

Sophie L. PIRARD⁽¹⁾, Sigrid DOUVEN⁽¹⁾, Jean-Paul PIRARD⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratoire de Génie chimique, Université de Liège, B6a, B-4000 Liège, Jean-Paul.Pirard@ulg.ac.be

Procédé et installation de fabrication de nanotubes de carbone extrapolables à l'échelle industrielle

Résumé

Le Laboratoire de Génie chimique de l'Université de Liège (ULg) a conçu, réalisé et validé un procédé et une installation de fabrication de nanotubes de carbone extrapolables à l'échelle industrielle et protégés par un brevet et un i-dépôt. Des licences exclusives d'exploitation du brevet et de l'i-dépôt ont été octroyées par l'ULg à Nanocyl S.A. Les résultats de la recherche sont aujourd'hui exploités et valorisés sur le plan industriel, économique et commercial par Nanocyl S.A., entreprise installée en Région wallonne. L'innovation technologique apporte un avantage concurrentiel à Nanocyl S.A. pour conquérir le marché mondial des nanotubes de carbone

1. Introduction

La parution de l'article de Iijima de NEC Corporation dans *Nature* **354**, 56-58 (1991) fit connaître à toute la communauté scientifique internationale l'existence de filaments de carbone appelés aujourd'hui nanotubes de carbone (carbon nanotubes ou CNT).

Les CNT consistent en l'enroulement coaxial de feuilles de graphène dans lesquelles les atomes de carbone forment un réseau hexagonal (Figure 1). Ils peuvent différer les uns des autres, en fonction des conditions de fabrication, par le nombre de tubes coaxiaux, par les indices de chiralité, par le diamètre (de 3 à 50 nm), par la longueur (de l'ordre de 10 à 100 μm) et par les défauts, comme par exemple, la

présence d'un cycle à cinq carbones inséré au milieu des cycles à six carbones. Parmi les propriétés remarquables des CNT, on peut citer une faible masse spécifique de l'ordre de 1300 kg m^{-3} , une résistance à la rupture élevée qui varie de 10^{10} à $6 \times 10^{10} \text{ Pa}$, une élasticité élevée, une excellente conductivité électrique largement supérieure à celle du cuivre, une conductivité thermique qui peut atteindre $6600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ tandis que celle du diamant pur est de $3320 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, une stabilité thermique élevée jusqu'à 350°C dans l'air et 2800°C dans le vide. Les CNT peuvent être incorporés dans des matrices polymères et leur conférer des propriétés mécaniques, électriques, électroniques ou thermiques tout à fait intéressantes et exploitables dans de nombreux domaines industriels. Les CNT offrent ainsi des possibilités d'applications nouvelles et originales dans tous les secteurs de la société : aérospatial, défense, électronique, énergie, environnement, informatique, loisirs, santé, sécurité, textiles, transports, ...

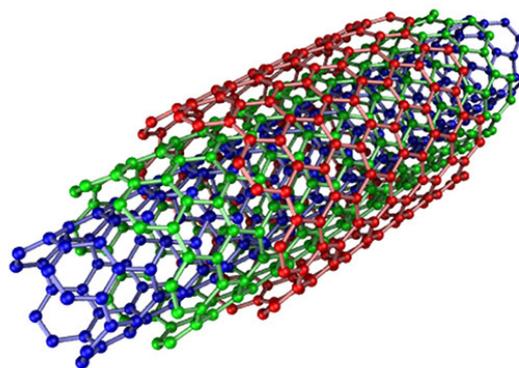


Figure 1 : Schéma d'un nanotube de carbone multi-parois (Eric Wieser, Wikimedia Commons, CC BY-SA 3.0).

Les propriétés potentielles exceptionnelles des CNT ont suscité immédiatement un engouement extraordinaire de nombre de scientifiques bien que les CNT soient restés pendant longtemps une curiosité de laboratoire produite en très faibles quantités. À l'heure actuelle, on peut compter par milliers voire par dizaines de milliers les publications relatives à des travaux expérimentaux et théoriques sur la synthèse, la caractérisation, la fabrication, les propriétés et les applications des CNT. La revue scientifique *ChemSusChem* 4, 809-983 (2011) a consacré un numéro complet à l'état des connaissances sur les CNT.

Pour que les CNT deviennent un matériau industriel et commercial, il était impératif de concevoir, de réaliser, de valider et de développer des procédés et des installations de fabrication de CNT de qualité, à faible coût, en continu et en grande quantité. Mais les difficultés semblaient insurmontables et, par conséquent, peu de scientifiques et aucun industriel ne se sont engagés, dans les années 90, dans la fabrication à grande échelle et la commercialisation des CNT. En 2001, seules quelques dizaines de grammes de pureté inférieure à 80% pouvaient être fabriquées en batch. La pureté est définie dans l'article comme le pourcentage de carbone par rapport à la masse totale. On considère comme impureté le catalyseur minéral présent dans le produit. La distinction entre nanotubes de carbone et carbone amorphe (suie) n'est pas faite car les catalyseurs industriels produisent des quantités infimes de suie qui ne sont pas détectées au microscope électronique à transmission ou à balayage (Figure 2).

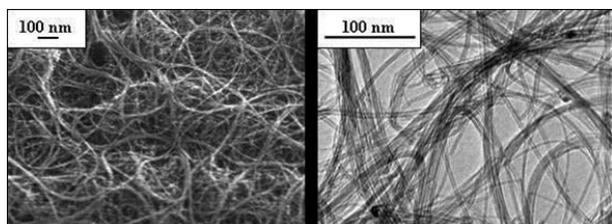


Figure 2 : Nanotubes de carbone observés par microscopie électronique à balayage (gauche) et à transmission (droite).

