrogène ou encore seul (C₄H, C₃H, C₂H, C₂ et C₃) sont présentes en forme de dôme. À des températures de 1 500 à 3 500 K pour le C₄H₂ et de 1 700 à 3 400 K pour le C₆H₂, ces deux substances sont présentes mais, faiblement concentrées. Le phénantrène, le naphthalène et le benzène présentent tous une concentration en forme de dôme très prononcé avec un maximum de concentration à 1 300 K. Les profils de concentration de l'anthracène et l'éthane sont pratiquement identiques aux précédents mais avec un maximum plus faible à une température d'environ 1 350 K (voir figure 4.2). L'hydrogène moléculaire diminue doucement à hautes températures en même temps que l'hydrogène monoatomique apparaît.

Pour des débits différents de propane, les mêmes profils reviennent avec une concentration plus élevée (voir annexe A) et seuls les C_4 , C_5 , le toluène et le C_4H_3 disparaissent à faible débit (10 L/min (STP)). Par exemple, les composés C_xH_2 présentent la même forme de courbe avec des maxima plus élevés mais, sensiblement aux mêmes températures. Le même phénomène se produit pour les C_xH et les C_2 et C_3 sauf que les températures sont décalées vers des plus faibles températures. Les composés aromatiques et polyaromatiques (C_6H_6 , C_7H_8 , $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$ (P pour phénanthracène et A pour antracène)) ont le même profil avec des maxima plus élevés et des températures similaires. L'hydrogène possède un profil différent, il n'est pas présent à basses températures (< 600 K), augmente rapidement en concentration pour atteindre un plateau (maximum) et diminue graduellement avec l'augmentation d'hydrogène moléculaire. Pour un débit de 10 L/min (STP), l'hydrogène était présent à basses températures (< 900 K) et exhibait le même profil que pour un débit de 20 L/min (STP) à hautes températures (> 900 K). Pour un débit de 50 L/min (STP) de propane, les familles de courbes possèdent la même forme avec une concentration plus élevée. Les nouveaux composés qui apparaissent sont le $C_{12}H_{10}$, le C_2H_6 et le C_3H_4 P (propadiène).

4.4.2 Système Ar- H_2 - C_3H_8 -Air

En cas de fuite d'air, une simulation a été effectuée pour vérifier l'équilibre thermodynamique (figure 4.3). Il faut noter toutefois que la fuite peut survenir près de la zone chaude du plasma ou loin de celle-ci où l'air ne sera pas impliqué directement dans la formation de nouveaux produits. Le débit d'air utilisé est 1 litre par minute ce qui équivaut à 0.7% du débit total de gaz. L'hypothèse que l'air est composé de 79% molaire d'azote (N_2) et de 21% molaire d'oxygène (O_2), est considéré valable malgré les traces existantes des autres gaz entrant dans sa composition. Le dioxyde de carbone (CO_2) apparaît seulement à basses températures (jusqu'à 650 K) et avec la diminution de sa concentration, la concentration de monoxyde de carbone augmente pour atteindre un plateau à partir de 700 K jusqu'à 4 000 K. L'azote présente une concentration constante de 300 K à 1 200 K, et dès que le cyanure apparaît l'azote diminue pour augmenter de nouveau avec la baisse de concentration du HCN. Ce dernier a un plateau de concentration de 1 900 K à 3 000 K. Tous les autres composés en carbone-hydrogène présentent le même type de courbe avec une concentration moindre.

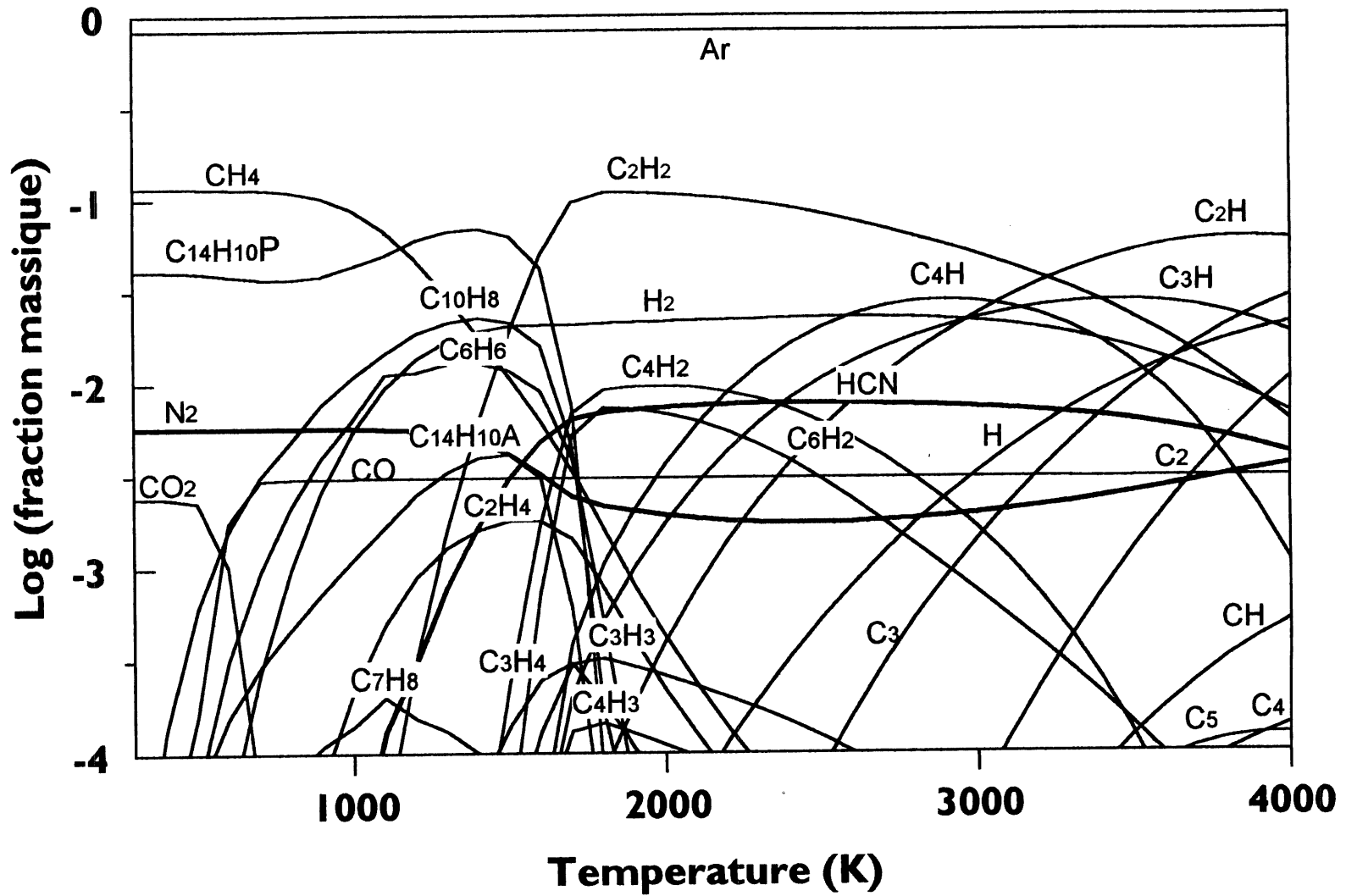


Figure 4.3 : Équilibre thermodynamique avec 20 L/min (STP) de Propane en absence de carbone solide, à pression atmosphérique et avec une fuite d'air (1 L/min (STP)).

4.4.3 Système Ar-H₂-C₃H₈-Eau

Pour ce qui est d'une fuite d'eau, c'est-à-dire d'une fuite au niveau du système de refroidissement, la simulation ressemble beaucoup à celle effectuée avec une fuite d'air. L'ajout d'H₂O dans le système a pour effet d'augmenter la concentration d'hydrogène et donc de diminuer le rapport C/H. L'oxygène se lie avec un carbone pour former du CO₂ à basses températures (jusqu'à 700 K) et du CO à partir de 500 K jusqu'à 4 000 K (figure 4.4). Les formes des courbes sont identiques aux autres graphiques.

4.4.4 Système Ar-H₂-C₃H₈ (avec carbone solide)

La figure 4.5 montre l'équilibre thermodynamique du système réactionnel Ar-H₂-C₃H₈ avec toutes les phases condensées, par conséquent avec le carbone solide. L'apparition du carbone solide est de 300 K à 3 200 K. Son profil de concentration possède un plateau important pour une plage de températures allant de 1 000 K à 2 900 K. Le carbone solide fait disparaître toutes traces d'hydrocarbures polyaromatiques. L'acétylène est encore présent avec un profil ressemblant à un dôme où sa concentration maximale se situe à 3 200 K, la température à laquelle le carbone solide disparaît. D'ailleurs, les maxima de concentration du C₄H₂ et du C₆H₂ se trouvent dans la même zone de température (aux alentours de 3 200 K). Les autres composés présentent les mêmes profils que ceux montrés par la simulation sans carbone solide.

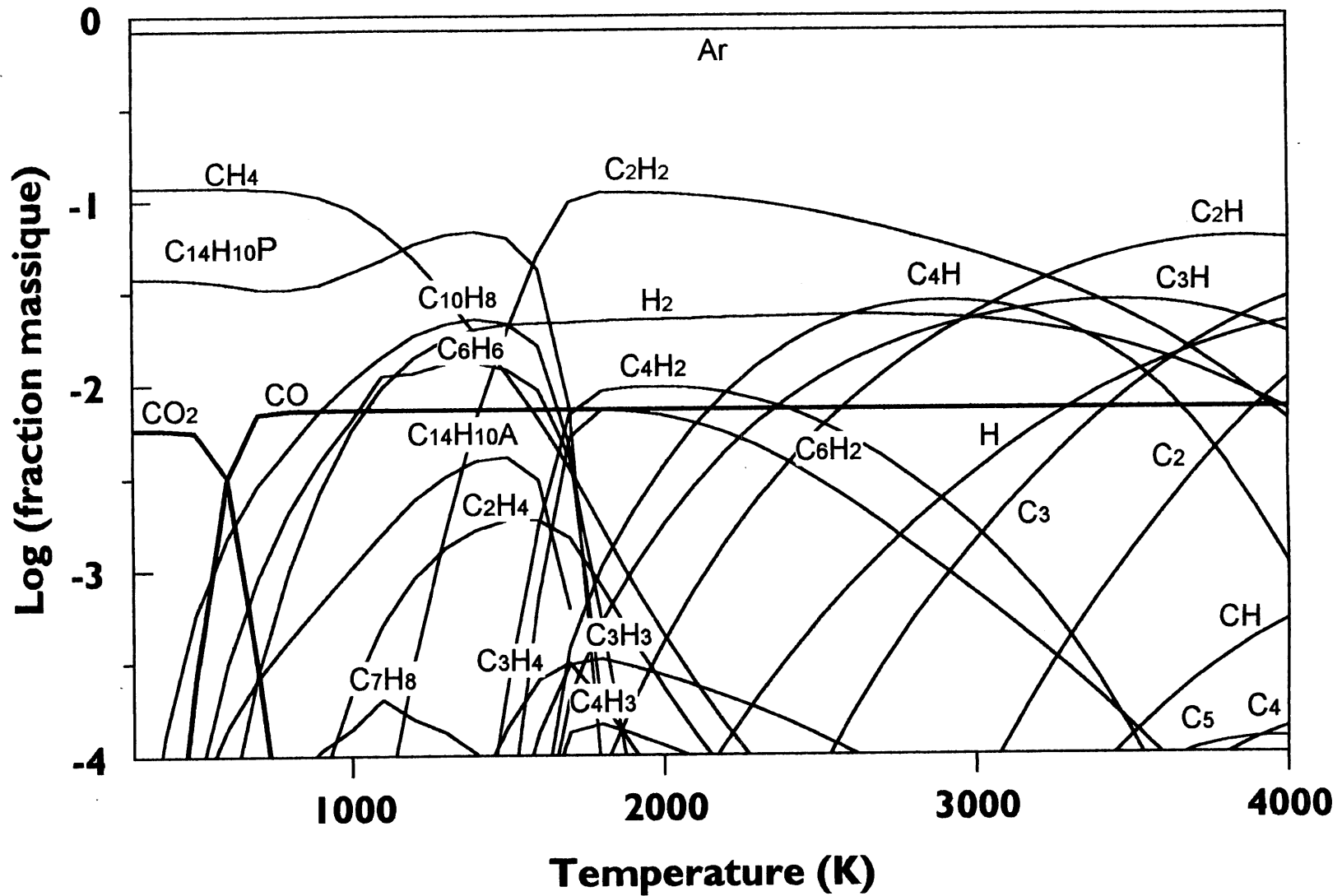


Figure 4.4 : Équilibre thermodynamique avec 20 L/min (STP) de Propane en absence de carbone solide, à pression atmosphérique et avec une fuite d'eau (1 L/min (STP)).

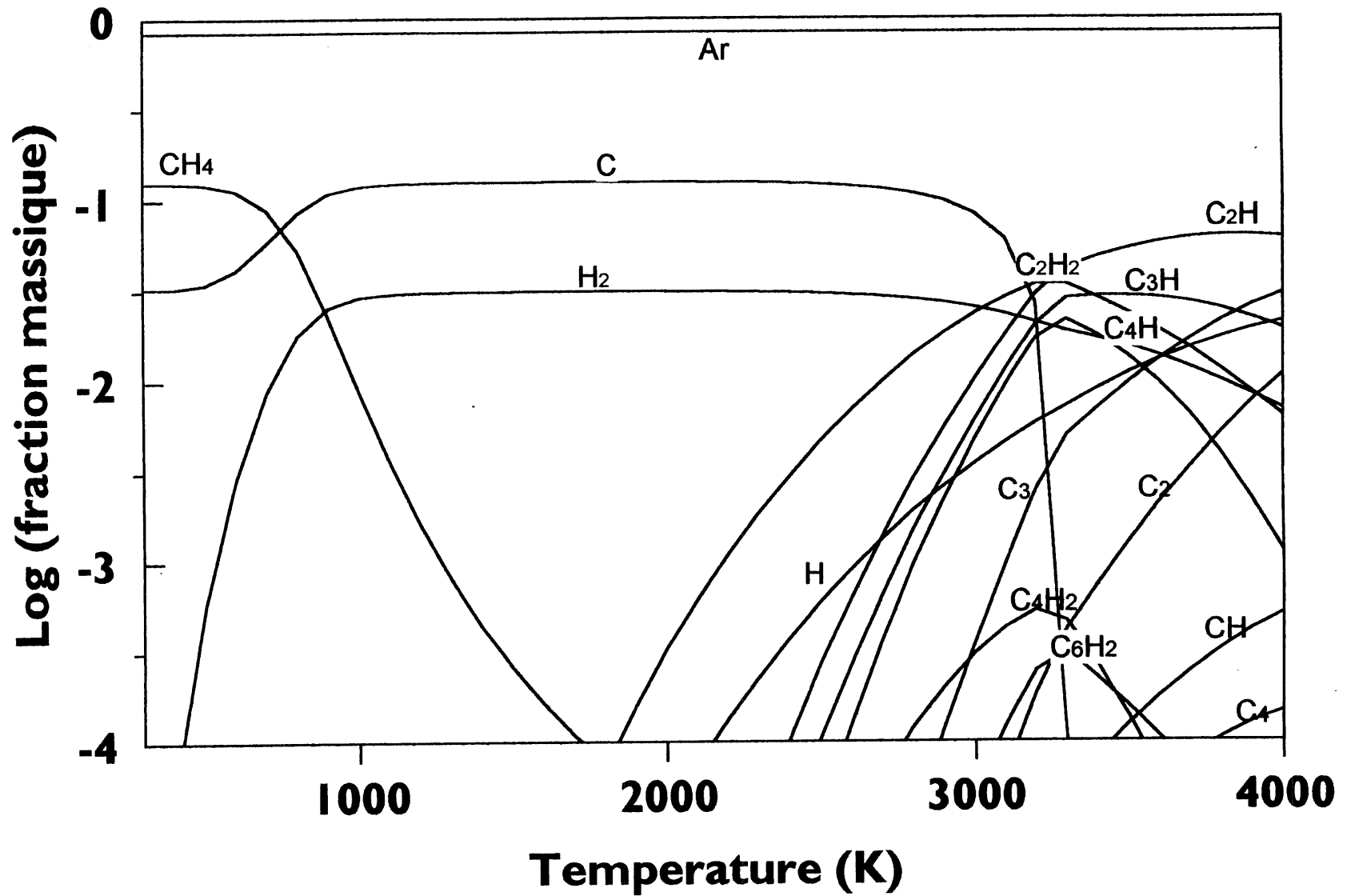


Figure 4.5 : Équilibre thermodynamique avec 20 L/min (STP) de Propane en présence de carbone solide, à pression atmosphérique.

4.5 Aspects cinétiques

Bien que la pyrolyse des hydrocarbures en milieu plasma fut largement étudiée par plusieurs chercheurs, le comportement du propane en milieu plasma fut très étudié. Mogel et Eremin (1970) [30] ont étudié la pyrolyse du propane dans un plasma à hydrogène. Selon leurs observations, le schéma réactionnel suivant fut suggéré :

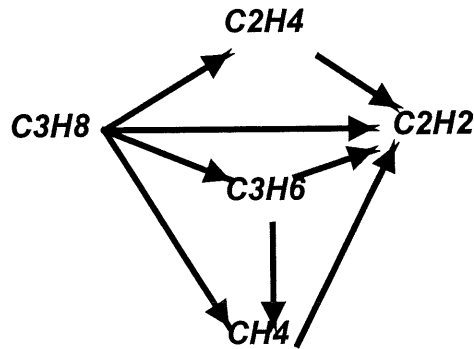


Figure 4.6 : Schéma réactionnel de la décomposition du propane selon Mogel et Eremin [30]

Gladisch (1969) [30] a étudié la décomposition du propane sans apporter de mécanismes de formation de produits. Il a toutefois étudié l'effet d'une trempe rapide pour produire de l'acétylène et de l'éthylène en forte concentration. De Vynck (1967) [30] a également étudié la conversion de propane dans un plasma d'argon et il a identifié les produits majeurs qui sont l'acétylène, l'éthylène et le méthane. Steingaszner et coll. ont étudié la décomposition thermique du propane dans un plasma d'hydrogène [30]. Ils ont repris les différentes études mentionnées précédemment et ils ont déterminé des mécanismes plausibles de formation de produits à partir de propane dans un plasma à hydrogène.

Ils ont utilisés du deutérium comme gaz plasmagène ce qui permettait de suivre l'évolution de la réaction et déterminer si les produits obtenus réagissaient avec le milieu plasmagène. En résumé, la décomposition du propane sous des conditions de plasma à l'hydrogène suivrait deux voies distinctes :

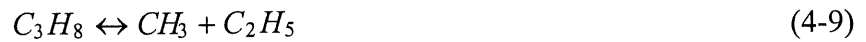
- La formation directe d'acétylène par les intermédiaires CH.
- La décomposition radicalaire en méthyl, éthyl et hydrogène radicalaires, qui par différents chemins réactionnels donnent de l'éthane, du méthane, de l'éthylène et du propylène.

Les taux de ces deux réactions parallèles dépendent de la température. En effet, selon leurs résultats, à hautes températures, la formation directe de l'acétylène est plus rapide que la voie radicalaire qui est expliqué par l'obtention d'un ratio acétylène sur éthylène plus élevé à plus haute conversion de propane, c'est-à-dire à plus haute température [30].

La pyrolyse d'hydrocarbures dans un plasma donne une grande quantité d'acétylène seulement à des températures supérieures à 1200K et l'enthalpie de formation d'acétylène à partir d'hydrocarbures est élevée (4-5 kW h/kg C₂H₂) ce qui demande une grande quantité d'énergie du système plasma. Le temps de réaction ne doit pas excéder quelques millisecondes pour éviter une transformation de l'acétylène. Quand la chaîne d'hydrocarbures augmente, le rendement en acétylène ainsi que l'énergie spécifique de formation diminuent de 55% et 11.8 kWh/kg C₂H₂ pour le méthane à 40% et 9 kWh /kg C₂H₂ pour le butane.

Ces données cinétiques proviennent des nombreuses recherches effectuées par les russes et la compagnie Hüls. Les produits secondaires de ce procédé sont surtout du diacétylène C₄H₂, du méthane CH₄ qui provient d'une recombinaison de radicaux et de la matière première qui n'a pas réagit, du benzène, du cyanure HCN et du noir de carbone. À partir du benzène, plusieurs réactions secondaires avec des radicaux vont aboutir aux PAH. Les réactions secondaires pour les procédés de production de noir de carbone à partir de plasmas thermiques sont sensiblement les mêmes. Toutefois, pour l'obtention de l'acétylène qui est un intermédiaire dans la pyrolyse du méthane et des autres hydrocarbures légers, une trempe rapide est nécessaire. Cette dernière n'est pas utile pour obtenir un haut rendement en noir de carbone. Il faut avoir un temps de résidence assez long pour permettre un transfert massique et thermique adéquat. C.Laflamme énumère de façon exhaustive les réactions en jeu dans un plasma thermique pour la décomposition

d'hydrocarbures [23]. Les réactions cinétiques importantes pour la décomposition du propane sont les suivantes :



La formation du radical CH_3 est très importante puisqu'il entraîne la formation de l'acétylène, du méthane et par la suite des composés C_xH qui sont les plus importants producteurs de noir de carbone. Le C_2H_6 et le C_2H_4 proviennent également du radical CH_3 mais aussi, ils peuvent être produit par hydrogénation ou déhydrogénation des radicaux C_2H_5 ou C_2H_3 . L'acétylène est non seulement précurseur pour le noir de carbone, mais il est aussi l'intermédiaire pour la formation des cycles aromatiques et des PAH.

4.6 Discussion

L'objectif de l'étude thermodynamique est de déterminer les plages de conditions optimales pour obtenir le ou les produits désirés. Les simulations réalisées ont permis de vérifier l'influence du rapport C/H sur les fractions massiques et les températures des divers produits obtenus. De plus, il est important de rappeler que le carbone solide a été omis dans plusieurs simulations pour avoir une idée des composés obtenus. En effet, plusieurs auteurs [23][28] mentionnent et utilisent cette hypothèse pour ce genre de simulations thermodynamiques. Ils parlent surtout de pseudo-équilibre qui durerait quelques centaines de microsecondes avant la formation de particules condensées (carbone solide). Un autre point important des simulations est le manque de cohérence pour certaines données dont les données de l'éthyne ou acétylène. Les extrapolations sont également une autre source d'incertitude qui peut s'avérer néfaste aux simulations. Il faut être prudent quant aux résultats obtenus et combiner ces derniers avec les études cinétique et expérimentale pour obtenir un schéma complet et plus précis de la situation réactionnelle.

En analysant les figures obtenues, la plage optimale de production de noir de carbone (carbone solide) est de 1 600 K à 1 900 K où seul le carbone solide, l'hydrogène et l'argon sont présents. À une température inférieure à 1 600 K, le méthane est présent en quantité non-négligeable. Au-delà de 1 900 K, la concentration de l'acétylène augmente significativement jusqu'à l'atteinte de sa concentration optimale à 3 200 K. Cette température correspond à la disparition du carbone solide. La fuite d'air est probablement la plus nuisible car aux températures près de 2 000 K, le cyanure se retrouve à son maximum. Ce dernier étant très toxique et dommageable pour la santé, il est préférable de ne pas l'obtenir du tout ou en très faibles concentrations et de s'assurer d'un bon système d'aération. Les fuites d'eau et d'air amènent le même problème environnemental que les procédés traditionnels en émettant du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone. En plus, ces deux espèces prennent du carbone ce qui diminue le rendement d'un procédé de production de noir de carbone. Aux plages de températures souhaitées, seul le monoxyde de carbone s'y retrouve. Toutefois, les fuites étant faibles, la concentration du CO est beaucoup plus faible que la concentration de CO₂ ou de CO pour les procédés traditionnels. De plus, l'endroit de la fuite est important car plus la fuite sera loin de la zone chaude, moins de HCN ou de CO seront produits.

L'hypothèse du pseudo-équilibre a permis de voir que les hydrocarbures polyaromatiques sont présents et importants à des températures allant de 800 K à 1 700 K. En plus, la concentration maximale d'acétylène est déplacée à une température avoisinante à 2 000 K. En terminant, l'étude thermodynamique a permis d'avoir une idée générale des produits possibles à différentes températures selon la minimisation de l'énergie libre de Gibbs. Toutefois, une certaine prudence est de mise quant aux conclusions obtenues. En effet, les incertitudes causées par les sources de données parfois divergentes, par les extrapolations chez certains composés peuvent influencer sur les résultats obtenus. Il ne faut pas également oublier que l'étude thermodynamique n'est qu'une partie des réponses attendues, l'étude cinétique et l'étude expérimentale permettront de bien cerner toutes les questions entourant la production optimale de noir de carbone et d'hydrogène.

CHAPITRE 5

5. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

5.1 Introduction

L'étude expérimentale s'avère être le coeur du projet de recherche et de développement d'un procédé par plasma inductif de production de noir de carbone. Cette étude permettra avec la combinaison de l'étude thermodynamique et cinétique de vérifier la faisabilité d'un tel procédé en plus de déterminer les paramètres susceptibles d'être importants voir même primordiaux lors d'une mise à l'échelle. Étant donné l'ampleur du projet de recherche, deux études en maîtrise se complètent pour atteindre les buts. La présente étude expérimentale considère la fraction des hydrocarbures plus lourds dans le gaz naturel comme matière première du procédé. En effet, le projet est la synthèse du noir de carbone à partir du gaz naturel.

Dans un premier temps, une étude expérimentale préliminaire a été réalisée afin d'apprécier l'effet de certaines conditions expérimentales sur la production et la valeur du noir de carbone [31]. Une fois les paramètres importants cernés et les difficultés majeures comprises et surmontées, une mise à l'échelle du procédé a été effectuée dans le but de fonctionner à plus haut débit de matière première ainsi qu'à plus haute puissance. Cette mise à l'échelle passait par des étapes comme le design du réacteur, l'installation d'un filtre en continu et la planification d'essais à haut débit de matière première.

La phase I du projet, les essais préliminaires, a été rédigé sous forme de rapport technique à l'interne [31]. Ce rapport, bien que confidentiel, détaille les résultats obtenus lors des essais préliminaires. La section 5.2 de ce présent chapitre résume le rapport interne avec l'accent sur les essais utilisant le n-butane comme matière première. Par la suite, la phase II avec l'utilisation du propane, est détaillée et analysée en profondeur pour permettre de tirer les conclusions adéquates. Une autre section importante de ce chapitre est la section traitant du comportement de la filtration en continu. En effet, l'analyse de différentes températures de filtration sur la valeur du

noir de carbone ainsi que le comportement du système en général avec un filtre utilisant un jet de gaz à contre-courant pour décoller le gâteau sont importants pour la construction éventuelle d'une usine de production de noir de carbone utilisant les plasmas thermiques. Ce chapitre se termine par une discussion complète de l'étude expérimentale et des résultats des phases I et II du projet.

5.2 Phase I : essais préliminaires

5.2.1 Méthodologie expérimentale

Les essais préliminaires ont pour objectif d'étudier l'influence de certaines conditions d'opérations sur la production et la valeur du noir de carbone. Cette étude paramétrique s'effectue à l'aide d'un cas de base établi préalablement et exécuté plusieurs fois. Puis, une variation d'un paramètre est imposée. Un seul paramètre diffère par essai, car les conditions plasmas sont difficilement exactes de fois en fois. Il devient donc impossible, vu la quantité de paramètres et le temps pour les réaliser d'effectuer un plan d'expérimentation factoriel ou même un plan d'expérimentation factoriel fractionné. Les interactions de paramètres sont donc omises. Voici la liste de ces paramètres :

- Pression dans le système,
- Puissance fournie par la torche,
- Débit de méthane,
- Injection radiale de méthane,
- Injection axiale de méthane,
- Gaz porteur avec injection radiale,
- Gaz porteur avec injection axiale,
- Restriction à la sortie de la torche,
- Garnissage avec injection radiale,
- Garnissage avec injection axiale,
- Production importante avec injection radiale,
- Production importante avec injection axiale,
- Injection radiale de n-butane,
- Injection axiale de n-butane.

Le cas de base est le suivant :

- Générateur haute fréquence 3 MHz, Lepel Corporation : HF-50,
- Torche Tekna : PL-50,
- Gaz plasmagène : Argon (30 L/min (STP)),
- Gaz d'enveloppe : Argon / Hydrogène (90 L/min (STP) / 9 LPM),
- Gaz de procédé : Méthane (10 L/min (STP)),
- Pression : 600 Torr,
- Puissance nominale fournie par le générateur : 25 kW.

D'abord, le cas de base fut effectué plusieurs fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Lors des expériences, les mesures de températures de l'eau des différents circuits de refroidissement ont été notées pour connaître la répartition de l'énergie. De plus, ces mesures permettent de déterminer l'atteinte du régime permanent avant l'injection du gaz de procédé et une fois que le gaz de procédé est injecté. La quantité de noir de carbone ainsi qu'une analyse de l'effluent gazeux par chromatographie permettent de calculer les rendements de réaction et de récupération. De cette quantité de noir de carbone produite, une caractérisation adéquate est effectuée (voir chapitre 3 et section 5.2.3).

5.2.2 Montage et procédure expérimentales

Le montage expérimental se sépare en quatre grandes unités : le générateur ; la torche à plasma ; le réacteur et le filtre (voir figure 5.1). Chaque unité joue un rôle essentiel dans le procédé et une bonne compréhension de chacune d'entre elle permettra de réaliser adéquatement la mise à l'échelle.

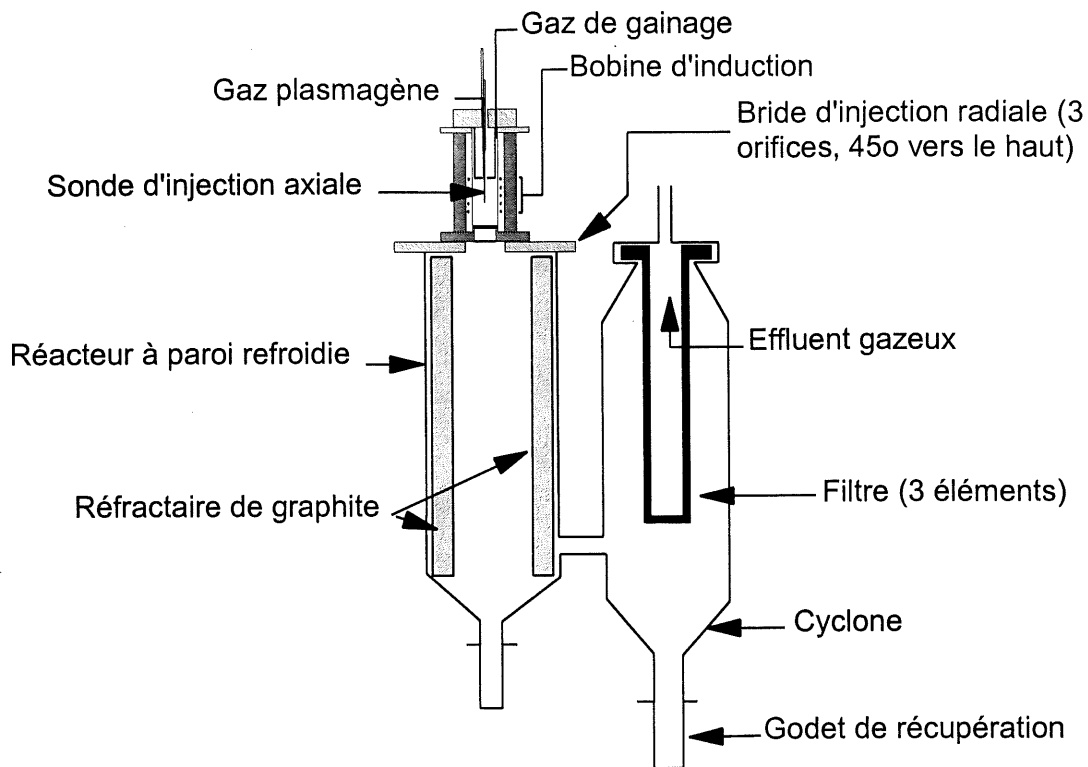


Figure 5.1 : Montage expérimental du procédé de production de noir de carbone par plasma inductif (CRTP-HF50).

Générateur. Le générateur sert à créer le champ électro-magnétique nécessaire pour ioniser le gaz plasmagène et ainsi obtenir un plasma thermique. Ce générateur à haute fréquence (3 MHz) peut fournir une puissance au plasma de 50 kW (incluant les pertes à la torche). Toutefois, le bruit magnétique affecte les instruments électroniques, ce qui rend l'instrumentation difficile.

Torche à plasma. La torche à plasma utilisée est un modèle PL-50 de la compagnie Teckna. À l'aide d'une bobine d'induction, la torche ionise le gaz plasmagène. Un gaz d'enveloppe ou de gainage sert à confiner le plasma et à protéger les parois de sa chaleur intense.

Réacteur. Le réacteur consiste en un cylindre d'acier inoxydable d'un diamètre interne de 15 cm et d'une longueur de 50 cm. Ce réacteur possède une double-paroi pour le refroidir (manteau de

refroidissement). À l'intérieur du réacteur, une enveloppe de réfractaire cylindrique d'un diamètre interne de 6 cm et d'un diamètre externe de 10 cm permet de garder la chaleur à l'intérieur de la zone réactionnelle. Le matériau réfractaire utilisé est le graphite (propriétés à l'annexe B). Un hublot de quartz permet de voir la couleur du graphite au cours du préchauffage et de l'injection. Le système d'injection radiale est une bride refroidie à l'eau qui relie la torche au réacteur. Quatre trous orientés à 45° vers le haut, c'est-à-dire directement dans le plasma à la sortie de la torche, permettent au gaz de procéder d'atteindre les zones chaudes. Quant à l'injection axiale, elle s'effectue à l'aide d'une sonde placée directement dans la torche à plasma, sous la bobine d'induction.

Filtre. L'unité de filtration est constituée de trois éléments de métal poreux placés dans un cylindre d'acier inoxydable à double-paroi pour le refroidissement. L'échantillonnage de l'effluent gazeux s'effectue à la sortie des éléments de filtration. Le filtre de métal poreux fonctionne en batch ce qui limite les essais de longue durée ou de forte production.

Procédure expérimentale. Toutes les expériences ont été réalisées de la même manière. D'abord, on démarre le plasma à basse pression avec seulement de l'argon. Par la suite, on augmente la puissance fournie par la torche jusqu'à environ 15 kW, puis on commence à ajouter de l'hydrogène comme gaz d'enveloppe. Ensuite, les conditions d'opération sont stabilisées, la pression est ajustée à environ 550 Torr et le préchauffage de l'enveloppe réfractaire débute. Après une quinzaine de minutes, l'injection du gaz de procédé commence. Tout au long de l'expérience, un suivi régulier des thermomètres et débitmètres des circuits de refroidissement est fait.

5.2.3 Principaux résultats

Les résultats sont séparés en trois grandes sections. Premièrement, le bilan énergétique qui englobe la répartition de l'énergie et les efficacités de couplage et de la torche est analysé. Deuxièmement, le bilan massique est traité avec la chromatographie de l'effluent gazeux et la

récupération du noir de carbone. Finalement, la caractérisation et les propriétés du noir de carbone sont discutées.

Analyse énergétique. La répartition de l'énergie dans les différents circuits de refroidissement, l'efficacité de la torche et l'efficacité du couplage sont les trois calculs servant à analyser le bilan énergétique. D'abord, les cas de base ont donné une répartition d'énergie moyenne présentée dans le tableau 5.1.

TABLEAU 5.1 : RÉPARTITION DE L'ÉNERGIE POUR LES CAS DE BASE.

Endroit	% de l'énergie	kW
Torche et sonde	50	12.5
Réacteur et filtre	45	11.25
Générateur (Condenseur et Bobine)	5	1.25
Total	100	25

Cette répartition est calculée à partir des kW dissipés dans chaque circuit d'eau de refroidissement divisés par la puissance fournie par le générateur.

L'efficacité de la torche est le rapport de l'énergie récupérée au réacteur et au filtre sur l'énergie totale fournie par le système ($I_p \cdot V_p$). Pour l'efficacité de couplage, on utilise le rapport entre les énergies récupérées au réacteur, au filtre, à la sonde et à la torche sur l'énergie totale fournie au système ($I_p \cdot V_p$). L'efficacité moyenne de la torche pour les essais préliminaires se situe à environ 35%. Pour l'efficacité de couplage, la moyenne des essais préliminaires est d'environ 85%. Les paramètres étudiés ont peu d'influence sur les efficacités et la répartition de l'énergie .

Analyse massique. Lors des essais préliminaires, le bruit électro-magnétique rendait l'instrumentation difficile. La chromatographie devait être effectuée à partir des échantillons récoltés dans des sacs d'échantillonnage. La mauvaise qualité de la ligne de base rendait l'analyse

quantitative des composés hasardeuse. En effet, les temps de rétention des divers composés analysés variaient. La principale hypothèse retenue expliquant ce phénomène, est la mauvaise intégration de l'aire des pics à cause de la ligne de base additionnée avec la possibilité d'une fuite dans le système d'échantillonnage et d'injection au chromatographe. Par conséquent, le bilan massique en carbone peut difficilement être réalisable. Par contre, cette phase expérimentale n'étant qu'un survol des paramètres importants, il est possible de tirer des conclusions intéressantes. Les principaux composés détectés dans l'effluent gazeux lors de la phase I sont l'acétylène, l'hydrogène, l'argon, l'éthylène et l'éthane. Quelques fois, l'azote, le CO₂ et l'eau ont été détectés. Toutefois, la manière d'échantillonner peut être une cause pour expliquer la présence de ces composés. En ne détectant pas de méthane ou de n-butane à la sortie pour tous les essais, on peut affirmer que le gaz de procédé est décomposé à 100%.

La récupération du noir de carbone est une étape importante pour le bilan massique mais également difficile à exécuter avec précision étant donné la nature du noir de carbone (poudre nanométrique). Les pertes lors du nettoyage du système sont estimées à environ 10%. Pour les essais préliminaires, l'hypothèse des gaz parfaits sert de référence pour calculer la quantité hypothétique de noir de carbone obtenu. Cette quantité suppose également une décomposition de 100% de la matière première en carbone élémentaire (noir de carbone) et en hydrogène. En mesurant la quantité de noir de carbone récupéré et en la divisant par la quantité dite théorique, le taux de récupération est obtenue. La plupart des essais préliminaires possèdent un taux de récupération de 15 à 20%. Lors de la production massique de noir de carbone de façon axiale, le meilleur taux de récupération, soit 53.5%, a été obtenu. Tous les essais avec une injection axiale ont donné des taux de récupération supérieurs à ceux des essais par injection radiale, soit en moyenne 45% comparé à 15%. Les débits de noir de carbone sont également très représentatifs des essais préliminaires. D'abord, les cas de base donnent une moyenne de 0.63 g/min alors que l'injection axiale donne de 1.88 à 4.35 g/min (moyenne = 2.75 g/min) comparée à 0.08 à 1.77 g/min pour l'injection radiale (moyenne = 0.83 g/min). Les deux essais avec le n-butane donnent pour l'injection axiale 4.35 g/min et pour l'injection radiale 1.44 g/min (voir tableau 5.2).

TABLEAU 5.2 : RÉSUMÉ DES RÉSULTATS IMPORTANTS.

Essai	Variation	NC produit [g]	% de NC	Surface spécifique [m ² /g]	Taille du NC[nm]	aspect structurel	Énergie dissipée au réacteur (%)
4	P=250 Torr	N/A	N/A	206e, 257f, 110e	N/D	aiguille flocon	41.16
5	Standard	N/A	N/A	194e	N/D	flocon	30.96
6	Standard	12.25	11.35	136e, 275, 224	20-50 sp. 70-80 fl.	surtout flocon sphère	31.32
7	Standard	15.21	9.69	116f	N/D	N/D	32.61
8	Standard	25.32	17.2	216f	N/D	N/D	33.38
9	CH ₄ = 15 LPM	31.57	14.3	92,5f	N/D	N/D	25.95
10	Puis.=31 kW	34.34	21.87	200f, 26.3g	N/D	N/D	29.89
11	axiale	82.67	40.11	122f, 113f, 80.5g, 59e	20-50 sp. 70-80 fl.	surtout sphère flocon	31.71
12	axiale	8.79	16.28	34.2, 25.9e, 67.2f	N/D	N/D	N/A
13	axiale + gaz porteur	31.11	38.42	138g, 78.5e, 127f	15-30 sp. 20-70 fl.	Sphère et flocon	27.81
14	restriction	10.4	6.42	204.2f, 201f, 164e, 151.2e, 115g, 153g	N/D	N/D	30.78
15	axiale + longue durée 33.12 kW	249.62	53.54	46e, 95f, 25r, 91g, 96.1f, 100.4f, 19.6r, 19.1r	N/D	N/D	23.98
16	radiale + gaz porteur	20.42	13.87	31e, 138f, 113g	N/D	N/D	40,85*
17	radiale + longue durée	70.81	12.02	27r, 105g, 192f, 177.8f, 16.3r, 15.7r	N/D	N/D	39,4*
18	radiale + rashing rings	9.66	4.92	75g	N/D	N/D	**
19	axiale + rashing rings	86.99	50.65	21r	N/D	N/D	**
20	C ₄ H ₁₀ = 5 LPM	50.32	14.65	105f, 127.4f, 14.9r, 18.8r	N/D	N/D	**
21	C ₄ H ₁₀ (5 LPM) + axiale	152.2	44.31	149.9f, 140.2f, 44.8r, 47.9r	N/D	N/D	**

Conditions standards

Pression = 600 Torr ; Puissance = 25 kW ; Débit de méthane = 10 LPM ; injection radiale ; Débit d'Ar central = 30 LPM ;

Débit d'Ar gainage = 90 LPM ; Débit H₂ gainage = 9 LPM

NC : noir de carbone

e : échangeur ; f : filtre ; g : godet ; r : réacteur

* : nouveau système d'instrumentation RTD Énergie dissipée pour le réacteur et l'échangeur.

** : nouveau système d'instrumentation RTD (affecté par les hautes fréquences).

Donc, le paramètre le plus influent pour la récupération du noir de carbone est sans nul doute le type d'injection. L'injection axiale permet au gaz de procéder de pénétrer dans les zones très chaudes du plasma, ce qui favorise sa décomposition et augmente la quantité de noir de carbone produit.

Caractérisation du noir de carbone. Les propriétés caractérisées (voir chapitre 3) sont la surface spécifique par la méthode BET d'adsorption d'azote et la morphologie des agrégats et la taille des particules par microscopie électronique à transmission. Les surfaces spécifiques obtenues donnent des signes encourageants. En effet, la plupart des surfaces spécifiques sont plus grandes que la majorité des noirs commerciaux et ce sans post-traitement. Parmi les paramètres étudiés, le mode d'injection a une très grande influence sur la surface spécifique. Pour une injection radiale, les surfaces spécifiques des noirs de carbone récupérés au filtre sont d'environ 150 à 200 m²/g alors que ceux produit par injection axiale donnent environ 75 m²/g. De plus, la reproductibilité et la fiabilité du test dans le temps ont été vérifiées. Un écart de 10% a été mesuré pour un même échantillon d'abord dans un court laps de temps et ensuite dans un intervalle de quelques mois.

L'endroit où est récupéré le noir de carbone a également une influence notable. Le noir de carbone récupéré au niveau du réacteur donne une surface spécifique beaucoup plus faible que celui récupéré au filtre (une moyenne d'environ 20 m²/g comparée à une moyenne d'environ 120 m²/g).

Pour ce qui est de la morphologie et de la structure du noir de carbone, le paramètre le plus important est encore le type d'injection préconisé. Deux formes particulières ont été observées au microscope électronique à transmission, soit des plaquettes (flocons, feuilles minces) ou soit des particules sphériques. Les figures 5.2 et 5.3 représentent chaque morphologie. Les plaquettes sont beaucoup plus fréquentes pour les essais avec injection radiale alors que les sphères sont plus fréquentes pour les essais avec injection axiale. L'endroit de récupération a également une influence sur la morphologie. On retrouve beaucoup de particules sphériques dans le noir de carbone recueilli sur les parois du réacteur.



Figure 5.2 : Micrographie au microscope électronique à transmission du noir de carbone produit radialement. (essai #6, 1 mm = 9.5 nm).

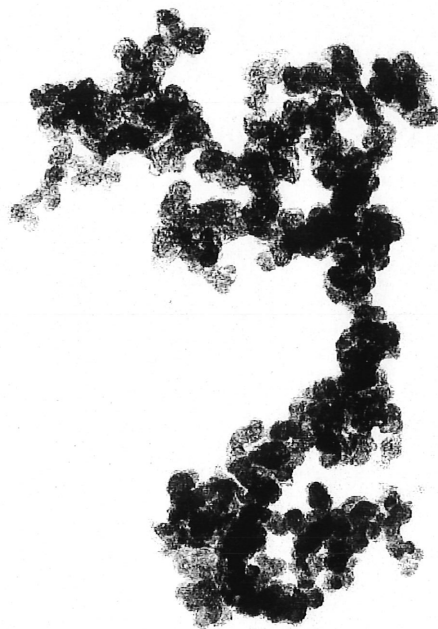


Figure 5.3 : Micrographie au microscope électronique à transmission d'un noir de carbone produit axialement. (essai #21, 1 mm = 28.7 nm).

Chaque échantillon est pris soigneusement pour assurer la représentativité lors de son analyse au microscope. L'échantillon est ensuite dispersé dans un solvant (acétone) et un bain ultrasonique selon la méthode ASTM D1765 [21]. Cette démarche permet de défaire les agglomérats de noir de carbone. Il est difficile d'évaluer des différences importantes lors de la variation de paramètres car chaque échantillon doit être entièrement représentatif ce qui n'est pas toujours le cas. Les mesures prises sur les micrographies donnent des tailles de particules de 20 à 80 nm pour les plaquettes et de 10 à 50 nm pour les sphères. Théoriquement, le temps de séjour et la température jouent un rôle prépondérant dans la taille des particules. Le profil de température de la zone réactionnelle a une influence sur la taille et l'homogénéité des particules formées. Ce phénomène explique la présence de structure différente selon l'endroit de récupération.

5.2.4 Discussion

L'analyse de l'effluent gazeux est en accord avec les mécanismes de dissociation. L'argon, l'hydrogène, l'acétylène, l'éthylène et l'éthane sont les principaux composés détectés à la sortie du filtre. Pour tous les essais préliminaires, le méthane est décomposé à 100% car on ne détecte aucune trace de méthane à la sortie. Par contre, dû à certains problèmes d'ordre technique, l'analyse quantitative de ces composés n'a pu être effectuée. Le taux de récupération du noir de carbone donne des résultats intéressants en fonction de l'injection. Pour une injection radiale, le taux de récupération est de moins de 20% alors que, pour l'injection axiale, ce taux peut atteindre et même dépasser les 50%.

Grâce au microscope électronique à transmission, deux formes de noir de carbone ont été observées. Une forme de plaquettes ou de flocons ressemblant énormément à du noir d'acétylène a été analysée principalement pour les essais avec une injection radiale. À l'opposé, la forme sphérique est produite en majorité par une injection axiale. Reliée à cette morphologie, la surface spécifique donne des résultats intéressants. D'abord, le noir de carbone par injection radiale possède une surface spécifique aux alentours de 200 m²/g, en comparaison avec le noir de carbone par injection axiale qui a une surface spécifique d'environ 75-80 m²/g.

En résumé, les essais préliminaires ont permis de déterminer les paramètres importants pour une mise à l'échelle du procédé de synthèse de noir de carbone par plasma inductif. De tous les paramètres, le type d'injection est de loin le plus important. Il affecte la morphologie du noir de carbone, la sélectivité de la réaction de décomposition du gaz de procédé, la surface spécifique et la quantité produite de noir de carbone. Un autre facteur important est la puissance. En effet, l'augmentation de la puissance fournie par la torche amène plus d'énergie disponible pour la réaction de décomposition. Lors de la mise à l'échelle, il faut tenir compte du type d'injection car ce dernier gouverne le rendement de la réaction, la morphologie et les propriétés du noir de carbone produit.

5.3 Phase II : essais quantitatifs.

5.3.1 Méthodologie expérimentale

La phase II du projet débute avec une mise à l'échelle du procédé [31]. La mise à l'échelle a pour objectif d'augmenter la puissance du plasma et le débit de gaz de procédé, de permettre l'instrumentation du procédé, d'améliorer le réacteur et d'utiliser un filtre en continu à haute température pour filtrer le noir de carbone. Par la suite, le design du réacteur et des manières d'injection ont été réalisés pour atteindre les objectifs de la mise à l'échelle.

Plusieurs designs de réacteur ont été écartés car soit par le matériel qui était manquant ou dispendieux, soit par le machinage des pièces qui était impossible, soit par le manque d'espace au laboratoire du CRTP. Parmi ces designs, un réacteur multi-couches pour garder la chaleur dans la zone réactionnelle fut écarté malgré sa nécessité à cause du manque d'espace. En effet, un calcul théorique a été effectué avec trois couches de réfractaire, la couche interne étant un graphite avec une bonne conductivité thermique et la couche externe un réfractaire avec une faible conductivité thermique. La couche médiane était de la laine de graphite avec une très faible conductivité thermique.

Étant donné que le méthane est étudié avec le nouveau procédé avant le propane, l'étude des types d'injection pour le propane est limitée aux meilleures modes d'injection observées avec le méthane. Deux effets sont étudiés avec le nouveau procédé : l'effet du débit et l'effet du type d'injection. Le choix du propane plutôt que le n-butane est dû au taux de refroidissement de la bombonne lors du soutirage du gaz de procédé. En fonctionnant à haut débit, la bombonne de n-butane devait être réchauffé continuellement, c'est pourquoi le propane est choisi. Les expériences se déroulent à des conditions fixes et identiques pour permettre de bien identifier les effets et la reproductibilité. Une acquisition de données est faite durant chaque essai. Elle permet de suivre les températures d'eau de refroidissement, la pression du système, les débits des gaz, la perte de charge du filtre, les conditions du plasma ainsi que les températures des gaz à la sortie du réacteur et à l'entrée du filtre. Étant donné, que la pression d'une bombonne de propane est

faible, le débit maximal qu'on soutire est de 30 L/min (STP). Avant d'entreprendre les essais énumérés ci-dessous, quelques essais de stabilisation du plasma sans et avec gaz de procédé ont été effectués ainsi que les essais à faible débit de méthane. Voici la liste des essais avec le propane :

- Injection axiale ; débit de propane 10 L/min (STP),
- Injection radiale (1^{er} niveau, 4 trous *mixing*); débit de propane 10 L/min (STP),
- Injection axiale et radiale , débit de propane 5 L/min (STP) / 5 L/min (STP),
- Injection axiale, débit de propane 20 L/min (STP),
- Injection radiale, débit de propane 20 L/min (STP),
- Injection axiale, débit de propane 30 L/min (STP),
- Injection radiale, débit de propane 30 L/min (STP),
- Injection axiale et radiale, débit de propane 15 L/min (STP) / 15 L/min (STP),
- Quelques essais de reproductibilité.

Les différents types d'injection radiale sont expliqués dans la section 5.3.2 (Montage expérimental). Le tableau 5.3 montre les conditions expérimentales fixées pour tous les essais.

TABLEAU 5.3 : CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DES ESSAIS FINAUX.

Paramètre	Condition
Torche à plasma	PL-50
Puissance fournie par le générateur	70 kW
Pression dans le réacteur	550 Torr
Temps de préchauffage	45 minutes
Temps d'injection	30 minutes
Gaz plasmagène	Argon 25 L/min (STP)
Gaz d'enveloppe	Argon/Hydrogène 90/9 L/min (STP)
Gaz de sonde	Argon 5 L/min (STP)

5.3.2 Montage et procédure expérimentales

Le montage expérimental de la phase II est semblable à celui de la phase I avec une mise à l'échelle pour une plus haute puissance ainsi qu'une instrumentation nécessaire pour quantifier les bilans. Le montage expérimental est divisé en quatre unités : le générateur, la torche à plasma, le réacteur et le filtre (voir figure 5.4).

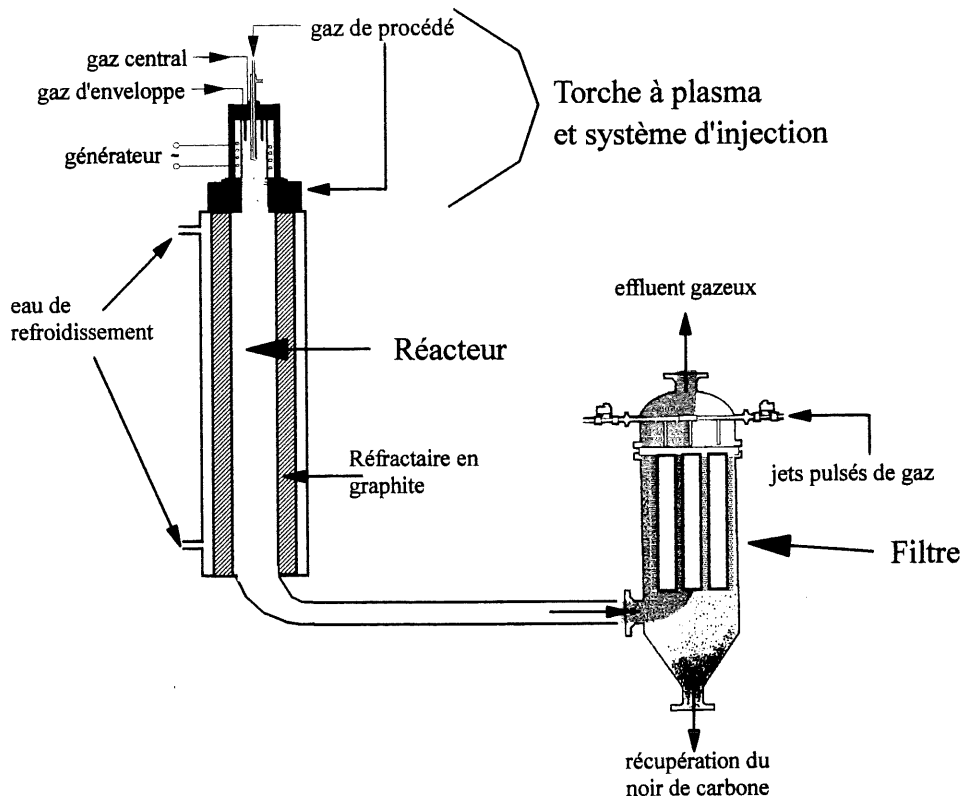


Figure 5.4 : Montage expérimental de la phase II.

Générateur. Le générateur LEPEL HF-100 est utilisé pour fournir la puissance désirée. La puissance maximale de ce générateur est 100 kW avec une fréquence de travail de 400 kHz ce qui aide l'utilisation d'une instrumentation électrique et électronique.

Torche à plasma. La torche à plasma utilisée est la même que celle de la phase I, modèle PL-50 de la compagnie Teckna. À l'aide d'une bobine d'induction, la torche ionise le gaz plasmagène. Un gaz d'enveloppe ou de gainage sert à protéger les parois de la chaleur intense du plasma. La seule différence se situe sur le plan de l'eau de refroidissement, l'eau à haute pression est utilisée à la place de l'eau basse pression. L'annexe C présente la torche en détail ainsi que les systèmes d'injection radiale et axiale.

Réacteur. Le réacteur cylindrique à double-parois refroidi à l'eau mesure 101 cm de long et 35 cm de diamètre interne. Le temps de résidence des gaz est important pour ce genre de procédé car il affecte directement la morphologie du noir de carbone ainsi que sa nucléation. À 1 000 K,

le temps de résidence est 2.3 secondes, à 1 500 K, il chute à 1.5 secondes. À 2 000 K, le réacteur de la phase II a un temps de résidence des gaz de 1.1 seconde comparativement à environ 0.1 seconde pour le réacteur de la phase I. À l'intérieur du cylindre d'acier inoxydable, il y a un réfractaire de graphite de diamètres interne et externe de 20.3 cm et de 27 cm respectivement et une laine isolante en graphite de 2.3 cm d'épaisseur. La sortie du réacteur est un tube d'acier de 5 cm de diamètre interne qui descend jusqu'à une croix pour aboutir au bout d'une certaine distance (environ 2 mètres) au filtre à haute température. Cette section comprenant le tube sous le réacteur, la croix et le tube allant jusqu'au filtre, est isolée avec de la laine pour conserver le plus possible la chaleur.

Deux thermocouples type K sont positionnés pour lire les températures des gaz sous le réacteur et à l'entrée du filtre. Le réacteur est également muni de deux hublots pour permettre une lecture au pyromètre infrarouge durant les essais. Toutefois, le graphite ne devenant pas assez rouge, seules des lectures manuelles à l'aide de thermocouple type K ont été prises après l'arrêt des derniers essais sur les parois de graphite (voir à l'annexe B). Les débits et les températures d'entrée et de sortie des différents circuits d'eau sont également instrumentés.

Les brides d'injection radiale faisant la connexion entre le réacteur et la torche à plasma sont conçues pour pouvoir effectuer une injection radiale multi-étages. L'orifice où le plasma est confiné avant d'atteindre la chambre réactionnelle a un diamètre interne de 5 cm. Pour les expériences, deux niveaux d'injection sont utilisés. Le concept repose sur le principe de modules d'injection. Donc, plusieurs manières d'injecter le propane peuvent être étudiés en ne faisant que changer les modules d'injection (voir à l'annexe C). L'utilisation de deux paires de trous tangentiels et opposés (4 trous *mixing*), quatre trous tangentiels (4 trous *swirl*) et quatre trous à angle droit (4 trous 90°) a été évaluée. Toutefois, cette étude du type d'injection radiale a été réalisée avec le méthane et non le propane [29]. Différents designs de sondes d'injection ont été réalisés dans le but de varier les propriétés du noir de carbone.

Filtre. Le filtre est une gracieuseté de PALL Corporation, compagnie internationale dans le domaine de la filtration. Ce filtre utilise trois éléments de céramique poreuse pour intercepter les particules solides d'un écoulement gazeux. Le modèle GSS *Jet pulse blowback* permet de décoller le gâteau de noir de carbone pendant l'opération du procédé et ainsi fonctionner en continu. Ce filtre est également conçu pour fonctionner à haute température (jusqu'à 900°C) et il est pratiquement insensible aux variations du débit.

Le gaz de jets pulsés est de l'argon à 70 psig. Chaque jet dure environ 1 seconde et s'effectue à intervalle de 20 secondes. Le filtre indique la mesure de la perte de charge en mm H₂O de 0 à 2 500. Une alarme à haute perte de charge est prévue à 1 000 mm H₂O et chaque cycle de jets pulsés débute à 530 mm H₂O. Les données techniques du filtre PALL sont présentées à l'annexe D.

Procédure expérimentale. Tous les essais finaux ont été réalisés de la même manière. D'abord, on démarre le plasma sous vide (à environ 30 Torr). Par la suite, on ajuste le système aux conditions d'opération. Cette étape comprend l'ajustement des débits de gaz des conditions de démarrage aux conditions d'opération, l'ajout d'hydrogène dans le gaz d'enveloppe et la montée en pression du système. Une fois les conditions d'opération atteintes, le système est en phase de préchauffage pour 45 minutes. Après cette phase, le propane est injecté dans le système pour une trentaine de minutes, c'est la phase d'injection.

Pour arrêter l'essai, on ferme la bombonne de propane et on arrête l'hydrogène. Puis, on diminue la puissance et on éteint le plasma. Ensuite, on purge le système en faisant le vide et en laissant circuler quelques minutes de l'argon. La phase de refroidissement débute lorsque le système est remis à pression atmosphérique avec de l'argon. Cette phase dure quelques heures après quoi la phase de nettoyage commence. D'abord, on effectue trois jets pulsés (*blowback*) au filtre pour s'assurer que tout le noir de carbone sur le filtre est tombé dans le récipient de récupération. Le noir de carbone est transvidé et pesé dans des sacs d'entreposage. Par la suite, on nettoie le tube d'acier reliant le réacteur au filtre et on refait deux jets pulsés. Donc, les deux endroits de

récupération sont nettoyés, le noir de carbone pesé, on prend des échantillons représentatifs pour fin d'analyse.

5.4 Analyse des résultats de la phase II

L'analyse des résultats se divise en trois grandes sections : l'analyse énergétique, l'analyse massique et la caractérisation du noir de carbone. D'abord, les résultats sont présentés sous forme de tableaux, de graphiques ou de figures et par la suite, ces résultats sont commentés et discutés. La phase II du projet a pour but partiel d'instrumenter le procédé pour permettre de suivre l'évolution de paramètres importants pour quantifier les effets étudiés. La calibration des instruments a été effectuée avant le premier essai et après le dernier essai. Seules certaines températures ont des déviations par rapport aux lectures (voir à l'annexe B).

5.4.1 Analyse énergétique

Les bilans d'énergie sont calculés à partir des données du système d'acquisition et de données de la littérature. La puissance fournie est le produit de l'ampérage et du kilovoltage de la plaque à la sortie du générateur. Cette puissance est calculée avec les moyennes des données recueillies par le système à toutes les deux ou trois secondes durant les expériences. La puissance fournie moyenne au cours de tous les essais est de 69.63 kW avec un écart-type de 0.37. La puissance dissipée par l'eau de refroidissement est également calculée à partir des moyennes de températures et de débits en cours d'expérience. L'équation 5-1 est utilisée pour le calcul :

$$Puissance = \dot{m} \times C_p \times \Delta T \quad (5-1)$$

où le m signifie le débit massique d'eau (kg/s), C_p est la chaleur spécifique de l'eau (kJ/kgK), le ΔT (K) est la variation entrée-sortie de la température de l'eau. Pour tous les calculs de puissance, le temps d'injection est utilisé. La puissance de préchauffage des gaz est calculé pour chaque gaz avec sa chaleur spécifique moyenne sur l'intervalle de température de 298 K à 1 500 K [32]. La limite supérieure est choisie arbitrairement puisqu'on ne peut pas dire avec précision une température globale du plasma. La puissance de réaction est calculée à partir de

l'enthalpie de décomposition du propane (104.68 kJ/mole, réaction endothermique) et de la quantité de propane injectée. La puissance dissipée dans l'effluent gazeux, tout comme la puissance de préchauffage des gaz utilise l'équation 5-1 avec un intervalle de température utilisant la température du filtre comme limite supérieure et 298 K comme limite inférieure. La composition de l'effluent est connue grâce au chromatographe en phase gazeuse. Les pertes convectives à l'environnement ainsi que la puissance dissipée par le générateur, le filament et la bobine sont calculées avec la différence entre la puissance fournie et les puissances dissipées par l'eau de refroidissement, de préchauffage des gaz, de réaction et dissipée par l'effluent gazeux. Le tableau 5.4 présente les puissances moyennes de tous les essais et la figure 5.5 montre la répartition de cette énergie.

TABLEAU 5.4 PUISSANCES MOYENNES DES ESSAIS FINAUX.

Puissance	kW	%
eau de refroidissement	37	54
préchauffage des gaz	8	11
réaction chimique	1.7	2
effluent gazeux	0.9	1
pertes du couplage	22	32
Puissance au générateur ($I_p * V_p$)	69.6	100

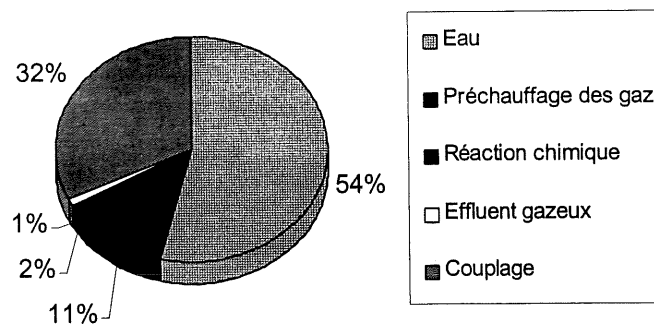


Figure 5.5 : Répartition globale moyenne de l'énergie dans le procédé.

La figure 5.6 présente la répartition de l'énergie dissipée dans l'eau selon les endroits. Les circuits d'eau de la torche et de la sonde récupèrent environ 61% en moyenne de l'énergie dissipée dans tous les circuits d'eau alors que le réacteur récupère l'autre partie, soit 39%.

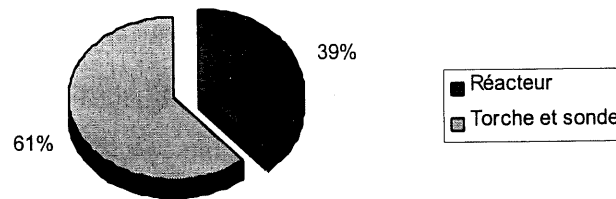


Figure 5.6 : Répartition de l'énergie dissipée dans l'eau de refroidissement.

Le réacteur est séparé en trois zones distinctes : les brides reliant la torche et le corps du réacteur permettant aussi d'injecter le propane radialement ; le corps du réacteur ; le bas du réacteur. La figure 5.7 représente la répartition du 39% dans chacune des trois zones.

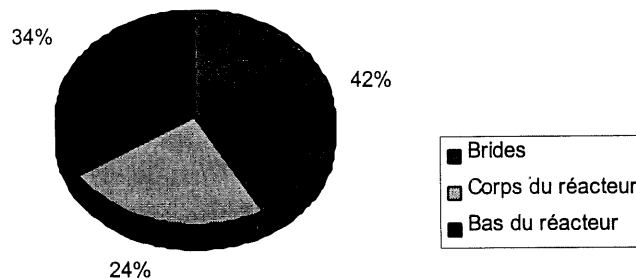


Figure 5.7 : Répartition de l'énergie dissipée dans l'eau pour le réacteur.

Les brides étant exposées à la zone du plasma dissipent beaucoup plus d'énergie dans l'eau, soit environ 42%. La différence entre le bas du réacteur (34% de l'énergie) et le corps du réacteur (24% de l'énergie) provient en fait de l'assiette de graphite reposant directement sur l'acier du bas du réacteur. Cette assiette est chauffée par les gaz chauds et le contact direct avec le dessous du

réacteur transfère plus d'énergie que le graphite cylindrique avec une couche de laine de graphite suivie d'une couche d'air avant la paroi d'acier du corps du réacteur.

Globalement, les calculs énergétiques ne donnent pas de différence notable entre les essais, comme le démontre les deux tableaux 5.5 et 5.6 où les effets selon les essais sont présentés. La première colonne représente le but de chaque essai en terme d'injection et de débit de propane. Les colonnes suivantes sont les puissances en kW et en % sur la puissance fournie par le générateur, P_f . P_e est l'énergie dissipée dans l'eau de refroidissement; P_p , l'énergie de préchauffage des gaz; P_r , l'énergie de réaction; P_g , l'énergie dissipée dans l'effluent gazeux et P_{pg} est l'énergie des pertes convectives à l'environnement et du couplage. Les augmentations normales sont observées pour les énergies de préchauffage et de réaction lorsqu'il y a augmentation du débit de propane. Les autres puissances ne semblent pas être sujet à des variations importantes lors de changement d'injection ou de débit.

TABLEAU 5.5 : EFFET DU DÉBIT DE PROPANE SUR LA RÉPARTITION DE L'ÉNERGIE.

But	P_f		P_e		P_p		P_r		P_g		P_{pg}	
	kW	%	kW	%	kW	%	kW	%	kW	%	kW	%
axiale-10 L/min (STP)	69.4	53	37.1	53	5.1	7	0.8	1	0.5	1	25.9	38
axiale-20 L/min (STP)	69.2	54	37.1	54	7.2	10	1.4	2	1.7	2	21.8	32
axiale-30 L/min (STP)	69.6	52	35.7	52	9.7	14	1.6	2	1.6	2	21	30
radiale-10 L/min (STP)	69.4	50	34.8	50	5.2	7	0.8	1	0.6	1	28	41
radiale-16.5 L/min (STP)	69.4	55	38	55	7	10	1.3	2	0.9	1	22.2	32
radiale-27.2 L/min (STP)	69.4	52	36.2	52	9.6	14	2.1	3	1.4	2	20.1	29
mixte-10 L/min (STP)	69.7	66	45.7	66	4.3	6	0.8	1	0.6	1	18.3	26
mixte-30 L/min (STP)	70.5	49	34.3	49	9.7	14	2.3	3	0.9	1	23.3	33

TABLEAU 5.6 : EFFET DE L'INJECTION SUR LA RÉPARTITION DE L'ÉNERGIE.

But	P_f		P_e		P_p		P_r		P_g		P_{pg}	
	kW	kW	%	kW	%	kW	%	kW	%	kW	%	
axiale-10 L/min (STP)	69.4	37.1	53	5.1	7	0.8	1	0.5	1	25.9	38	
radiale-10 L/min (STP)	69.4	34.8	50	5.2	7	0.8	1	0.6	1	28	41	
mixte-10 L/min (STP)	69.7	45.7	66	4.3	6	0.8	1	0.6	1	18.3	26	
axiale-30 L/min (STP)	69.6	35.7	52	9.7	14	1.6	2	1.6	2	21	30	
radiale-27.2 L/min (STP)	69.4	36.2	52	9.6	14	2.1	3	1.4	2	20.1	29	
mixte-30 L/min (STP)	70.5	34.3	49	9.7	14	2.3	3	0.9	1	23.3	33	

5.4.2 Analyse massique

Les bilans massiques sont tous effectués sur le carbone. Le carbone élémentaire se retrouve sous forme solide, le noir de carbone et sous forme gazeuse : les gaz de décomposition. Plusieurs termes doivent être définis avant d'entreprendre l'analyse massique. D'abord, la sélectivité réelle de la réaction est calculée à l'aide d'une sélectivité de 100% et du carbone disponible calculé à l'aide de l'analyse des gaz. La sélectivité de 100% signifie que tout le carbone introduit est transformé en noir de carbone. Pour l'analyse des gaz, une hypothèse importante est que le bilan d'hydrogène doit fermer. Ceci veut dire que l'hydrogène manquant provient de la partie du propane non-décomposé. En effet, plusieurs tentatives infructueuses de détection du propane au chromatographe en cours d'essais ont obligé cette hypothèse. Une fois l'analyse des gaz obtenue, le carbone disponible peut être calculé. La soustraction entre le nombre de moles de carbone introduites dans le système et le nombre de moles de carbone de l'effluent gazeux donne le carbone disponible pour faire du noir de carbone. Par la suite, le carbone disponible est divisé par le carbone introduit dans le système pour obtenir la sélectivité réelle.

Un autre terme provenant de la sélectivité réelle est le taux de récupération. Ce dernier représente la division de la masse de noir de carbone récupéré par la masse de carbone disponible. Le taux

de décomposition est la quantité de propane calculée par l'analyse des gaz divisée par la quantité de propane injectée dans le système. Enfin, le débit de noir de carbone est défini par la masse de noir de carbone récupérée divisée par le temps d'injection. Ce calcul permet de comparer les essais entre eux car certains essais n'ont pas les mêmes temps d'injection. Les tableaux 5.7 et 5.8 présentent les principaux résultats pour les effets du débit et de l'injection.

TABLEAU 5.7 : EFFET DU DÉBIT DE PROPANE SUR LE BILAN MASSIQUE.

But	Sélectivité (%)	Débit NC (g/min)	Taux de décomposition (%)	Taux de récupération (%)
axiale-10 L/min (STP)	48	6	100	74
axiale-20 L/min (STP)	46	10	89	66
axiale-30 L/min (STP)	43	11	69	51
radiale-10 L/min (STP)	50	4	100	44
radiale-16.5 L/min (STP)	62	9	100	52
radiale-27.2 L/min (STP)	67	21	98	65
mixte-10 L/min (STP)	51	6	100	66
mixte-30 L/min (STP)	48	7	94	31

La sélectivité réelle des essais avec injection axiale donne une moyenne d'environ 45% avec une faible diminution en augmentant le débit de propane. Cette diminution est faible car la répétition des essais d'injection axiale avec 30 litres par minute de propane donne un maximum à 49% et un minimum à 36% pour une moyenne de 43% sur quatre essais. L'injection radiale montre un comportement inverse, c'est-à-dire que la sélectivité réelle est proportionnelle au débit de propane. Pour l'injection mixte, la sélectivité n'est pas affectée par le débit de propane, environ 50% de moyenne pour les deux essais.

On observe dans tous les cas d'augmentation du débit de propane qu'il y a augmentation du débit de noir de carbone. Pour l'injection radiale, cette augmentation est plus importante. Le débit de

noir de carbone suit quelque peu le taux de décomposition. Un phénomène intéressant survient en observant le taux de décomposition. En effet, le taux de décomposition est pratiquement 100% pour l'injection radiale avec une augmentation du débit de propane. Par contre, on remarque une chute importante du taux de décomposition lors de l'augmentation du débit de propane injecté axialement. Pour un débit de 20 L/min (STP), on a un taux de décomposition de l'ordre de 90% alors que pour un débit de 30 L/min (STP), ce taux chute à 69%. Ce phénomène est expliqué par le mauvais transfert thermique entre le plasma et le gaz de procédé injecté axialement. En fait, plus le débit de ce gaz est élevé, plus il refroidit le plasma en plus de traverser les zones chaudes sans créer d'échanges thermiques valables. Ceci peut être expliqué par l'écoulement laminaire de la flamme du plasma. Le nombre de Reynolds calculé avec les conditions de préchauffage et supposant une température moyenne de 3 000 K [33] donne 67 alors que la limite pour atteindre la turbulence dans une conduite circulaire est 2 100 [34]. Voici l'équation pour le calcul de Reynolds (Re) :

$$Re = \frac{4 \times Q \times \rho}{\pi \times D \times \mu} \quad (5-2)$$

où le débit des gaz est exprimé en m³/s, la masse volumique est 1.436 x 10⁻¹ kg/m³ [33], le diamètre est celui des brides d'injection radiale, 5 cm et la viscosité est 1.188x10⁻⁴ kg/ms [33].

À l'inverse de l'injection axiale, l'injection radiale avec 4 trous orientés de manière à créer une turbulence fait en sorte que l'écoulement laminaire est perturbé et par conséquent de meilleurs échanges thermiques en résultent. L'injection mixte (axiale et radiale) est un compromis entre les deux types d'injection. En effet, on observe une plus faible diminution du taux de décomposition que l'injection axiale, jusqu'à 94% au lieu de 69%, pour un débit de 30 L/min (STP).

La difficulté du plasma à créer de bons échanges de chaleur avec son écoulement laminaire explique plusieurs résultats. Par exemple, on remarque qu'à faible débit, la sélectivité réelle, le débit de noir de carbone et le taux de décomposition ne changent pas avec les différents types d'injection. Par contre, le taux de récupération varie beaucoup selon l'injection choisie. Pour les

essais de mise à l'échelle, on retrouve les mêmes tendances que lors des essais préliminaires : un meilleur taux de récupération pour les essais d'injection axiale. À haut débit, l'injection radiale pénètre plus profondément vers le coeur du plasma en plus de provoquer une plus grande perturbation de l'écoulement laminaire. Ce phénomène explique pourquoi la sélectivité, le débit de noir de carbone et le taux de récupération sont plus élevés. Les autres types d'injection donnent une sélectivité et un débit semblables. Pour ce qui est du taux de récupération, il diminue énormément avec l'augmentation du débit de propane et une différence de 20% entre l'injection axiale et l'injection mixte est remarquée.

Le taux de récupération est directement relié à la quantité de noir de carbone récupérée. Cette quantité peut avoir plusieurs sources d'erreur qui rendent le chiffre du taux de récupération difficilement interprétable d'un essai à l'autre. D'abord, l'efficacité de nettoyage est la source majeure d'erreur. Il ne s'agit pas seulement des pertes encourues lors du transfert du noir de carbone vers les sacs de récupération. L'efficacité de nettoyage inclut la capacité autonettoyante du filtre avec ses jets pulsés d'argon (voir section 5.5).

TABLEAU 5.8 : EFFET DE L'INJECTION SUR LE BILAN MASSIQUE.

But	Sélectivité (%)	Débit NC (g/min)	Taux de décomposition (%)	Taux de récupération (%)
axiale-10 L/min (STP)	48	6	100	74
radiale-10 L/min (STP)	50	4	100	44
mixte-10 L/min (STP)	51	6	100	66
axiale-30 L/min (STP)	43	11	69	51
radiale-27.2 L/min (STP)	67	21	98	65
mixte-30 L/min (STP)	48	7	94	31

Analyse de l'effluent gazeux. La caractérisation de l'effluent gazeux est une partie essentielle pour les bilans massiques ainsi que la compréhension des mécanismes plausibles et des facteurs

influents pour un procédé. L'objectif partiel de ce travail concernait la caractérisation de la phase solide du procédé. La caractérisation de la phase gazeuse est l'un des objectifs du travail effectué par E. Bergeron [29]. Dans les tableaux 5.9 et 5.10, les effets du débit de propane et du type d'injection sont présentés. Le pourcentage est calculé sur le total incluant l'argon (120 L/min (STP)).

TABLEAU 5.9 : EFFET DU DÉBIT DE PROPANE SUR L'EFFLUENT GAZEUX

But	Débit H ₂		Débit C ₂ H ₂		Débit CH ₄		Débit C ₃ H ₈	
	L/min (STP)	%	L/min (STP)	%	L/min (STP)	%	L/min (STP)	%
axiale-10 L/min (STP)	36.4	22	7.3	4	1.1	0.7	0	0
axiale-20 L/min (STP)	46.7	25	6.3	3	13.1	7	2.3	1
axiale-30 L/min (STP)	68.5	32	8	4	7.4	3.5	9.3	4
radiale-10 L/min (STP)	37.4	23	7.1	4	0.9	0.5	0	0
radiale-16.5 L/min (STP)	62.5	32	7.8	4	3.3	2	0	0
radiale-27.2 L/min (STP)	83.2	37	7.6	3.5	12.3	5.5	0.5	0.2
mixte-10 L/min (STP)	38.9	23	6.9	4	1	0.6	0	0
mixte-30 L/min (STP)	69.5	31	10.5	5	20.6	9	1.9	0.9

L'augmentation du débit de propane amène une augmentation du débit d'hydrogène et du débit de propane dans l'effluent gazeux peu importe l'injection. La quantité d'acétylène reste sensiblement constante avec la variation du débit de propane (débit moyen de 7.7 L/min (STP)). Le méthane comporte plus de fluctuations. Par exemple, avec une injection radiale, son débit est proportionnel au débit d'entrée du propane. On remarque le même phénomène pour l'injection mixte mais avec une quantité très importante de méthane dans l'effluent gazeux lors d'une injection de 30 L/min (STP) de propane. Par contre, l'injection axiale donne une augmentation prononcée avec le changement de débit de 10 à 20 L/min (STP) pour diminuer quelque peu lors du changement de débit de 20 à 30 L/min (STP).

TABLEAU 5.10 : EFFET DE L'INJECTION SUR L'EFFLUENT GAZEUX

But	Débit H ₂		Débit C ₂ H ₂		Débit CH ₄		Débit C ₃ H ₈		
	#	L/min (STP)	%	L/min (STP)	%	L/min (STP)	%	L/min (STP)	%
axiale-10 L/min (STP)		36.4	22	7.3	4	1.1	0.7	0	0
radiale-10 L/min (STP)		37.4	23	7.1	4	0.9	0.5	0	0
mixte-10 L/min (STP)		38.9	23	6.9	4	1	0.6	0	0
axiale-30 L/min (STP)		68.5	32	8	4	7.4	3.5	9.3	4
radiale-27.2 L/min (STP)		83.2	37	7.6	3.5	12.3	5.5	0.5	0.2
mixte-30 L/min (STP)		69.5	31	10.5	5	20.6	9	1.9	0.9

À faible débit, on observe aucune différence marquante dans la composition de l'effluent gazeux pour les types d'injection utilisés. Au contraire, à fort débit, l'injection radiale se démarque avec une production plus élevée d'hydrogène qui s'explique par le même phénomène de pénétration et de perturbation de l'écoulement laminaire du plasma. L'injection mixte montre une forte production d'acétylène et de méthane comparativement aux deux autres injections. Il est difficile de relier la quantité d'hydrogène produite avec la sélectivité réelle du procédé car bien des réactions de décomposition parallèles ou secondaires produisent de l'hydrogène (voir section 4.5). Par contre, certaines tendances peuvent s'expliquer. Par exemple, l'injection mixte qui produit plus d'acétylène et de méthane peut vouloir dire que l'une des injections (axiale ou radiale) produit une espèce radicalaire active pour une autre espèce radicalaire produite par l'autre injection. Le mélange des deux injections provoque un chemin préférentiel vers la production de méthane et d'acétylène (voir figure 4.6).

5.4.3 Caractérisation du noir de carbone

L'un des principaux buts du projet de recherche est la production par plasma inductif d'un noir de carbone à haute valeur ajoutée. Par conséquent, il est essentiel de bien caractériser le noir de

carbone (voir chapitre 3). Les techniques envisagées sont énumérées à la section 3.4.4. Parmi ces techniques, la microscopie électronique à transmission est sans nul doute la plus répandue et la plus pratique. Donc, deux échantillons étaient récupérés par essai au niveau du filtre pour permettre une bonne représentation de la population globale et une bonne reproductibilité. Au microscope électronique à transmission, quelques photographies par échantillon étaient prises pour évaluer la taille des particules et la morphologie des agrégats.

Surface spécifique. La surface spécifique par absorption d'azote par la méthode BET a été réalisée pour chaque essai aux deux endroits de nettoyage (Bas du réacteur et Filtre). Deux échantillons du filtre par essai ont été analysés pour la surface spécifique. Enfin, une analyse ICP pour connaître les contaminants majeurs dans le noir de carbone produit a été faite. Cette analyse permet également de vérifier l'évolution de la contamination dans le temps (entre plusieurs essais) ainsi que par endroit de nettoyage. Le tableau 5.11 montre les résultats de la surface spécifique pour tous les essais finaux.

Pour les surfaces spécifiques, l'effet le plus marquant est sans aucun doute l'effet du débit. Les surfaces spécifiques à faible débit de propane sont beaucoup plus élevées et ce peu importe le type d'injection choisi. À 10 L/min (STP), la moyenne des surfaces spécifiques est de 87 m²/g. Cette moyenne chute à 60 m²/g lors de l'injection de 20 L/min (STP) de propane et à 46 m²/g lors d'une injection de 30 L/min (STP). Bien que l'injection axiale donne des résultats quelque peu supérieurs aux autres injections, aucune tendance ne peut être envisagée car les écarts sont trop faibles. Il en va de même des endroits de récupération. Cette analyse diffère énormément de la phase I où des tendances très nettes peuvent être amenées. On peut expliquer ces résultats en les combinant avec la section Morphologie où très peu de plaquettes qui donnent une surface spécifique élevée sont formées. En effet, la morphologie joue un rôle important dans les propriétés comme la surface spécifique. Une hypothèse plausible est l'injection radiale était différente de celle utilisée lors de la phase car les trous n'étaient pas orientés à 45° vers le haut mais à 90° tangentiellement et à l'opposé. Le propane possède trois carbones donc, une pression de carbone plus grande que le méthane ce qui favorise la formation de particules sphériques. En

effet, une pression de vapeur de carbone plus élevée entraîne la formation et la nucléation en forme de sphère. L'absence de plaquettes et par conséquent de noir de carbone à haute surface spécifique peut également être expliquée par un temps de résidence plus long à l'intérieur d'une zone réactionnelle ayant une température globale trop faible et un profil de température trop disparate.

TABLEAU 5.11 : SURFACES SPÉCIFIQUES DES ESSAIS FINAUX.

But de l'essai	Bas du réacteur (m ² /g)	Filtre-1 (m ² /g)	Filtre-2 (m ² /g)
axiale-10 L/min (STP)	93	91	89
axiale-20 L/min (STP)	35	69	84
axiale-30 L/min (STP)	nd	43	37
axiale-30 L/min (STP) (r1)	70	56	59
axiale-30 L/min (STP) (r2)	50	49	62
axiale-30 L/min (STP) (r3)	26	38	26
radiale-10 L/min (STP)	87	86	82
radiale- 16.5 L/min (STP)	43	47	47
radiale- 16.5 L/min (STP) (r1)	71	72	69
radiale-27.2 L/min (STP)	48	29	32
mixte-10 L/min (STP)	60	97	95
mixte-30 L/min (STP)	60	50	51

nd : non disponible

r i : répétition #

Pureté. L'analyse ICP dont la procédure est expliquée à l'annexe E, donne des résultats encourageants pour la pureté du noir de carbone produit (voir tableau 5.12). Les contaminants majeurs sont le fer, le soufre, le calcium et le nickel. Le fer provient essentiellement des composantes du réacteur, du réfractaire, des brides et des tuyaux. En effet, lors du retrait d'un circuit d'eau au bas du réacteur, la paroi interne s'est désagrégée au contact des gaz chauds.

TABLEAU 5.12 : ANALYSE ICP DES ESSAIS FINAUX.

Élément	Endroit			Temps				
	F	BR	F-BB	F1	F2	F3	F4-1	F4-2
Al	<0.5	3.7	<0.5	<0.5	<0.5	0.6	<0.5	<0.5
Ca	30.9	41.4	46.5	30.9	17.7	16.2	2.9	22.5
Cr	1.3	11.9	5.5	1.3	0.3	0.5	2.6	2.2
Cu	2.2	10.4	10.3	2.2	0.6	0.4	0.6	0.3
Fe	56.6	332.5	269.4	56.6	2.5	8.9	49.3	44.2
K	5.1	6.2	6.1	5.1	0.4	4.2	1.5	<0.5
Mn	0.5	3.5	3	0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Ni	6.3	35.3	36.1	6.3	0.9	1.4	6.3	6.2
Pb	2.3	1.9	0.6	2.3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
S	40	59.1	65.4	40	7.8	<0.5	<0.5	<0.5
Zn	6.4	16.7	20.7	6.4	2.2	1.2	0.7	<0.5
Totaux	151.6	522.6	463.5	151.6	32.4	33.5	63.9	75.5

Quant au soufre, il provient des mercaptans contenus dans les bombonnes de propane. La diminution de sa concentration avec le temps est un effet de dilution avec le noir de carbone. Lors du nettoyage des premiers essais, l'utilisation d'une plaque-déversoir pour mettre le noir de carbone à l'intérieur des sacs de récupération amène énormément de contaminants car plusieurs expérimentateurs au laboratoire l'utilisent. Le nickel, le zinc proviennent principalement de la contamination par cette plaque. Le réfractaire est une autre source de contamination importante. En effet, le calcium, l'aluminium et le fer sont les impuretés majeures de l'enveloppe de graphite (voir à l'annexe B). En général, le faible taux d'impuretés, moins de 100 ppm, pour les derniers essais, est un signe encourageant car il permet d'affirmer qu'avec des méthodes et des matériaux propres le noir de carbone produit par plasma est pur. Par conséquent, ceci ajoute énormément à sa valeur.

Morphologie. Du point de vue morphologique, le noir de carbone produit durant la phase II donne des résultats intéressants mais différents de ceux de la phase I. L'injection demeure le paramètre important dans le design d'un procédé de production de noir de carbone par plasma. Toutefois, la présence de plaquettes ou de particules floconneuses est beaucoup fréquente. Le noir de carbone montre des particules quasi-sphériques très petites dans les deux types d'injection. Pour le propane, le procédé ne semble pas favorisé la formation de plaquettes. Lors de l'analyse des échantillons par microscopie électronique, on remarque deux regroupements de dimension de particules de 50 à 80 nanomètres et de 10 à 30 nanomètres et ce peu importe l'injection choisie.

L'injection radiale donne peu de plaquettes mais contrairement à l'injection axiale, leurs présences est plus importante. L'injection radiale montre parfois des particules sphériques incomplètes (voir figures 5.8 et 5.9). Ces particules sphériques incomplètes s'apparentent aux plaquettes. Une des hypothèses de la présence de plaquettes est un arrêt brusque du processus de nucléation du noir de carbone. La phase I avait une fréquence et un temps de résidence complètement différents de la phase II, soit respectivement 3MHz - 400 kHz et 0.1 s - 1.1 s. Ces deux facteurs ont une influence importante sur la nucléation du noir de carbone. L'influence de la fréquence demeure complexe par contre celle du temps de résidence est certaine, plus long est le temps de résidence plus importante sera la nucléation. L'injection mixte est pratiquement identique à l'injection radiale (voir figure 5.10). Les agrégats observés au microscope électronique à transmission sont pour la plupart des agrégats ramifiés (voir figure 5.11). On note parfois la présence d'agrégats compacts de style sphériques ou elliptiques. Donc, les effets de l'injection sur la morphologie du noir de carbone sont moins significatifs que ceux de la phase I. Pour ce qui est de l'effet du débit sur la morphologie, il n'y a aucune différence entre le noir de carbone à haut débit ou à bas débit (voir figures 5.12 à 5.15).

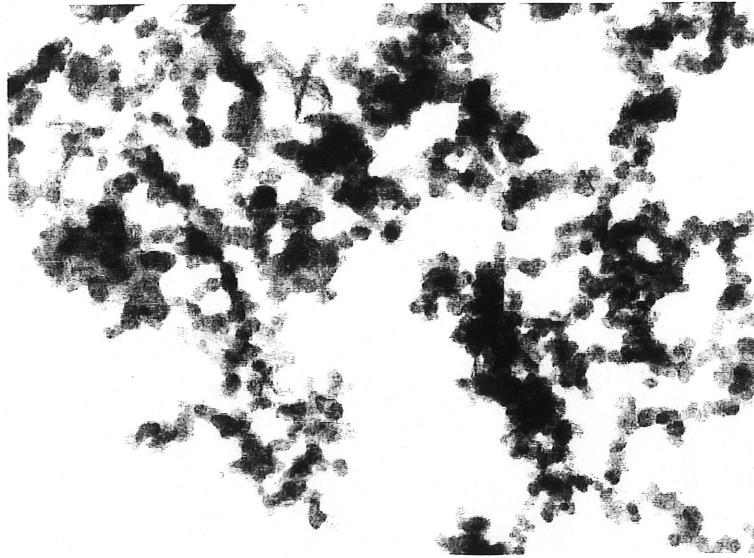


Figure 5.8 : Micrographie d'un noir de carbone produit radialement (MET- 1 mm = 15.4 nm¹).

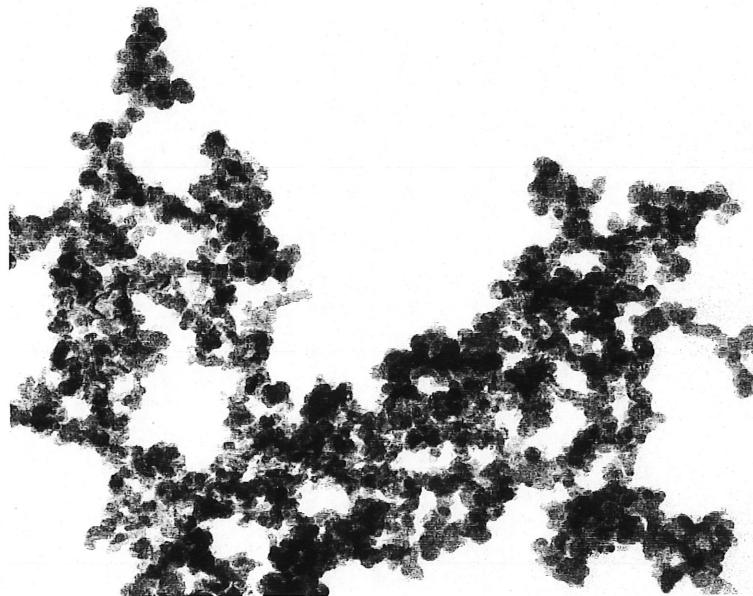


Figure 5.9 : Micrographie d'un noir de carbone produit axialement (MET- 1 mm = 14.8 nm).

¹ Les échelles sont les échelles des images telle que présentées et non le grossissement des micrographies.

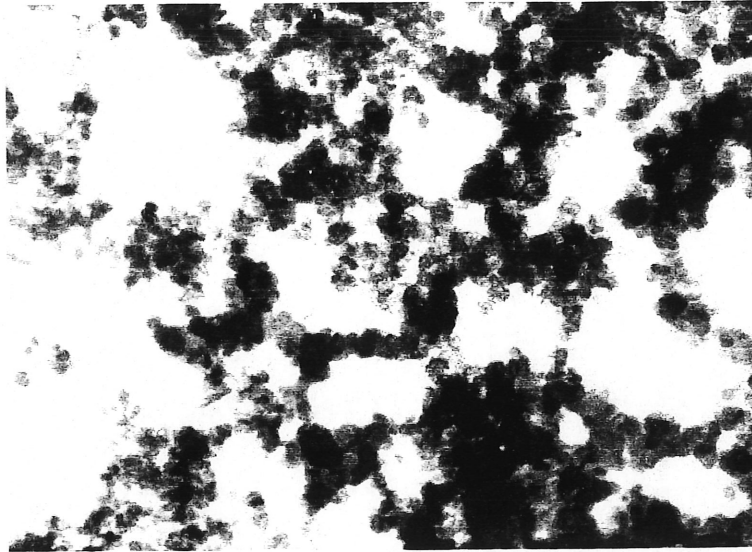


Figure 5.10 : Micrographie d'un noir de carbone produit par injection mixte (MET- 1 mm = 15.4 nm).



Figure 5.11 : Micrographie d'un agrégat de noir de carbone produit axialement (MET- 1 mm = 7.4 nm).

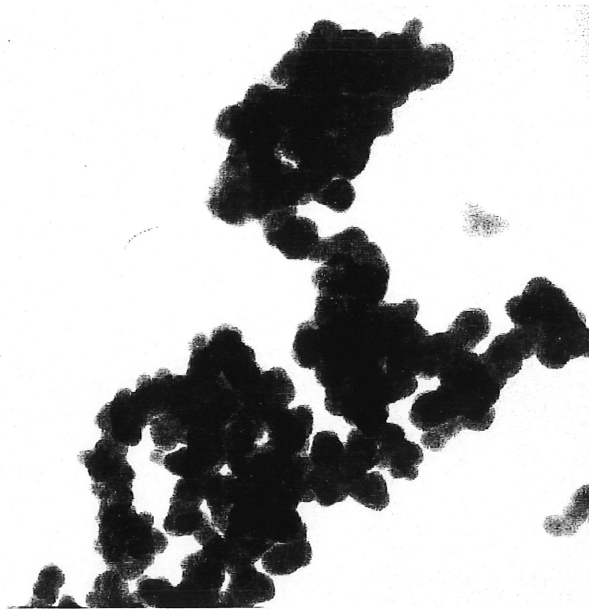


Figure 5.12 : Micrographie du noir de carbone avec injection radiale et un débit de propane de 10 L/min (STP) (MET- 1 mm = 16.7 nm).

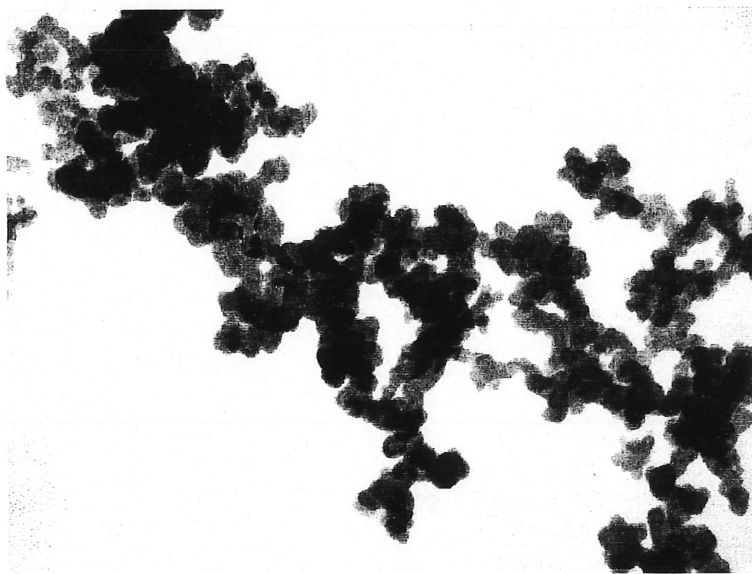


Figure 5.13 : Micrographie du noir de carbone avec injection radiale et un débit de propane de 27.2 L/min (STP) (MET- 1 mm = 16.7 nm).

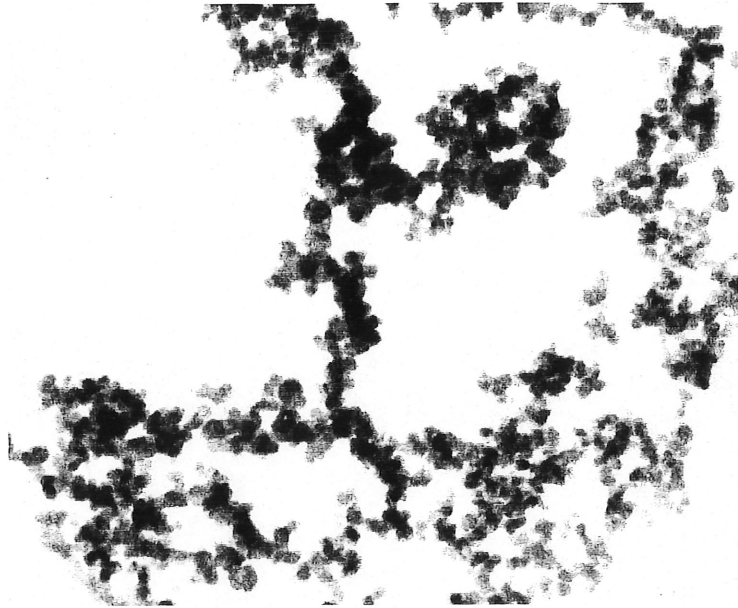


Figure 5.14 : Micrographie du noir de carbone avec injection axiale et un débit de propane de 20 L/min (STP) (MET- 1 mm = 16.7 nm).

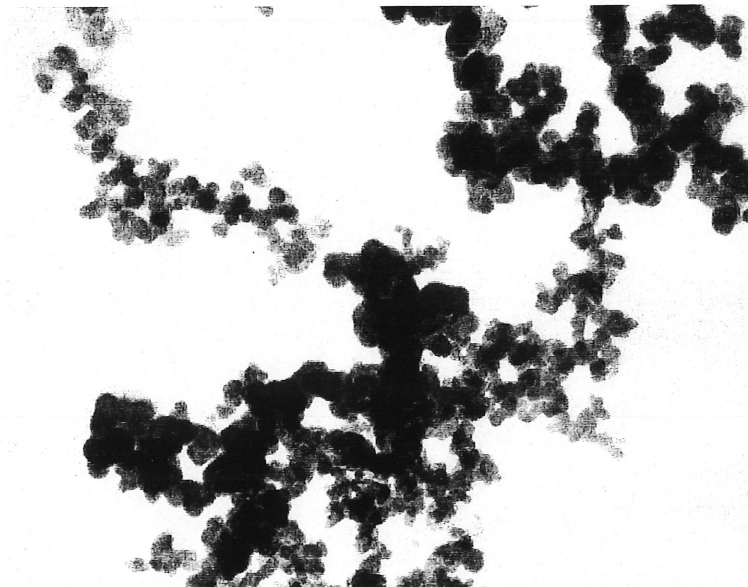


Figure 5.15 : Micrographie du noir de carbone avec injection axiale et un débit de propane de 30 L/min (STP) (MET- 1 mm = 15.4 nm).

5.5 Comportement de la filtration en continu

Durant les essais de stabilisation du plasma, la filtration en continu avec le filtre à haute température de PALL corporation a posé quelques problèmes. En effet, la pression dans le système était instable, la régulation de la pression par un contrôleur s'est avérée inefficace avec un point d'opération reposant sur la pression. À chaque cycle de jets pulsés, la pression du système augmente rapidement d'une cinquantaine de Torr, à partir de ce moment le contrôleur n'arrivait plus à stabiliser le système au point d'opération. En plus, plusieurs essais avec cycles de jets pulsés ont déstabilisé le plasma à un point tel qu'il *s'éteignait*. L'utilisation de l'ouverture de la valve comme point d'opération a stabilisé complètement le système et les cycles de jets pulsés.

La figure 5.16 montre le profil d'un cycle de jets pulsés lors des essais finaux. On remarque que le jet pulsé de 70 psig provoque l'effondrement du gâteau d'un élément à la fois. Les trois jets pulsés nettoient ainsi les trois éléments de céramique à tour de rôle. Durant les essais, le gâteau permanent se forme et continue de se former jusqu'à environ 3 000-4 000 cycles [35]. On observe cette évolution surtout lors du préchauffage du système pour chaque essai. En effet, la perte de charge minimale d'une expérience à l'autre augmente graduellement (voir figure 5.17).

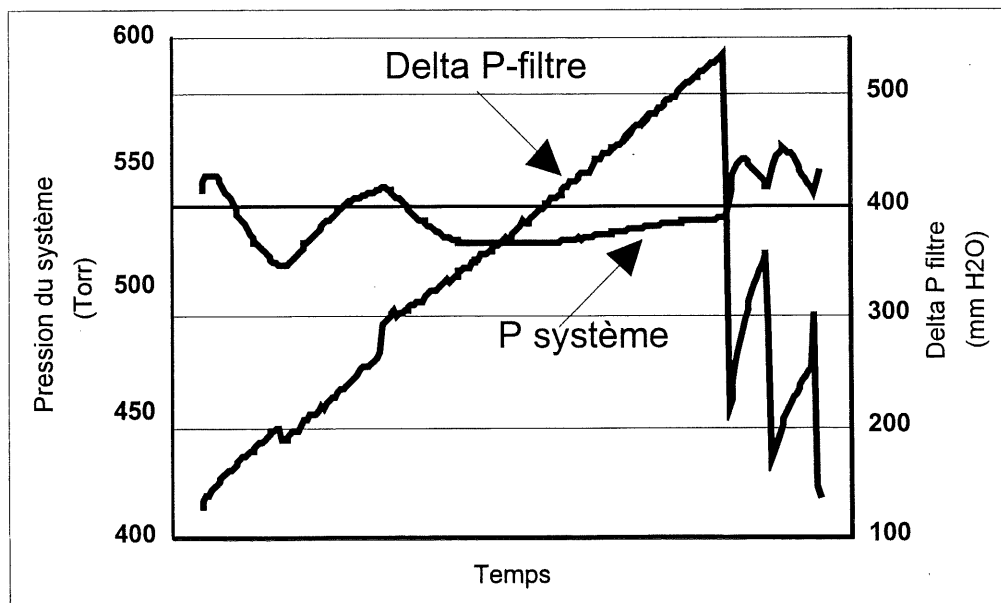


Figure 5.16 : Schéma d'un cycle de jets pulsés typique lors des essais finaux.

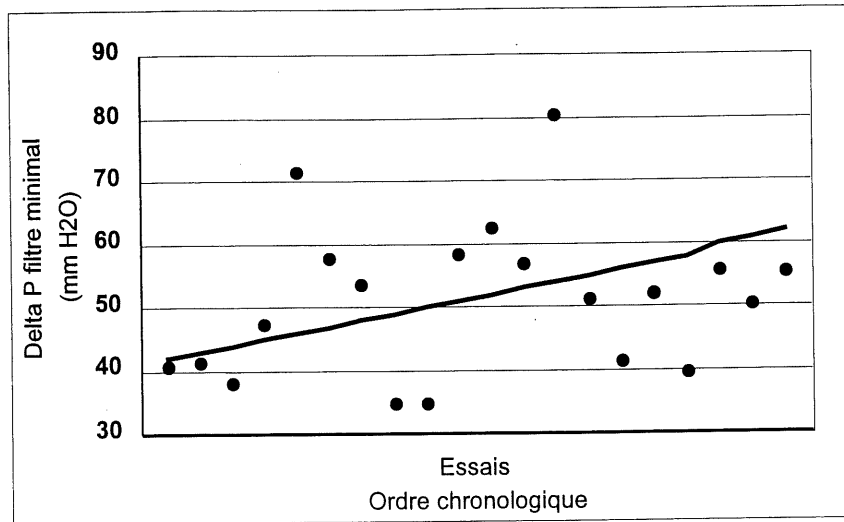


Figure 5.17: Perte de charge minimale lors du préchauffage par ordre chronologique des essais.

Lors des essais, le temps entre chaque cycle de jets pulsés est calculé car il permet de suivre la charge de noir de carbone produite. Le tableau 5.13 présente ce temps ainsi que la perte de charge minimale du filtre lors de l'injection du gaz de procédé en fonction du débit de carbone introduit dans le système. On note que le temps entre chaque cycle diminue avec l'augmentation du débit de carbone introduit. L'essai avec un débit de 80 L/min (STP) fait exception à cette corrélation car ce débit élevé refroidit et passe directement à travers le plasma sans être décomposer. Les débits de 90 L/min (STP) sont en fait du propane injecté à 30 L/min (STP) ce qui ne donnent pas l'effet de refroidissement du méthane à 80 L/min (STP). Quant à la perte de charge minimale durant l'injection, elle est proportionnelle au débit de carbone.

TABLEAU 5.13 : DONNÉES SUR LES CYCLES DE JETS PULSÉS DU FILTRE.

Débit de carbone injecté (L/min (STP))	Temps entre chaque cycle de blowback (min)	Perte de charge minimale durant l'injection (mm H ₂ O)
20	15	92.7
20	22	81.6
20	17	75
20	33	91.3
20	32	96.6
20	22	101.3
20	15	95.9
30	11	84
30	15	83.1
30	11	125.3
50	8	145.4
50	5	171.2
60	6	143
80	30	118
90	8	141.4
90	10	119.8
90	15	157.5
90	7	143.7

Le profil type de pression du système et de perte de charge au filtre est présenté à la figure 5.18. La pression du système augmente lors d'un cycle de jets pulsés, mais elle retrouve son état de régime rapidement. Généralement, la filtration en continu avec le filtre GSS de PALL corporation s'est bien déroulée pour les essais finaux. Par contre, certaines expériences ont donné

des résultats différents. La figure 5.19 montre une de ces expériences où le filtre s'est bouché. On observe qu'après deux cycles de jets pulsés, la perte de charge n'arrêtait plus d'augmenter et ce même après plusieurs cycles. Ce phénomène peut être dû à plusieurs choses. D'abord, une saturation de noir de carbone dans le système amène le noir de carbone à s'effondrer des éléments normalement, mais ce noir de carbone est rapidement remplacé ou alors il revient se coller sur l'élément. Ensuite, une autre explication est l'accumulation de noir de carbone des autres expériences sur les parois du filtre et entre les éléments de céramique. Après plusieurs expériences, la vérification du filtre a été effectuée. Les éléments étaient bien nettoyés, toutefois, certains endroits, près des parois, étaient complètement bouchés de noir de carbone. Donc, les espaces entre les éléments de céramique et les parois du filtre ne sont pas bien nettoyés par les jets pulsés d'argon, ce qui provoque une accumulation en cours d'expérience et par le fait même une saturation des éléments.

Il faut tenir compte de ce phénomène lors de l'analyse massique et la caractérisation du noir de carbone. En effet, l'accumulation du noir de carbone d'une autre expérience peut influencer grandement le taux de récupération par la quantité de noir de carbone récupérée. Cette quantité peut s'avérer erronée si l'accumulation d'un essai antérieur s'effondre subitement pour ajouter à la quantité de noir de carbone en production.

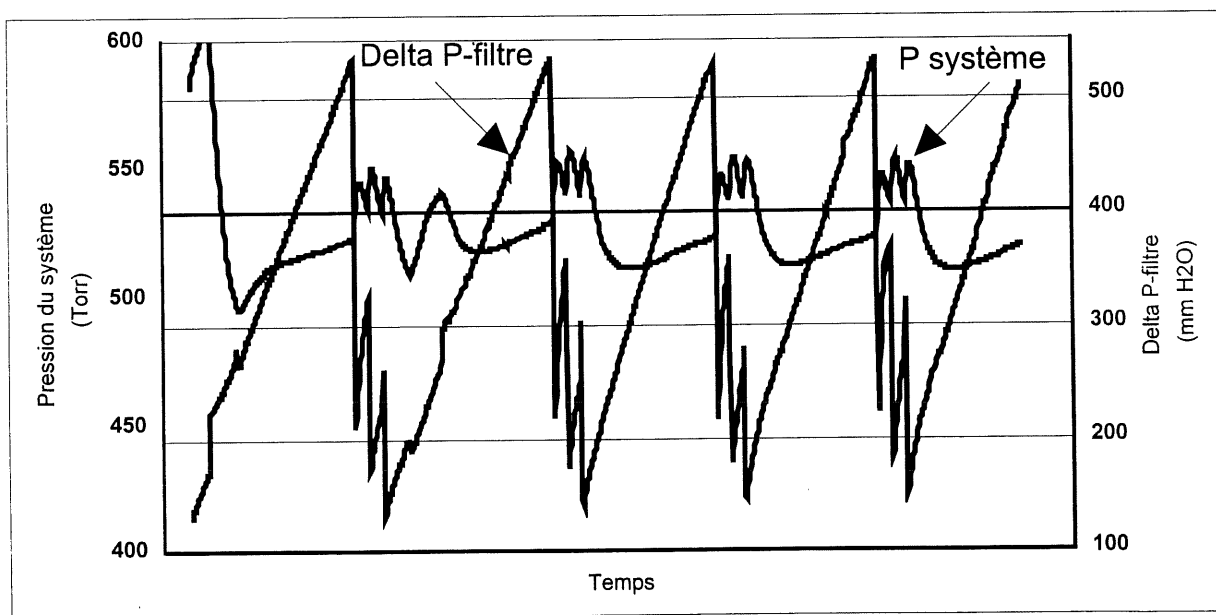


Figure 5.18 : Profil type de pression du système et de perte de charge au filtre durant un essai.

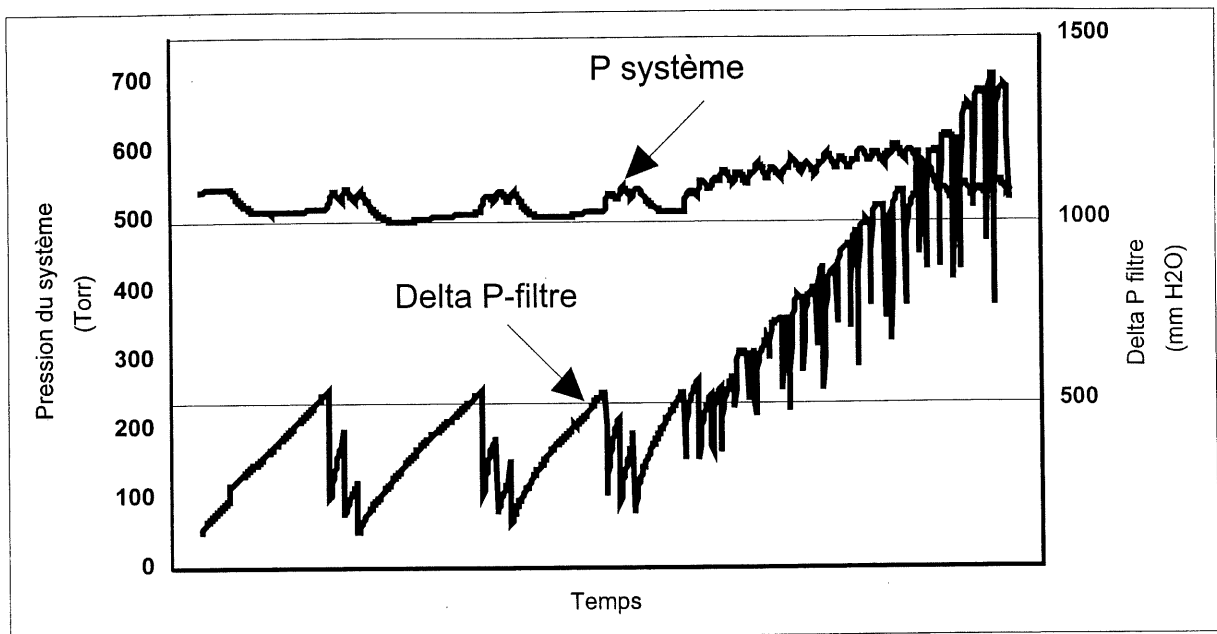


Figure 5.19 : Profil de pression du système et de la perte de charge du filtre lors d'une saturation du filtre.

5.6 Améliorations et travaux futurs

Les essais préliminaires et les essais finaux ont permis de vérifier la faisabilité d'un procédé de production de noir de carbone à haute valeur par plasma inductif. Du point de vue de la caractérisation, plusieurs différences sont notables entre les deux phases expérimentales. D'abord, le noir de carbone produit radialement durant la phase I montre une structure en forme de plaquettes, une nucléation incomplète. La phase II ne montre pas tout à fait le même phénomène. Des petites particules primaires sphériques sont produites radialement. Bien que plus rares, les plaquettes sont présentes lors d'expériences à plus faible pression. Avec le méthane à faible débit et avec une injection radiale (4 trous 90°), on retrouve la même morphologie de plaquettes. En effet, dans un milieu rarifié, la nucléation est plus lente car le taux de collision est plus faible. Une différence incontournable entre la phase I et la phase II est la fréquence des générateurs. Une étude plus approfondie de l'effet de la fréquence sur la nucléation et la morphologie du noir de carbone s'avère essentielle à la poursuite du développement d'un procédé de production de noir de carbone par plasma.

Plusieurs hypothèses peuvent être soulevées pour expliquer l'absence de plaquettes et par le fait même les surfaces spécifiques plus faibles. D'abord, l'hypothèse de la recirculation des particules de noir de carbone sphériques et tout juste formées dans le coeur du plasma explique que ces particules se brisent pour former des plaquettes. Les types d'injection radiale étudiés dans la phase II ne permettaient pas de créer une recirculation comme l'inclinaison de 45° vers le haut de la phase I. Bien que testée, cette inclinaison affectait la stabilité du plasma. Ensuite, on suppose que la pression de vapeur en carbone influence la morphologie. En fait, le propane a trois fois plus de carbone que le méthane, par conséquent la pression partielle de carbone est plus élevée ce qui favorise la formation de particules sphériques. Enfin, une zone réactionnelle ayant une température globale trop faible et un profil de température hétérogène combiné avec un temps de résidence plus long que la phase I favorise la formation de particules sphériques au détriment des plaquettes.

Par conséquent, une zone réactionnelle plus chaude et plus homogène est un autre critère primordial pour une éventuelle mise à l'échelle de ce procédé. Pour créer cette zone de haute température, un réacteur multi-couches peut être utilisé. Ce réacteur aura deux ou trois couches de matériau réfractaire en plus d'avoir un espace d'air entre chaque épaisseur ainsi qu'une couche de laine de graphite pour terminer l'isolation. En plus de garder une zone très chaude, ce design permettra de filtrer le noir de carbone à haute température et ainsi déterminer l'influence de la température de filtration sur la valeur et la morphologie du noir de carbone.

Un autre aspect important à améliorer est l'instrumentation du système pour les températures. Une meilleure instrumentation permettrait de mieux suivre le profil de température dans le système et surtout dans la zone réactionnelle. Des thermocouples de surface peuvent être placés sur les enveloppes réfractaires et ainsi les températures radiales d'un réacteur multi-couches peuvent être évaluées et suivies. L'analyse de l'effluent gazeux est un autre aspect de l'instrumentation et de la caractérisation qui s'avère important et qui doit être amélioré. Bien que l'instrumentation était adéquate, il n'en reste pas moins qu'elle était au minimum.

Des difficultés expérimentales sont survenues durant la phase II au niveau des joints d'étanchéité. En effet, quelques essais invalides ont eu des fuites d'eau car certains joints d'étanchéité ont brisées. Le stress thermique peut occasionner des fuites d'air ou d'eau aux joints d'étanchéité, ainsi le design et la conception du système est très critique. Le prochain système doit tenir compte de ce genre de problème en diminuant le nombre de joints d'étanchéité et en assurant un meilleur refroidissement des pièces du montage. De plus, la torche à plasma est conçue pour faire de la projection, de la déposition et de la sphéroidisation. Une réaction chimique engendre quelques problèmes d'écoulement et de recirculation d'espèces nuisibles à la stabilité du plasma. Un design plus appropriée à ce genre de procédé pourrait être réalisé.

En résumé, l'effet de la fréquence du générateur doit être étudié plus en détail. Pour la torche à plasma, il faut diminuer les pertes en utilisant un refroidissement minimal grâce à une conception adéquate. Pour l'enceinte réactionnelle, il faut penser à enlever complètement le refroidissement car la réaction est endothermique. Toutefois, la fraction d'acétylène qui pourrait se décomposer si la température devient supérieure à 800°C, occasionnera une libération d'énergie. Alors, il faut songer à un contrôle de la température. Par exemple, le préchauffage des gaz de procédé ou des gaz des jets pulsés peut être une alternative. Le réacteur doit également avoir une facilité de nettoyage.

CHAPITRE 6

6. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Le procédé de production de noir de carbone par plasma inductif a été réalisé et complété. D'abord, la phase expérimentale préliminaire a permis de cerner les principaux paramètres importants lors d'une mise à l'échelle d'un tel procédé. Les paramètres importants sont la puissance du plasma thermique et le type d'injection. En effet, lors de la phase I, le gaz de procédé injecté radialement donne une morphologie de plaquettes au noir de carbone. Cette morphologie s'apparente beaucoup à la morphologie du noir d'acétylène. À l'opposé, une injection axiale du gaz de procédé donne une morphologie très sphérique au noir de carbone. Les deux types de structures donnent aussi des surfaces spécifiques très différentes. Pour un noir de carbone sphérique, la surface spécifique est de l'ordre de 75 à 100 m²/g alors que celle d'un noir de carbone floconneux ou en plaquettes varie aux alentours de 150 à 250 m²/g.

La deuxième phase expérimentale s'avère être une mise à l'échelle de la phase I pour avoir une meilleure instrumentation et une plus grande puissance. L'analyse de la structure du noir de carbone produit à partir de propane selon l'injection utilisée diffère de celle de la phase I. En effet, les particules de noir de carbone en forme de plaquettes sont pratiquement absentes. L'injection radiale donne de très fines particules sphériques (diamètre de 10 à 20 nm). Le noir de carbone floconneux est présent lors d'expériences sous basse pression. Ce phénomène peut être expliqué par le milieu raréfié qui entraîne une nucléation incomplète. En fait, le noir de carbone en forme de plaquettes est issu d'une nucléation incomplète. La seule différence notable lors de la mise à l'échelle du procédé est la fréquence des générateurs. La plus faible fréquence du générateur de la phase II a permis d'instrumenter le système. Toutefois, l'effet de la fréquence sur la nucléation du noir de carbone doit être considéré et étudié.

D'autres hypothèses pour expliquer l'absence de plaquettes ont été avancées. Le fait de ne pas pouvoir injecter le gaz de procédé à 45° vers le haut à cause de l'instabilité du plasma et ainsi créer une recirculation de particules sphériques dans une zone extrêmement chaude pour les

briser peut être envisagé. Le temps de résidence plus long combiné à une zone réactionnelle au profil de température disparate peut entraîner les plaquettes à se réunir entre elles et former des sphères. La pression partielle de carbone affecte également la morphologie du noir de carbone. Avec ses résultats et ces hypothèses, il faut trouver un optima pour obtenir des plaquettes ou des sphères avec le meilleur rendement possible autant énergétique que massique.

Le fait d'instrumenter le procédé lors de l'exécution de la phase II a permis d'avoir des bilans d'énergie et de matière plus précis que ceux de la phase I. Pour tous les essais finaux, la répartition de l'énergie montre un haut pourcentage de l'énergie fournie qui est dissipée dans les circuits d'eau de refroidissement, soit près de 54%. De ce pourcentage, l'eau de la torche à plasma récupère environ 60% de cette énergie. De l'autre 40%, les brides du réacteur récupèrent 40% de cette énergie. Donc, les prochains designs devront tenir compte des pertes énergétiques à la torche et aux brides. Une minimisation de ces pertes améliorerait le rendement énergétique et par le fait même le procédé en entier. Un design multi-couches diminuera les pertes d'énergie au réacteur en plus de créer une zone réactionnelle plus chaude.

Du point de vue massique, les termes sélectivité réelle et taux de décomposition sont les plus intéressants à suivre. La sélectivité réelle est basée sur le carbone disponible pour faire du noir de carbone selon l'analyse de l'effluent gazeux et sur la décomposition complète du propane introduit. Le taux de décomposition est la quantité de propane calculée à partir de l'analyse des gaz par rapport à la quantité de propane injectée dans le système. La sélectivité réelle diminue avec une augmentation du débit lors de l'injection axiale du propane. À l'inverse, elle augmente avec l'augmentation du débit lors de l'injection radiale du propane. De même, l'injection radiale donne une sélectivité plus élevée (70% versus 40%) que l'injection axiale sauf à faible débit où le type d'injection n'a pas d'influence et la sélectivité réelle se situe aux alentours de 50%.

Le taux de décomposition montre un aspect intéressant du plasma. En effet, une décomposition de 100% est notée pour une injection radiale et ce peu importe le débit de propane. Par contre, le taux de décomposition avec une injection axiale est inversement proportionnelle au débit de propane. À faible débit, le taux de décomposition est 100% alors qu'à haut débit, il chute à 70%.

Ceci démontre bien que le plasma est un écoulement laminaire. Le nombre de Reynolds est calculé à l'aide de quelques hypothèses et donne environ 70. Les transferts thermique et massique dans un écoulement laminaire sont très difficiles. C'est pourquoi en injectant axialement, l'écoulement n'est pratiquement pas perturbé et les échanges se font difficilement à haut débit. Quant à l'injection radiale, l'écoulement est fortement perturbé et les échanges sont meilleurs. Le fait que le mélange des deux types d'injection donne un meilleur taux de décomposition à haut débit sans pour autant être 100% démontre ce phénomène d'écoulement. Par conséquent, le fonctionnement à haut débit d'un tel procédé doit absolument perturber l'écoulement laminaire du plasma pour permettre des échanges thermique et massique efficaces. L'enlèvement du refroidissement du réacteur combiné avec un contrôle de la température au cas où l'acétylène se décomposerait et une conception de la torche pour minimiser les pertes d'énergie améliorera le rendement énergétique du procédé.

Finalement, le procédé de production de noir de carbone par plasma thermique est une réussite car un noir de carbone à haute valeur ajoutée a été produit. La surface spécifique et la morphologie du noir de carbone peuvent être déterminées à l'avance grâce à une injection de la matière première différente. Néanmoins, plusieurs aspects du projet devront être améliorés pour continuer vers une échelle de production plus importante. L'effet de la fréquence sur le phénomène de nucléation doit être étudié, l'amélioration de l'instrumentation et de l'analyse des gaz doivent également être réalisées ainsi qu'un design approprié pour garder la zone réactionnelle très chaude et minimiser les pertes d'énergie doit être pensé.

BIBLIOGRAPHIE

1. Fulcheri, L. and Y. Schwob, "From methane to hydrogen, carbon black and water" *int. J. of hydrogen energy*, vol. 20, no. 3, 1995, pp197-202.
2. Donnet J.-B, R.C. Bansal, M.-J Wang, "Carbon Black", Marcel Dekker inc. 1993. 461p.
3. Thayer, A.M., "Carbon black industry rattled by exit of two established producers", Chemical & Engineering News, July 17 1995, pp 33-40.
4. "Carbon Black (thermal black, furnace black and lampblack)", Process industries Canada, february/march 1985, p.39.
5. Patel, A. C. and K. W. Lee., "Carbon black in the 1990s", Elastomerics, Février 1990, pp. 13-16.
6. "*Carbon black*" *Encyclopédie Kirk sur internet* (<http://www.usherb.ca>).
7. Lynum, Steinar et coll. "A method for decomposition of hydrocarbons", Brevet international, n° de publication international WO 93/12030. 20/06/93.
8. Lynum, Steinar et coll. "System for the production of carbon black", Brevet international, n° de publication international WO 93/20153. 14/10/93.
9. Lynum, Steinar et coll. "Electrode consumption in plasma torches", Brevet international, n° de publication international WO 93/20151. 14/10/93.
10. Lynum, Steinar et coll. "Decomposition reactor", Brevet international, n° de publication international WO 93/20152. 14/10/93.
11. Lynum, Steinar et coll. "a method and device for the pyrolytic decomposition of hydrocarbons", Brevet international, n° de publication international WO 94/14899. 07/07/94.
12. Matteson, M.J. et Orr C. "Filtration : Principles and Practices", 2^e édition, Marcel Dekker inc., New York, 1987, 736 p.
13. Patel, A.C. et Lee, K.W., "Characterizing carbon black aggregate via dynamic and performance properties", Elastomerics, Mars 1990, pp. 14-18.
14. Accorsi, J. et Romero, E., "Special carbon blacks for plastics", Plastics Engineering, Avril 1995, pp. 29-32.
15. Patel, A.C., "Void volume: A compressibility test for fillers", Elastomerics, Août 1992, pp. 18-24.
16. Gerhpacher M. et C. P.O'Farrell, "Carbon black is a fractal object : an advanced look at an important filler", Elastomerics, Avril 1991, pp. 35-39.

17. Dannenberg, E.M., "Carbon (Carbon Black)" Encyclopedia of Chemical Technology, volume 4, 4^e édition, Wiley-Interscience, New York, 1992, pp. 1037-1074, Cabot Research Paper 192-271.
18. Kim S. J., "Scanning tunneling microscopy of carbon blacks", Rubber chemistry and technology, Septembre-octobre 1993, pp. 559-566.
19. Herd, C. R., "Morphology of carbon-black aggregates : fractal versus euclidean geometry", Rubber chemistry and technology, Mars-avril 1992, pp. 107-109.
20. Gruber, T. C. et coll., "3D morphological characterization of carbon-black aggregates using transmission electron microscopy", Rubber chemistry and technology, Mai - juin 1994, pp. 280-287.
21. Annual Book of ASTM Standards, section 9, *rubber*, volume 09.01 "Rubber, Natural and Synthetic-General Test Methods; Carbon Black", 1995.
22. Gerhpacher M. et C. P.O'Farrell, "Carbon black is a fractal object : an advanced look at an important filler", Elastomerics, Avril 1991, pp. 35-39.
23. Laflamme, Claude, "Production de composés aromatiques liquides à partir du gaz naturel utilisant un réacteur à plasma", Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, Avril 1988.
24. White, W.B., Johnson, S.M. et Dantzig, G.B., "Chemical equilibrium in complex mixtures", The Journal of Physical Chemistry, vol. 28, no. 5, Mai 1958, pp. 751-755.
25. Lantagne, G., Marcos, B. et Cayrol, B., Computation of complex equilibria by non-linear optimization, Rapport soumis au département de Génie Chimique, Université de Sherbrooke, Québec, Canada (1988) 15 p.
26. TRC Thermodynamics Tables Hydrocarbons, The Testas A & M University System Station, vol 6-7-8, 1976.
27. JANAF Thermochemical Tables, U. S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 2^e et 3^e édition, 1971-1985.
28. Duff, R.E. et Bauer, S.H., "Equilibrium composition of the C/H system at elevated temperatures", The Journal of chemical physics, vol. 36, no. 7, Avril 1962, pp. 1754-1767.
29. Bergeron, Emmanuel, "Production de noir de carbone par pyrolyse du méthane dans un plasma thermique", Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, Septembre 1997.

30. Steingaszner, P., "Thermal decomposition of propane in a hydrogen plasma jet", Acta Chim. Acad. Sci. Hung. Tomus 100 (1-4), 1978, pp 391-408.
31. Bergeron, E., Lavoie, M. et coll., "Traitement thermique du gaz naturel par plasma inductif pour la production de noir de carbone à haute valeur ajoutée : essais préliminaires", rapport interne, CRTP, Département de Génie Chimique de l'Université de Sherbrooke, 22 février 1997, 85 p.
32. Smith, J.M. et Van Ness, H.C., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 4^e et 5^e éditions, McGraw-Hill inc., 1987, 698 p.
33. Boulos, M.I., Fauchais, P. et Pfender, E., Thermal Plasmas, Fundamentals and Applications volume 1, Plenum Press, New York, 1994, 452 p.
34. Bird, R.B., Stewart, W.E. et Lightfoot, E.N., Transport Phenomena, John Wiley & Sons, New York, 1960, 780 p.
35. The Pall Gas Solid Separation System for the Chemical Process, Refining, and Mineral Industries, Bulletin GSS-1a, PALL Corporation, New York, 1994, 20 p.

Annexe A
Données et graphiques thermodynamiques

TABLEAU 1A : ÉNERGIES LIBRES DE GIBBS DE L'ACÉTYLÈNE (KJ/MOLE).

Température (K)	Table JANAF	Table TRC	Duff & Bauer	Duff & Bauer
0	235,76	228,8		
50		225,6		
100	236,55	222,5		
150		219,5		
200	241,66	216,5		
273,15		212,1		
298,15	248,16	210,7		
300	248,3	210,6	178,13	
400	255,97	204,7	157,1	
500	264,44	198,9	134,83	
600	273,57	192,9	111,5	
700	283,27	187,6	87,23	
800	293,47	182,1	62,12	
900	304,11	176,5	36,25	
1 000	315,14	171,1	9,66	
1 100	326,53	165,7	-17,58	
1 200	338,24	160,4	-45,45	
1 300	350,24	155,1	-73,9	
1 400	362,52	149,8	-102,9	
1 500	375,06	144,6	-132,42	-131,82
1 600	387,83		-162,43	-161,74
1 700	400,83		-192,92	-192,11
1 800	414,04		-223,87	-222,92
1 900	427,46		-255,24	-254,12
2 000	441,07		-287,03	-285,68
2 100	454,86			-317,56
2 200	468,84			-349,7
2 300	482,98			-382,05
2 400	497,3			-414,54
2 500	511,77			-447,1
2 600	526,39			-479,62
2 700	541,17			-512,01

2 800	556,09			-544,16
2 900	571,15			-575,93
3 000	586,36			-607,17
3 100	601,69			-637,73
3 200	617,16			-667,4
3 300	632,75			-695,99
3 400	648,47			-723,28
3 500	664,31			-749,01
3 600	680,28			-772,92
3 700	696,35			-794,7
3 800	712,55			-814,03
3 900	728,86			-830,57
4 000	745,28			-843,94
4 100	761,8			-853,73
4 200	778,44			-859,49
4 300	795,18			-860,77
4 400	812,02			-857,06
4 500	828,97			-847,82
4 600	846,02			-832,49
4 700	863,16			-810,44
4 800	880,41			-781,03
4 900	897,75			-743,59
5 000	915,19			-697,37
5 100	932,72			-641,63
5 200	950,35			-575,53
5 300	968,06			-498,25
5 400	985,87			-408,87
5 500	1 003,76			-306,45
5 600	1 021,75			-190
5 700	1 039,82			-58,49
5 800	1 057,98			89,19
5 900	1 076,22			254,15
6 000	1 094,54			437,61

TABLEAU 2A : COMPOSÉS UTILISÉS POUR LA MINIMISATION DE L'ÉNERGIE LIBRE DE GIBBS.

#	Nom pour la simulation	Formule de l'espèce	Nom de l'espèce	Plage de T (K)	Référence
1	Ar	Ar	argon	298.15, 6000	Table Janaf
2	H2	H ₂	hydrogène	298.15, 6000	Table Janaf
3	C3H	C ₃ H		298.15, 6000	Duff & Bauer
4	C4H2	C ₄ H ₂	diacétylène	298.15, 6000	Duff & Bauer
5	C3H3	C ₃ H ₃		298.15, 6000	Duff & Bauer
6,7	C3H4	C ₃ H ₄	méthylacétylène	298.15, 6000	Duff & Bauer
8	C4H3	C ₄ H ₃		298.15, 6000	Duff & Bauer
9	C4H	C ₄ H	diacétylényle	298.15, 6000	Table Janaf
10	NO	NO	oxyde d'azote	298.15, 6000	Table Janaf
11	NO2	NO ₂	dioxyde d'azote	298.15, 6000	Table Janaf
12	NO3	NO ₃	trioxyde d'azote	298.15, 6000	Table Janaf
13	N2O3	N ₂ O ₃	oxyde d'azote	298.15, 6000	Table Janaf
14	N2O4	N ₂ O ₄	oxyde d'azote	298.15, 6000	Table Janaf
15	N	N	azote monoatomique	298.15, 6000	Table Janaf
16	N2	N ₂	azote diatomique	298.15, 6000	Table Janaf
17	N3	N ₃	azote triatomique	298.15, 6000	Table Janaf
18	NH	NH	imidogène	298.15, 6000	Table Janaf
19	NH2	NH ₂	amidogène	298.15, 6000	Table Janaf
20,48	NH3	NH ₃	ammoniac	298.15, 6000	Table Janaf
21	N2H2	N ₂ H ₂	diazène	298.15, 6000	Table Janaf
22	N2H4 (g)	N ₂ H ₄ (g)	hydrazine	298.15, 6000	Table Janaf
23	N2H4 (l)	N ₂ H ₄ (l)	hydrazine	298.15, 6000	Table Janaf

24	O	O	oxygène monoatomique	298.15, 6000	Table Janaf
25	O2	O ₂	oxygène diatomique	298.15, 6000	Table Janaf
26	H	H	hydrogène	298.15, 6000	Table Janaf
27	H2O	H ₂ O	eau	298.15, 500	Table Janaf
28	H2O2	H ₂ O ₂	peroxyde d'hydrogène	298.15, 1500	Table Janaf
29	OH	OH	hydroxyle	298.15, 6000	Table Janaf
30	HO2	HO ₂	hydroperoxo	298.15, 6000	Table Janaf
31	HCN	HCN	cyanure d'hydrogène	298.15, 6000	Table Janaf
32	C	C	carbone	298.15, 6000	Table Janaf
33	CO	CO	monoxyde de carbone	298.15, 6000	Table Janaf
34	CO2	CO ₂	dioxyde de carbone	298.15, 6000	Table Janaf
35	CH2	CH ₂	méthylène	298.15, 6000	Table Janaf
36	CH3	CH ₃	méthyl	298.15, 6000	Table Janaf
37	CH4	CH ₄	méthane	298.15, 6000	Table Janaf
38	CHO	CHO	formyle	298.15, 6000	Table Janaf
39	CH2O	CH ₂ O	formaldéhyde	298.15, 6000	Table Janaf
40	C2O	C ₂ O	radical CCO	298.15, 6000	Table Janaf
41	C2H	C ₂ H	éthynyl	298.15, 6000	Table Janaf
42,88	C2H2	C ₂ H ₂	éthyne (acétylène)	298.15, 6000	Table Janaf, TRC
43	C2H4	C ₂ H ₄	éthène (éthylène)	298.15, 1500	Table TRC
44	C2H6	C ₂ H ₆	éthane	298.15, 1500	Table TRC
45	C2H6O	C ₂ H ₆ O	éthanol	298.15, 3000	Table TRC
46	C3H4P	C ₃ H ₄	propadiène	298.15, 6000	Duff & Bauer
47	C3H6	C ₃ H ₆	propène	298.15, 3000	Table TRC

49	C3H8	C ₃ H ₈	propane	298.15, 1500	Table TRC
50	C14H10A	C ₁₄ H ₁₀	anthracène	298.15, 1500	Table TRC
51	C3H8O	C ₃ H ₈ O	2-propanol	298.15, 3000	Table TRC
52	CH4O	CH ₄ O	méthanol	298.15, 3000	Table TRC
53	C4H10O	C ₄ H ₁₀ O	1-butanol	298.15, 3000	Table TRC
54	C6H2	C ₆ H ₂	triacétylène	298.15, 1500	Table TRC
55	C6H5	C ₆ H ₅	radical benzénique	298.15, 3000	Table TRC
56	C6H6	C ₆ H ₆	benzène	298.15, 1500	Table TRC
57	C7H7	C ₇ H ₇	4-méthylphényle	298.15, 3000	Table TRC
58	C7H8	C ₇ H ₈	toluène	298.15, 1500	Table TRC
59	C14H10P	C ₁₄ H ₁₀	phénantrène	298.15, 1500	Table TRC
60	C6H6O	C ₆ H ₆ O	phénol	298.15, 1500	Table TRC
61	C8H10	C ₈ H ₁₀	éthylbenzène	298.15, 2000	Table TRC
62	C10H8	C ₁₀ H ₈	naphtalène	298.15, 3000	Table TRC
63	C12H10	C ₁₂ H ₁₀	biphényle	298.15, 1500	Table TRC
64	C4	C ₄	carbone	298.15, 6000	Table Janaf
65	C3	C ₃	carbone	298.15, 6000	Table Janaf
66	C2	C ₂	carbone	298.15, 6000	Table Janaf
67	C5	C ₅	carbone	298.15, 6000	Table Janaf
68	CH	CH	méthylidyne	298.15, 6000	Table Janaf
69	C4H10N	C ₄ H ₁₀	n-butane	0, 1500	Table TRC
70	C4H10I	C ₄ H ₁₀	i-butane	0, 1500	Table TRC
71	C5H12	C ₅ H ₁₂	n-pentane	0, 1500	Table TRC
72	C4H6Y	C ₄ H ₆	1-butyne	0, 3000	Table TRC
73	C5H8Y	C ₅ H ₈	1-pentyne	0, 1500	Table TRC
74	C4H6I2	C ₄ H ₆	1,2-butadiène	0, 1500	Table TRC

75	C4H6I3	C ₄ H ₆	1,3-butadiène	0, 1500	Table TRC
76	C5H8I	C ₅ H ₈	1,2-pentadiène	0, 1500	Table TRC
77	C4H6C	C ₄ H ₆	cyclobutène	0, 1500	Table TRC
78	C5H8C	C ₅ H ₈	cyclopentène	0, 1500	Table TRC
79	C4H8	C ₄ H ₈	1-butène	0, 3000	Table TRC
80	C3H7	C ₃ H ₇	n-propyl	0, 3000	Table TRC
81	C2H5	C ₂ H ₅	éthyl	0, 3000	Table TRC
82	C4H9	C ₄ H ₉	n-butyl	0, 3000	Table TRC
83	C5H11	C ₅ H ₁₁	n-pentyl	0, 3000	Table TRC
84	C3H6C	C ₃ H ₆	cyclopropane	0, 1500	Table TRC
85	C4H8C	C ₄ H ₈	cyclobutane	0, 1500	Table TRC
86	C5H10C	C ₅ H ₁₀	cyclopentane	0, 1500	Table TRC
87	C5H10	C ₅ H ₁₀	1-pentène	0, 1500	Table TRC
88	CPD	C ₅ H ₆	1-3 cyclopentadiène	0, 1500	Table TRC

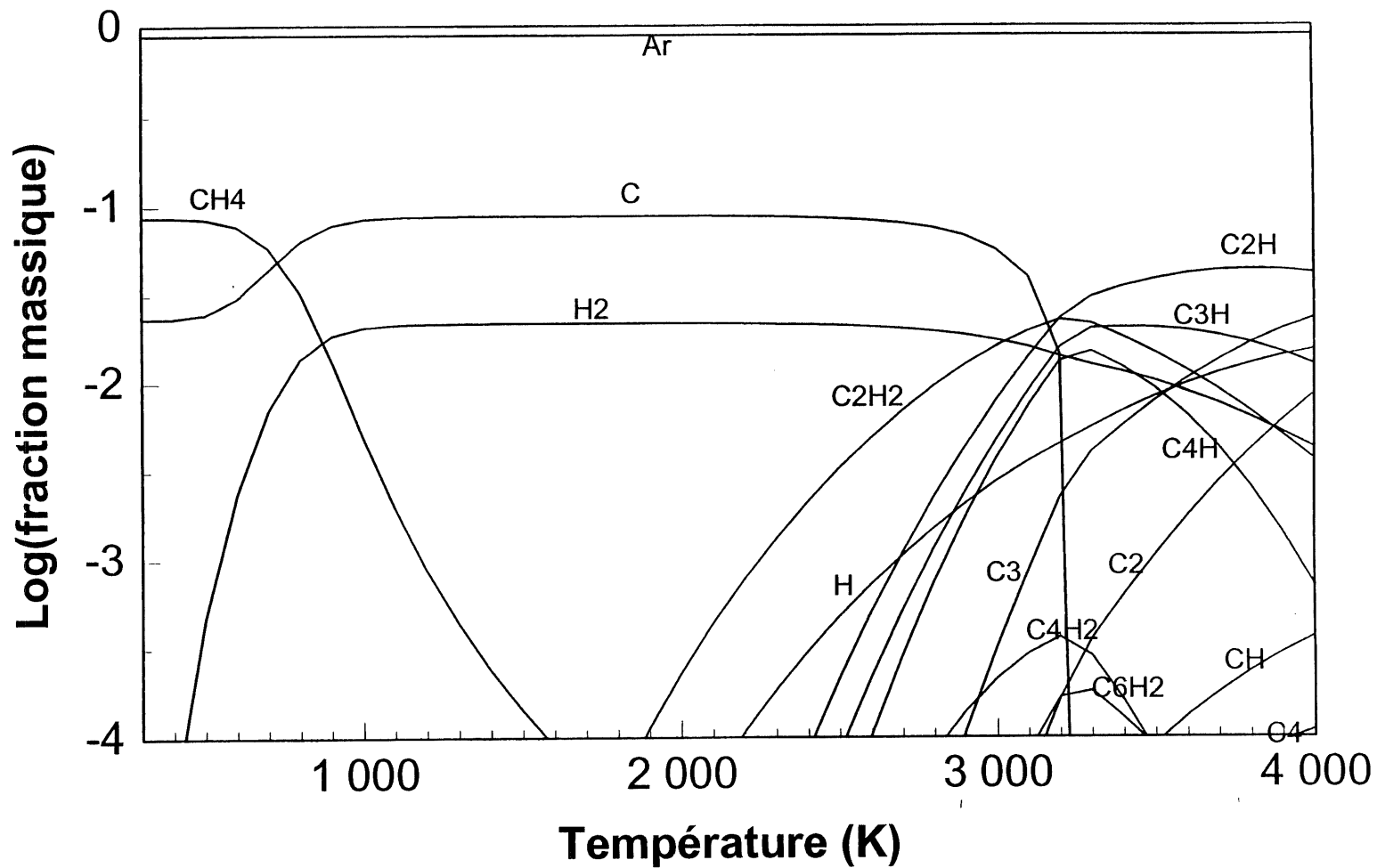


Figure A.1 : Équilibre thermodynamique avec carbone solide
composition C-2.95H-3Ar, pression atmosphérique

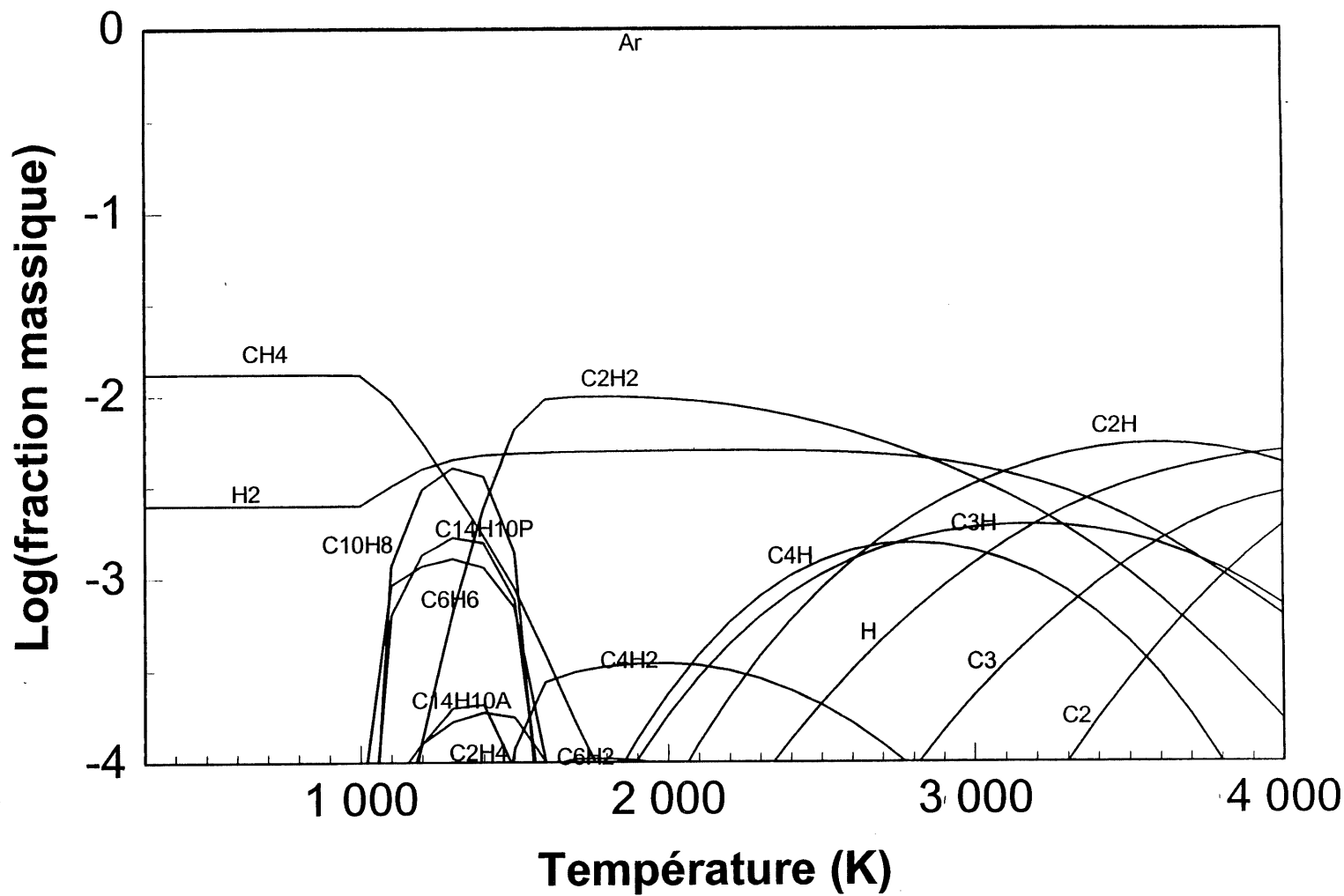


Figure A.2 : Équilibre thermodynamique sans carbone solide
Composition C-7H-30Ar, pression atmosphérique.

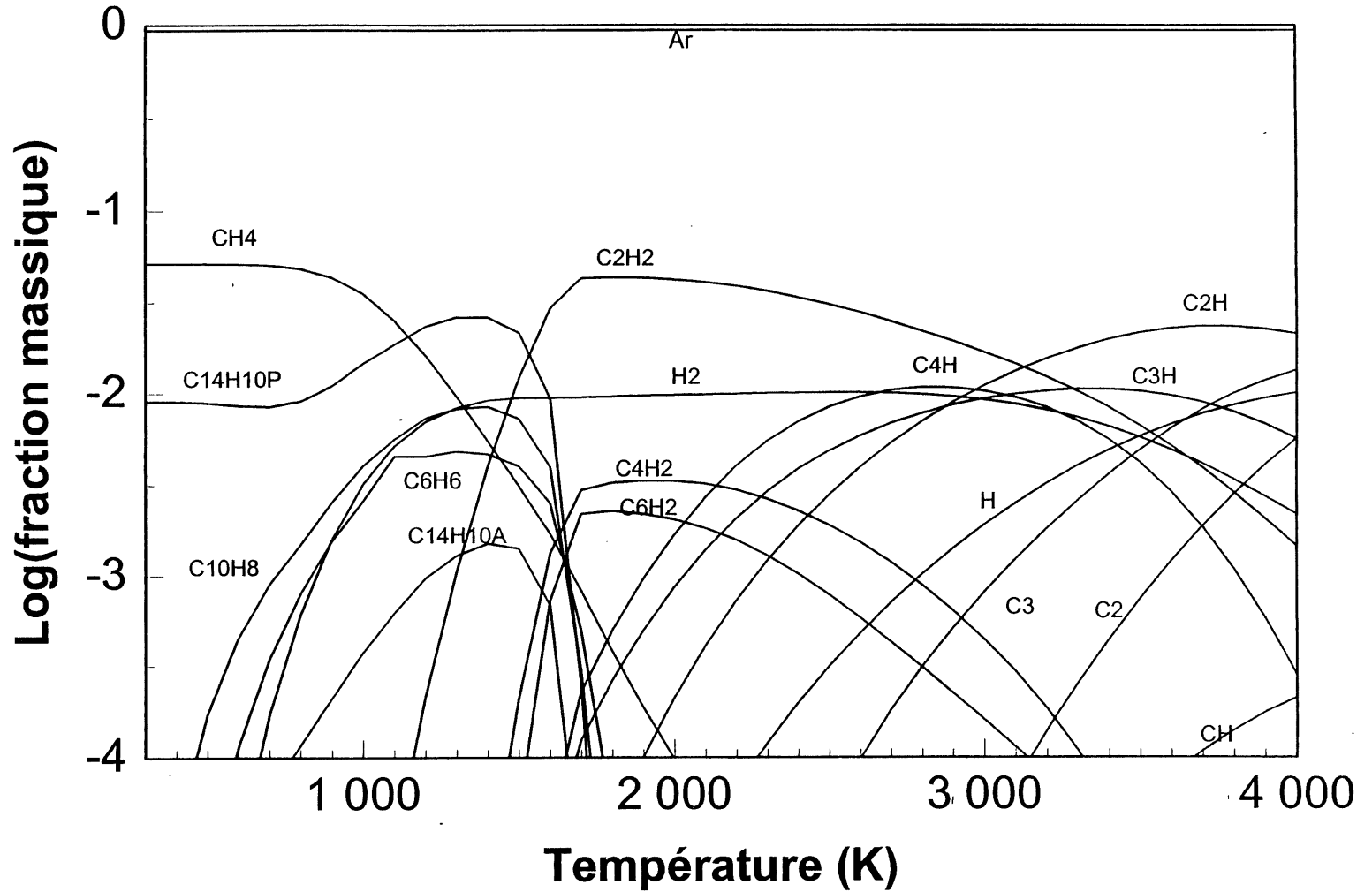


Figure A.3 : Équilibre thermodynamique sans carbone solide
Composition C-3.4H-6Ar, pression atmosphérique.

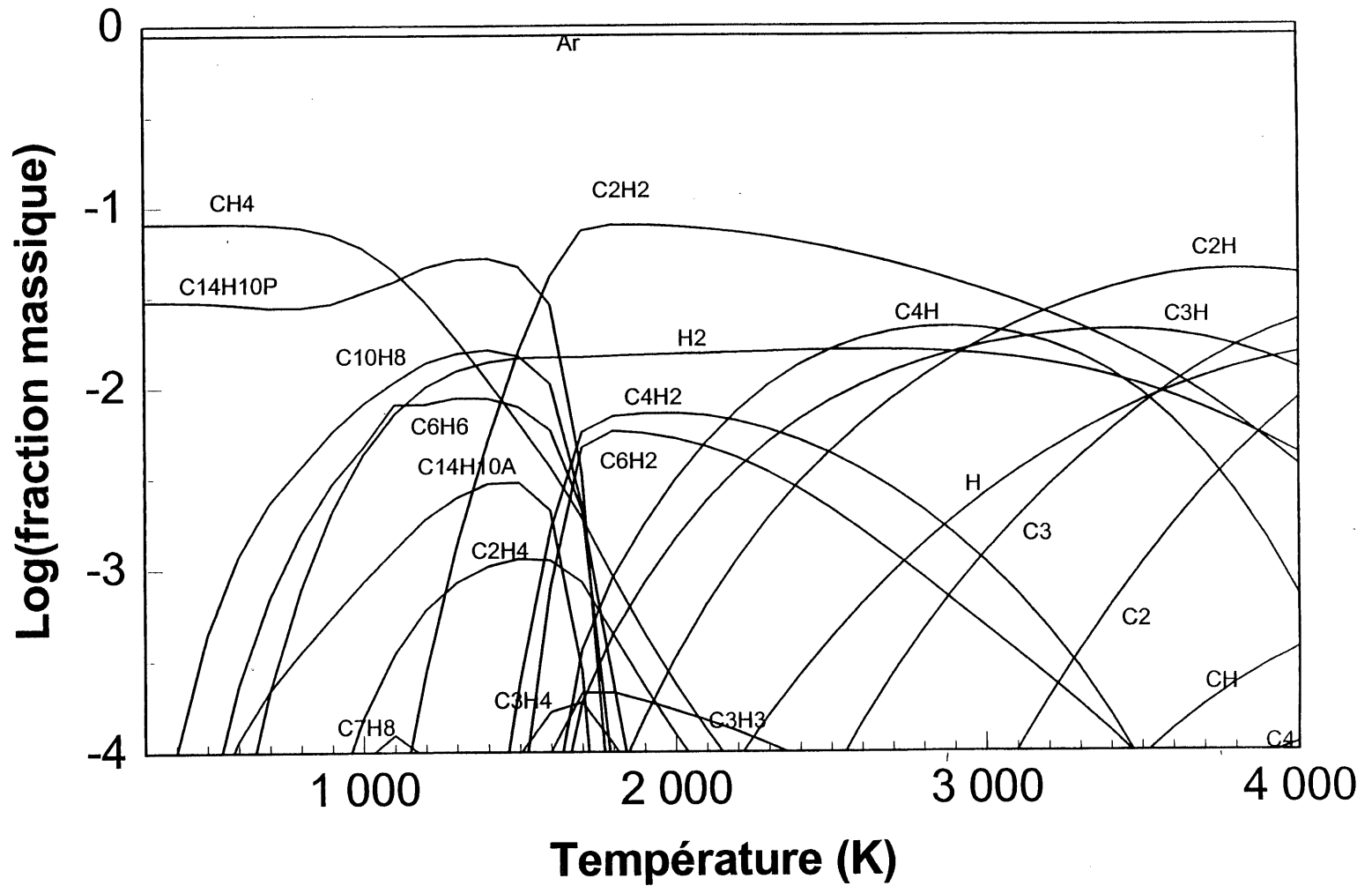


Figure A.4 : Équilibre thermodynamique sans carbone solide
Composition C-2.95H-3Ar, pression atmosphérique.

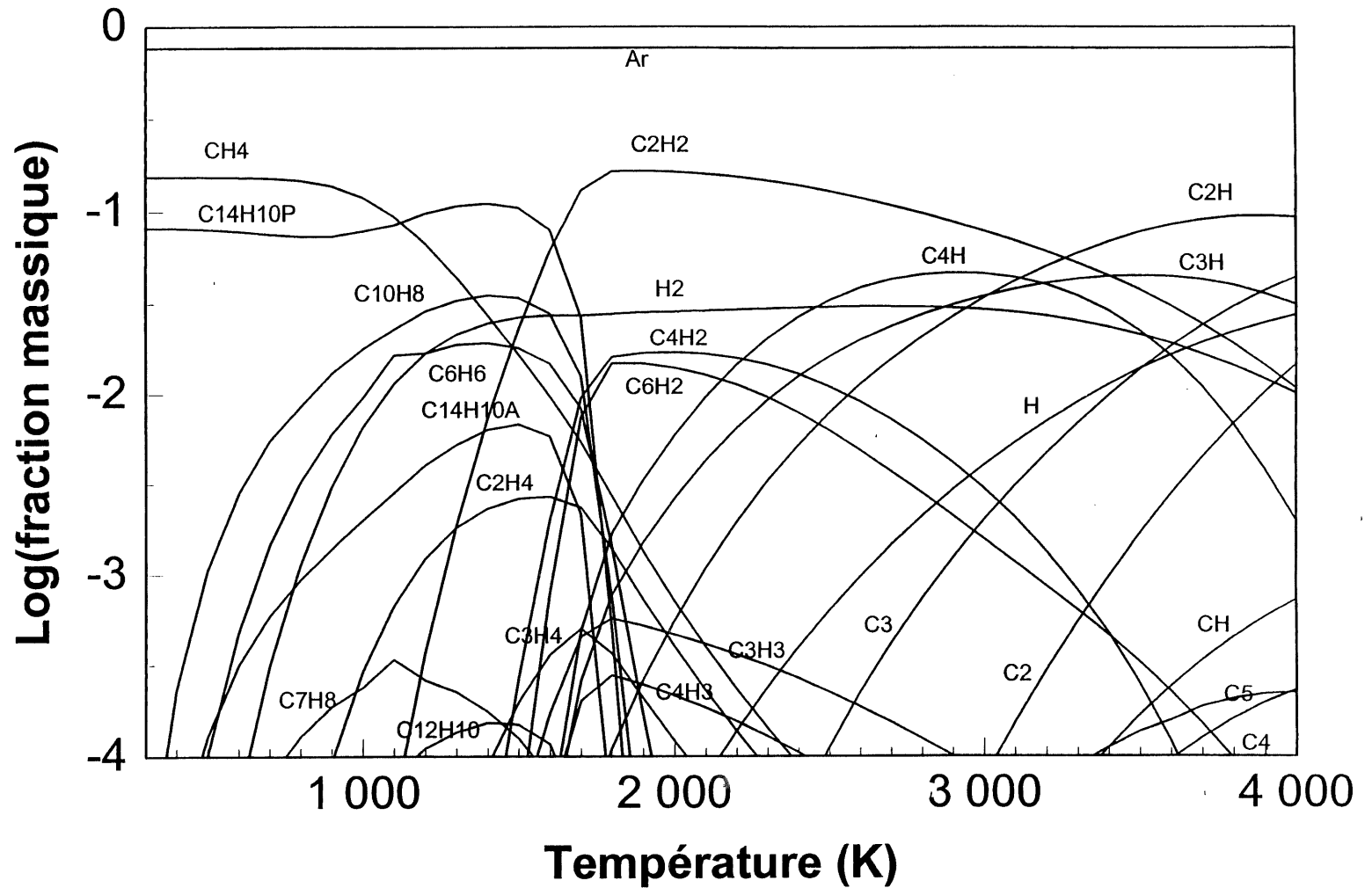


Figure A.5 : Équilibre thermodynamique sans carbone solide
Composition C-2.68H-1.2Ar, pression atmosphérique.

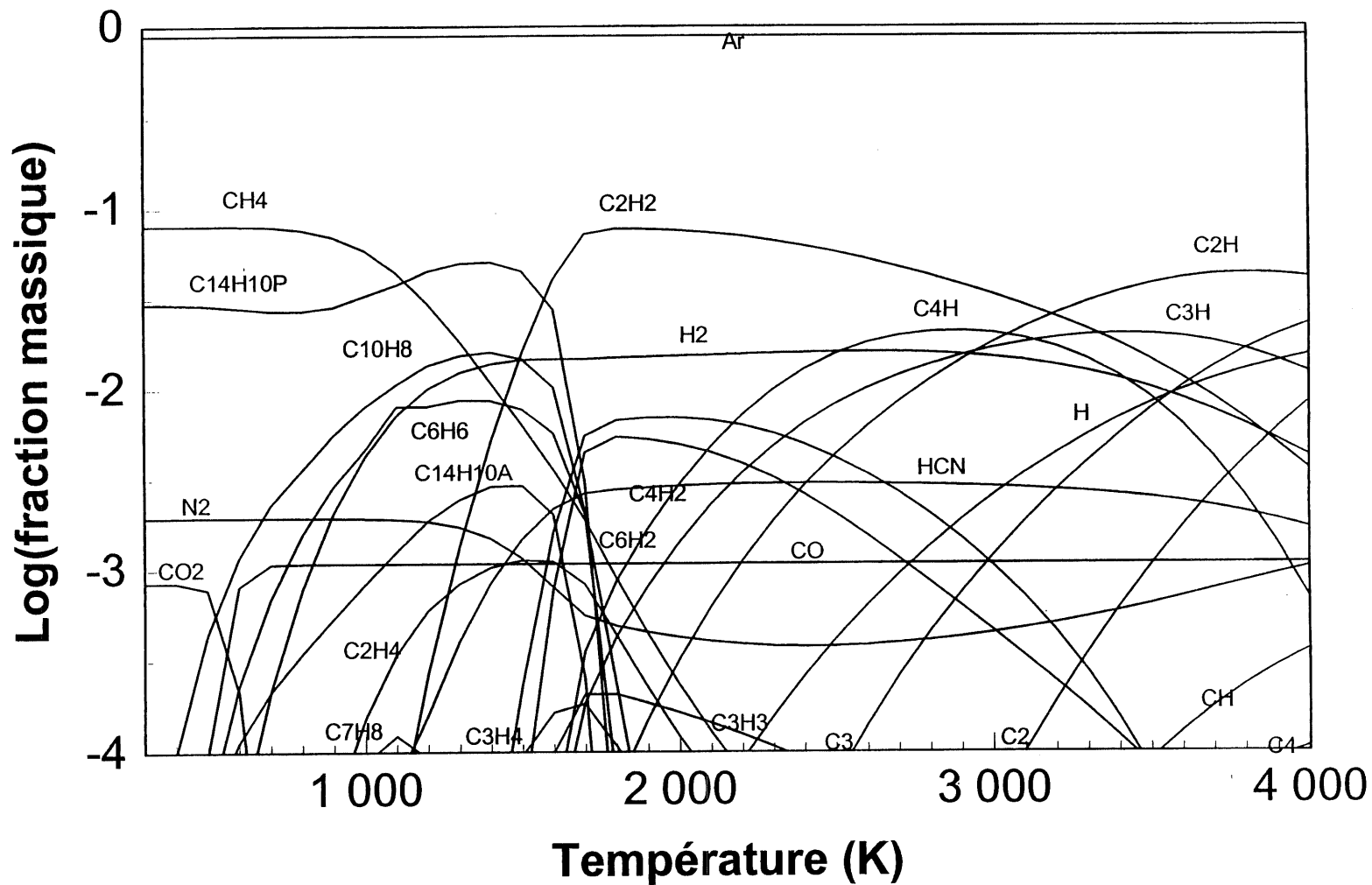


Figure A.6 : Équilibre thermodynamique sans carbone solide
C-2.95H-3Ar-0.02N-0.005O, pression atmosphérique.

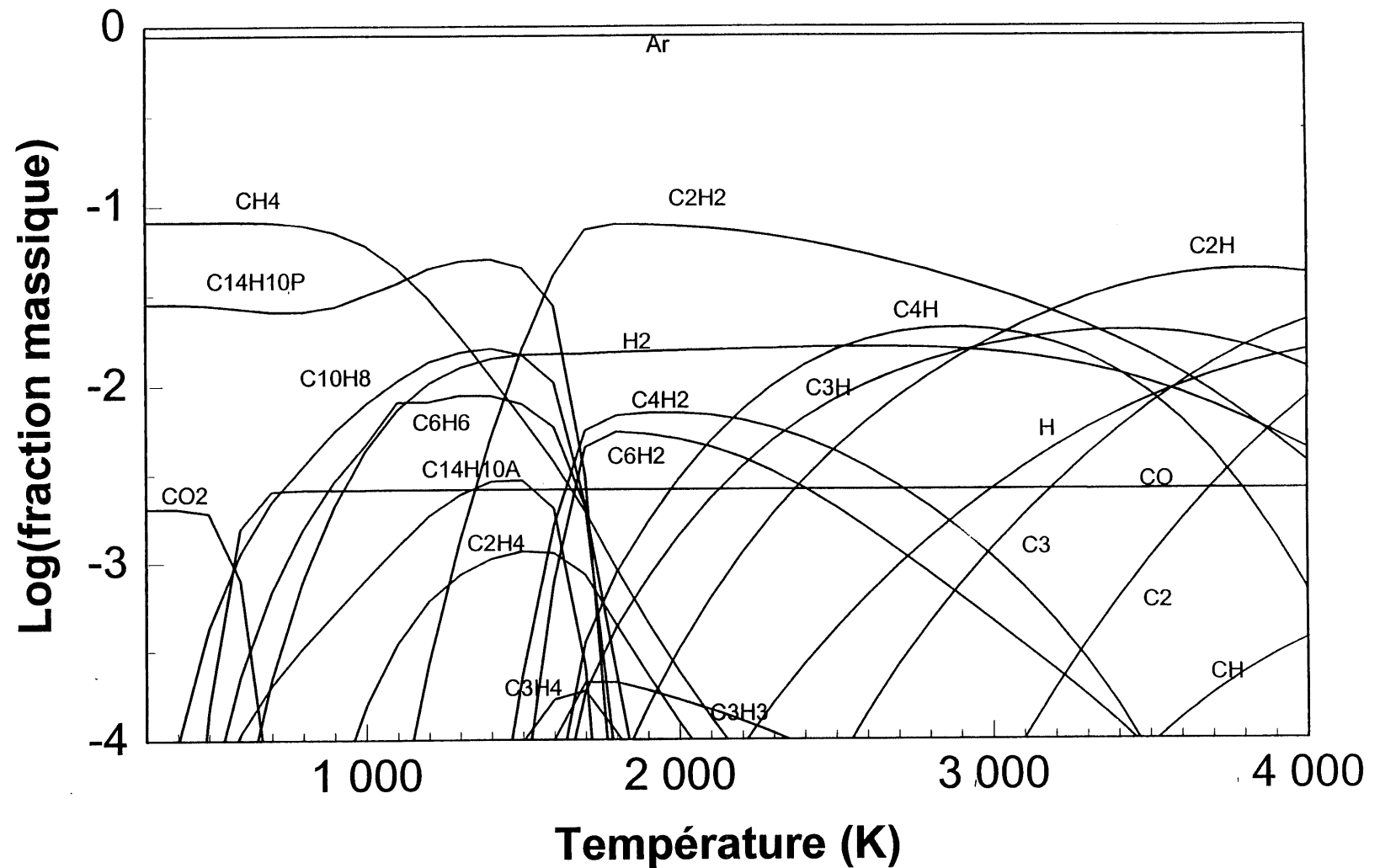


Figure A.7 : Équilibre thermodynamique sans carbone solide
Composition C-2.98H-3Ar-0.025O, pression atmosphérique.

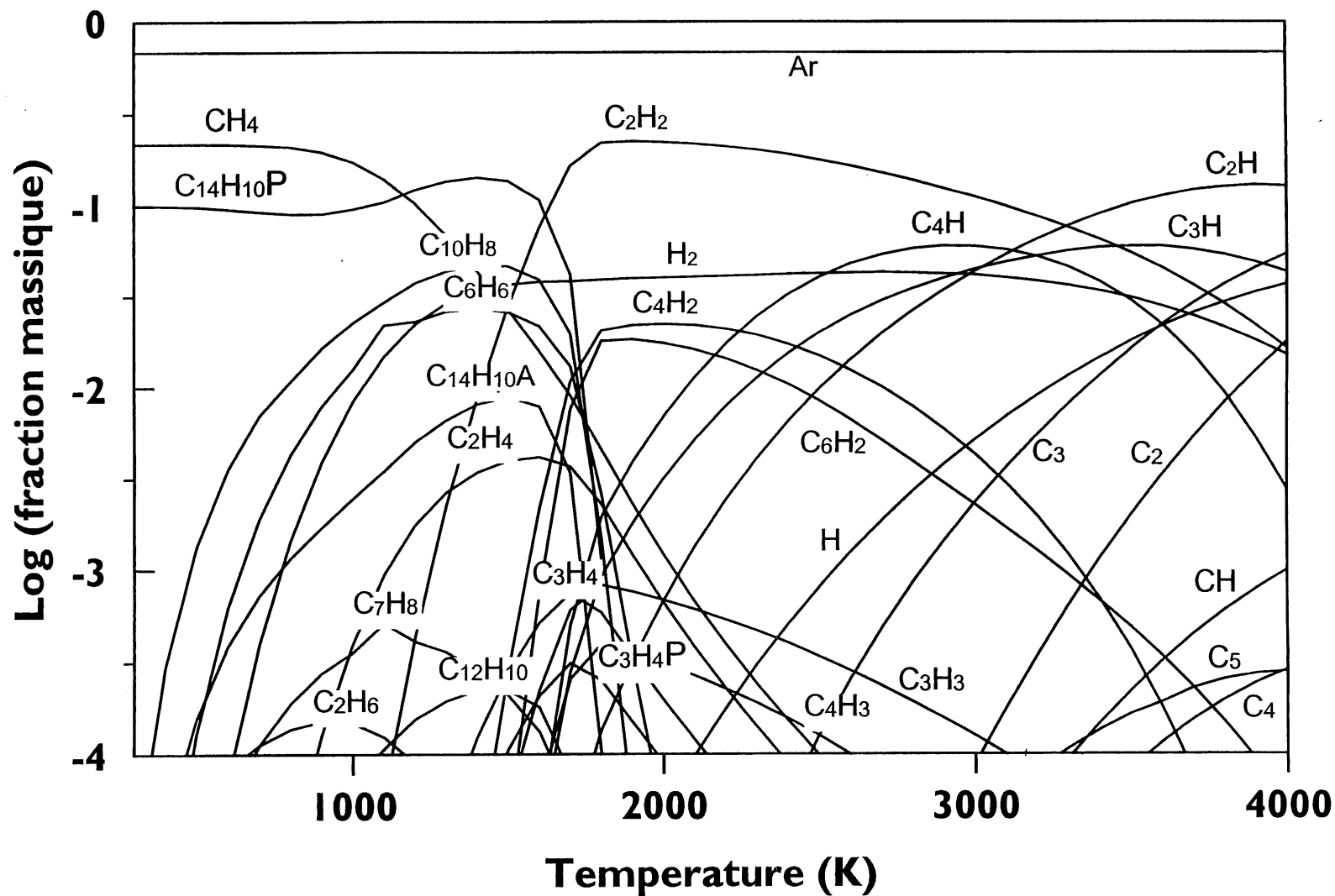


Figure A.8 : Équilibre thermodynamique avec une composition de C-2.78H-0.8Ar à pression atmosphérique et en absence de carbone solide.

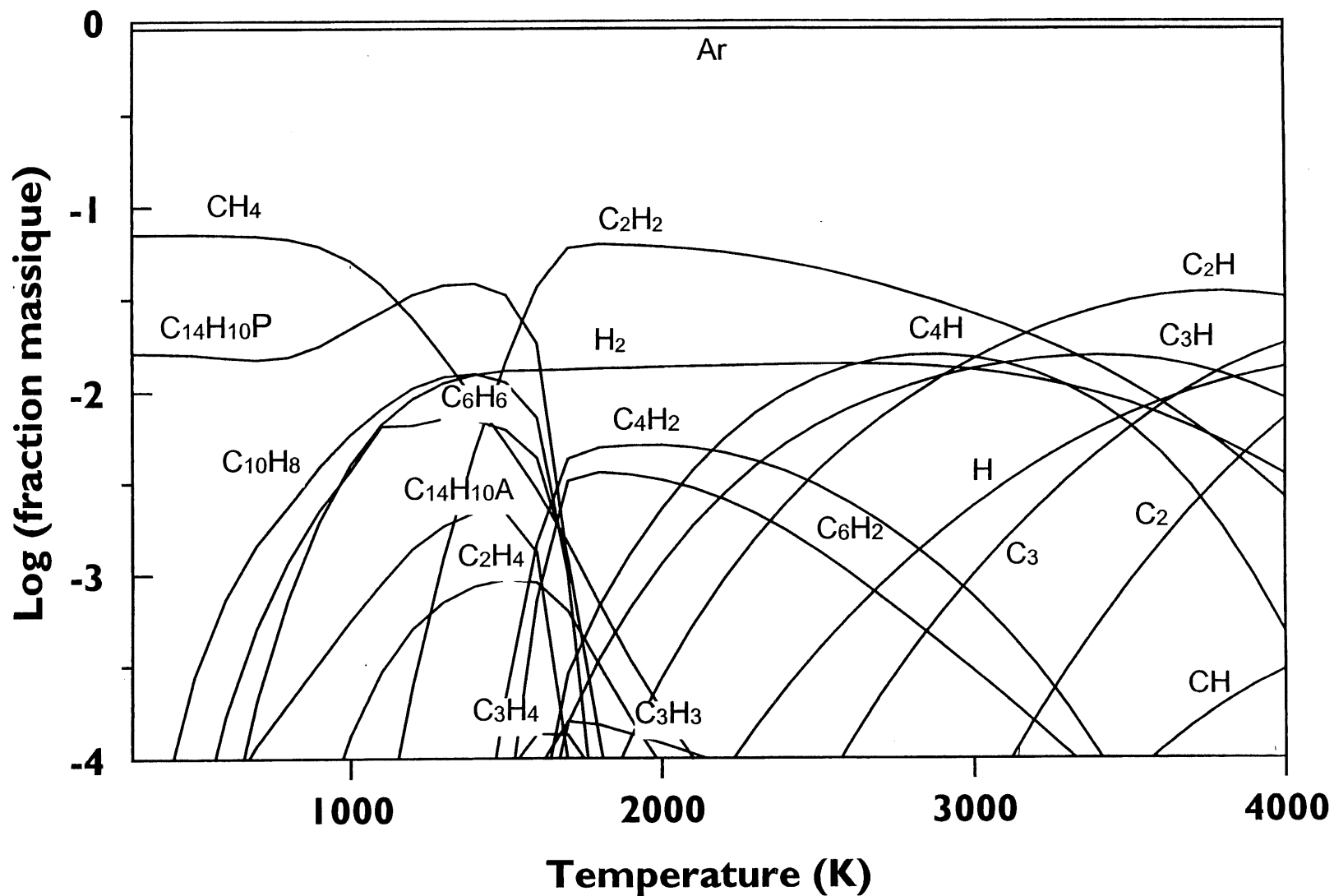


Figure A.9 : Équilibre thermodynamique avec une composition de C-3.27H-4Ar à pression atmosphérique et en absence de carbone solide.

Annexe B
Instrumentation et propriétés du graphite

TABLEAU 1B: TEMPÉRATURES DE LA SURFACE DU RÉFRACTAIRE APRÈS ESSAI.

Essai	Haut du Graphite	Bas du Graphite
	T (°C)	T (°C)
axiale 30 LPM	296.4	262
axiale 30 LPM	295.1	247.2

Mesures prises manuellement après l'enlèvement des hublots sur la paroi externe du graphite.

TABLEAU 2B : CALIBRATION DE L'INSTRUMENTATION DE LA PHASE FINALE.

Donnée	Écart de la réalité	Ecart sur le ΔT	% sur kW
$T_{\text{basse P in}}$	+0.5 °C		
$T_{\text{haute P in}}$	+0.7 °C		
$T_{\text{générateur}}$	+0.9 °C	+0.4 °C	+2.6 %
T_{torche}	+0 °C	-0.7 °C	+4.6 %
T_{sonde}	+0.2 °C	-0.5 °C	-3.3 %
T_{Brides}	+0.7 °C	+0.2 °C	+1.3 %
$T_{\text{haut réacteur}}$	+0.5 °C	0 °C	0 %
$T_{\text{bas réacteur}}$	+0.2 °C	-0.3 °C	-2 %

La température réelle se calcule par la formule suivante : $\text{lecture} + (\text{écart de la réalité}) = \text{valeur réelle}$. Ces écarts provoquent une erreur sur les répartitions d'énergie dans le système et par conséquent sur l'analyse énergétique.

Pour calculer l'erreur sur les résultats, on utilise un écart de températures moyen entre l'entrée et la sortie de 15°C. La torche et la sonde utilisent le système d'eau à haute pression. Ces erreurs sont sur les kW calculés pour chaque section du système. Les changements sont minimes car la torche et la sonde ont des écarts opposés. Dans l'ensemble, l'écart des lectures est négligeable car les pourcentages sont faibles par rapport au kilowattage. Voilà les valeurs réelles :

Brides : 6 kW + 0.078 kW (négligeable)
 Bas du réacteur : 4.9 kW - 0.1 kW (-0.5% sur le 34%)
 Torche et sonde : 22.6 kW + 0.3 kW (+0.3% sur le 61%)

TABLEAU 3D : PROPRIÉTÉS DU GRAPHITE

Propriétés des graphites phase I et II ,Grade CBY Unpurified	
Densité (g/cm ³)	1.66
Taille maximale de particules (mm)	0.78
Résistance spécifique (Fohm m)	8 à 10
Force en flexion (kPa)	13860 à 15860
Module de Young (GPa)	6,6 à 8,1
Force en tension (kPa)	8790 à 11720
Force en compression (kPa)	40335 à 41025
Perméabilité (Darcy)	0,124 à 0,127
Dureté	7
Conductivité thermique (W/m°C)	130 à 145
Contenu en cendre (%)	0.9

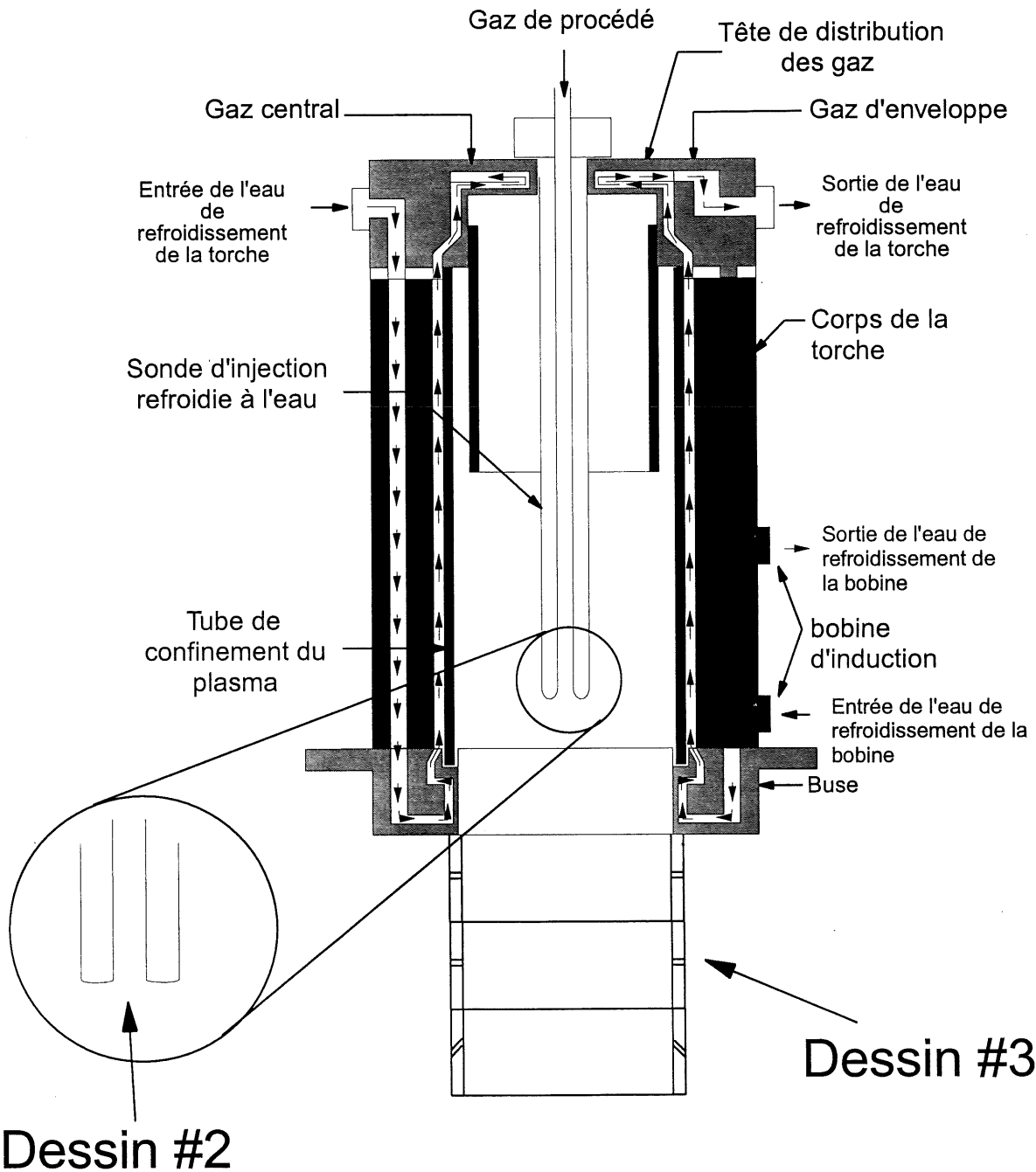
TABLEAU 4D : IMPURETÉS DU GRAPHITE

Élément	Quantité (ppm)
Ca	< 100
Al	< 100
Si	< 50
Mg	< 10
V	< 50
Fe	< 100
Ni	< 10
Ti	< 50
Cu	indéetectable
B	indéetectable
Total impuretés	< 900 ppm

Annexe C
Designs d'injection

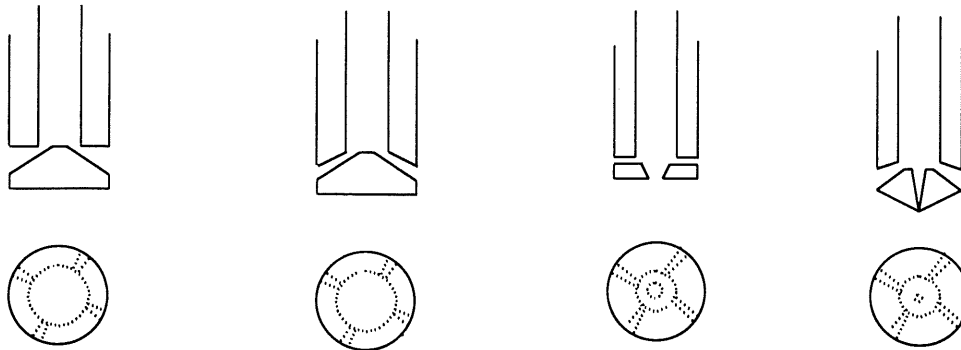
Dessin #1

Torche à plasma et mode d'injection

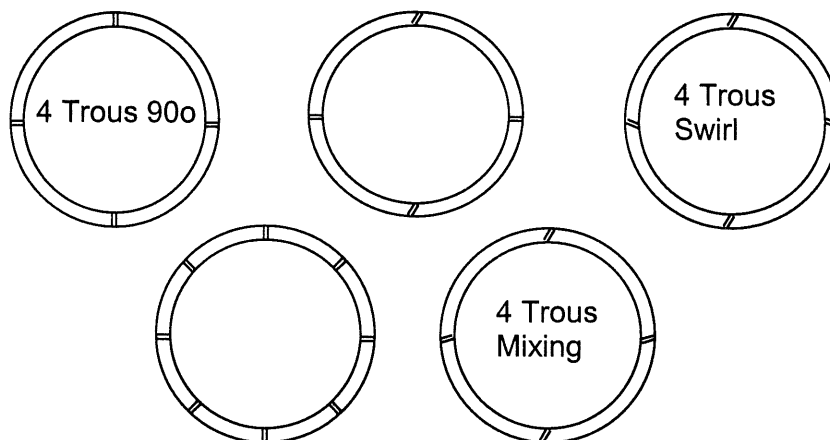
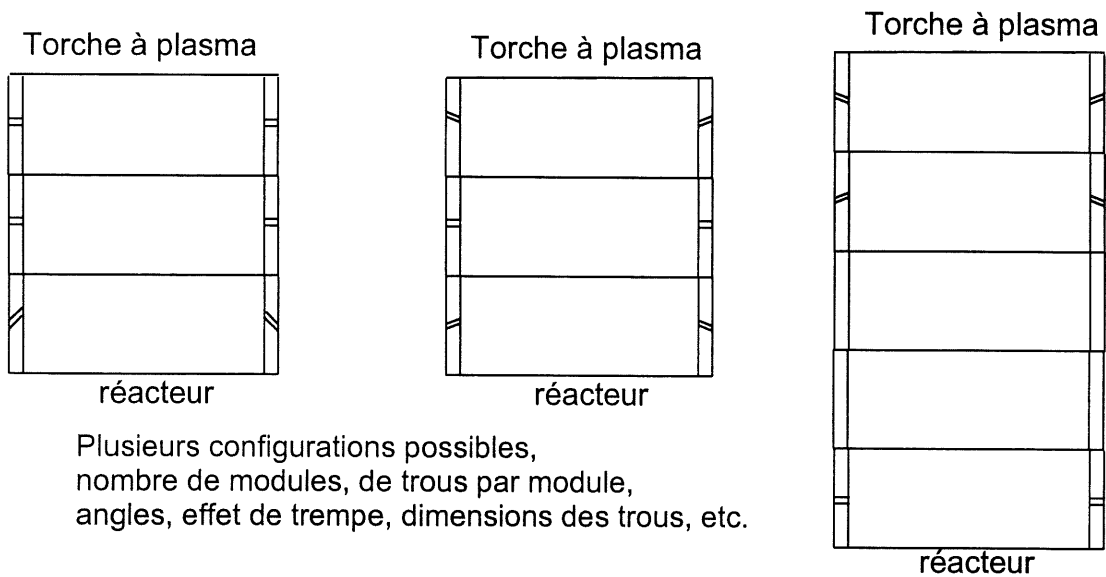


NB : Les trous d'injection radiale ont un diamètre de 0.7 mm et l'orifice de la sonde a un diamètre de 2 mm.

Dessin #2 Sonde d'injection (nozzle)



Dessin #3 Modules d'injection radiale



Annexe D
Filtre de PALL corporation

TABLEAU 1D : COMPARAISON DES TECHNOLOGIES DE FILTRATION SOLIDE-GAZ.

	Pall GSS	Cyclone	Filtre-sac	Scrubber	Précipitateur électrostatique
Efficacité de séparation solide-gaz	> 99.99 %	98 %	99.9 %	99 %	99 %
T max. (°C)	900	> 1100	230	230	480
perte de charge relative	Moyenne	Moyenne	Moyenne	Élevée	Faible
Sensibilité à la charge de solide	Non	Oui	Non	Oui	Oui
Sensibilité aux variations de débit	Insensible	Élevée	Moyenne	Élevée	Élevée
Pré-refroidissement de l'écoulement	Non	Non	Oui	Oui	Oui
Diminution de la charge avant la séparation	Non	Non	Oui	Oui	Oui
Sécurité	Élevée	Élevée	Faible	Moyenne	Moyenne

Le filtre Pall GSS *jet pulse blowback* possède trois éléments de céramique de 1 mètre de longueur, le système est conçu pour retirer des solides ayant une masse volumique supérieure à 20 livres/pi³. Les jets pulsés durent entre 0.1 et 1 seconde, le gaz est l'argon et la pression est de 70 psig.

SPÉCIFICATIONS DU FILTRE PALL GSS.

Gaz de procédé

Composition : Ar, N₂, Air, O₂, NH₃, 30% H₂ max., 20% gaz corrosifs HCl et HF max.

Débit : 300 litres / minute

Charge en solide (estimation) : 13.2 lb/h.

Température d'opération : 400 à 800 °C.

Pression d'opération : atmosphérique.

Perte de charge permise : 11.5 psi (600 Torr).

Aire de filtration : 6.2 pi² (0.58 m²).

Taux de séparation : 100 % pour des particules de 2.0 microns et plus.

Annexe E
Procédures de caractérisation ICP et BET

Procédure ICP (Anita Lemieux, Département de Chimie de l'Université de Sherbrooke).

- Peser 1 g d'échantillon dans un erlen de 150 mL.
- Ajouter 50 mL HNO₃ (1:1), grade Analar.
- Bouillir jusqu'à 10 mL. (Attention dégagement de CO₂).
- Rincer les parois avec de l'eau.
- Bouillir.
- Transférer dans une fiole de 50 mL.
- Compléter à la jauge avec HNO₃ (1:1).
- Centrifuger (25 min - 40 rpm).
- Analyser le surnageant à l'ICP.

Note : Signal à l'ICP pour le Bore, l'Argent et le Titane en faible quantité.

Procédure générale de la surface spécifique BET avec le Flowsorb II 2300

Procédure de calibrage

- Remplir une seringue de 1 ml avec du gaz (azote) ;
- Placer l'appareil sur "Short Path" ;
- S'assurer que le support à échantillon est baissé ;
- S'assurer que les débits de gaz sont corrects ;
- Appuyer sur "DET" et "X1" (ou "X10" si la surface spécifique risque d'être supérieure à 1000 m²/g.) ;
- Après équilibre, ajuster le zéro ;
- Appuyer sur "Surface Area" ;
- Appuyer sur "Clear surface area" ;
- Injecter 1 ml de gaz ;
- Après le comptage, ajuster le nombre de calibration à la valeur calculée.

Procédure du test BET à un seul point

- Changer le porte-échantillon de "DEGAS" à "TEST" ;
- Ajuster le débit du gaz si nécessaire ;
- Ajuster le niveau de l'azote liquide dans la trappe froide "COLD TRAP" ;
- Appuyer sur "DET" ;
- Quand l'indicateur redescend à zéro (0.02 ou moins), appuyer sur "Surface area" ;
- Tremper l'échantillon dans l'azote liquide ;
- Appuyer sur "Clear surface area" ;
- Enlever le contenant d'azote liquide et réchauffer l'échantillon à la température de la pièce en utilisant un contenant d'eau ;
- S'assurer que le débit de gaz est revenu à la normale avant de débiter le comptage ;
- Enregistrer la valeur de désorption d'azote en m^2 .