Il existe plusieurs voies pour produire des CNT, notamment la décharge électrique, l'ablation laser et le dépôt de carbone par réaction catalytique (catalytic chemical vapor deposition ou méthode CCVD). À l'heure actuelle, toutes les entreprises présentes sur le marché des CNT les produisent en utilisant

la méthode CCVD. Celle-ci consiste à décomposer un hydrocarbure gazeux en CNT et en hydrogène au contact d'une surface catalytique à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 600°C et 1000°C. La Figure 2 donne un exemple de CNT synthétisés par la méthode CCVD et observés par microscopies électroniques à transmission et à balayage.

Parmi les rares scientifiques à s'être engagés dans la production de CNT à grande échelle, il faut mentionner, en particulier, le Pr. János B. Nagy, directeur, jusqu'en 2006, du Laboratoire RMN des Facultés universitaires Notre-Dame de la Paix à Namur (FUNDP), aujourd'hui Université de Namur. Dès la fin des années 90, les travaux remarquables de son équipe ont permis de disposer des premiers catalyseurs capables de produire des CNT avec des productivités spécifiques de l'ordre de plusieurs kg CNT/kg catalyseur, ce qui permettait d'envisager une production industrielle.

En 2000, le Laboratoire de Génie chimique de l'Université de Liège (ULg) s'est vu confier, dans le cadre de deux conventions de recherche en partenariat avec le Laboratoire RMN des FUNDP, le projet de concevoir et de développer un procédé et une installation de fabrication de CNT susceptibles d'être appliqués à l'échelle industrielle. Projet très ambitieux et un peu fou, mais projet très libre dans les choix scientifiques et technologiques puisqu'aucun procédé industriel n'existait pour fabriquer des CNT à grande échelle et que tout devait être inventé.

Le 27 février 2002 (Moniteur Belge du 1^{er} mars 2002), les FUNDP ont créé Nanocyl S.A. (numéro d'entreprise 0476.998.785), entreprise installée à Sambreville en Région wallonne pour valoriser leurs travaux dans le domaine des CNT (brevets WO 2002/20402 et WO 2003/004410). Un peu plus tard, l'ULg est entrée dans le capital de Nanocyl S.A., dans les mêmes conditions, pour apporter son expertise dans la conception et le développement du réacteur à l'échelle industrielle et l'amélioration de la technologie (brevet WO 2004/069742).

En 2015, les résultats de la recherche du Laboratoire de Génie chimique sont exploités et valorisés sur le plan industriel, économique et commercial par Nanocyl S.A. [1].

L'objectif de cet article est de montrer un exemple d'une recherche universitaire qui part de travaux fondamentaux réalisés au laboratoire pour passer à l'exploitation industrielle des résultats, raison pour laquelle les références citées sont limitées aux travaux du Laboratoire de Génie chimique de l'ULg.

2. L'innovation technologique de la recherche

L'innovation technologique de la recherche comporte trois volets : (i) la conception, la réalisation et la validation d'un réacteur continu tubulaire incliné rotatif à lit mobile de fabrication de CNT ; (ii) la formulation et le procédé de fabrication d'un catalyseur de synthèse de CNT à partir de méthane ; (iii) le développement d'outils de simulation du réacteur et des processus hydrodynamiques, physico-chimiques et physiques mis en œuvre.

2.1. Le réacteur continu tubulaire incliné rotatif à lit mobile

La recherche du Laboratoire de Génie chimique a conduit à la conception et au développement d'un réacteur prototype de laboratoire capable de travailler dans des conditions extrapolables à l'échelle industrielle [2].

L'installation, présentée aux Figures 3 et 4, comprend un réacteur continu tubulaire incliné rotatif à lit mobile - longueur 900 mm, diamètre 50 mm - équipé de systèmes continus d'alimentation et de récupération du gaz et du solide, d'un spectromètre de masse pour l'analyse de l'effluent gazeux et d'un système de commande et d'acquisition de données totalement automatisé.

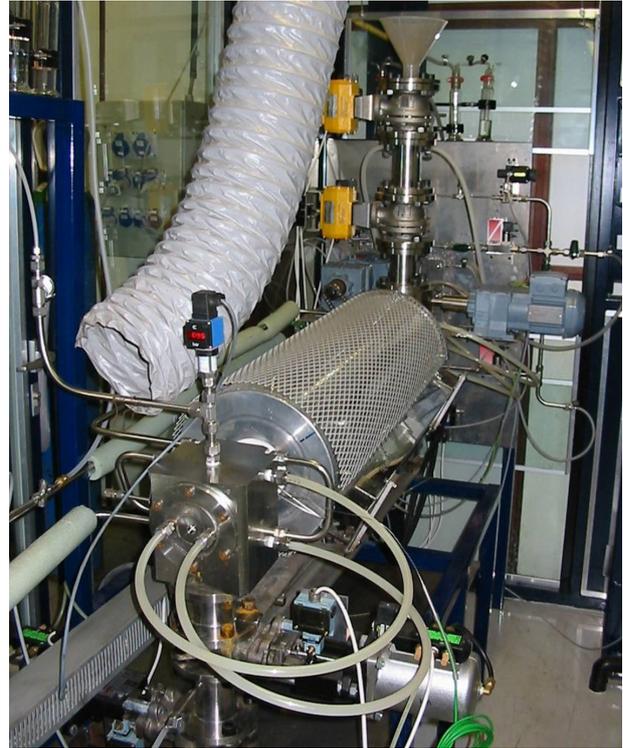
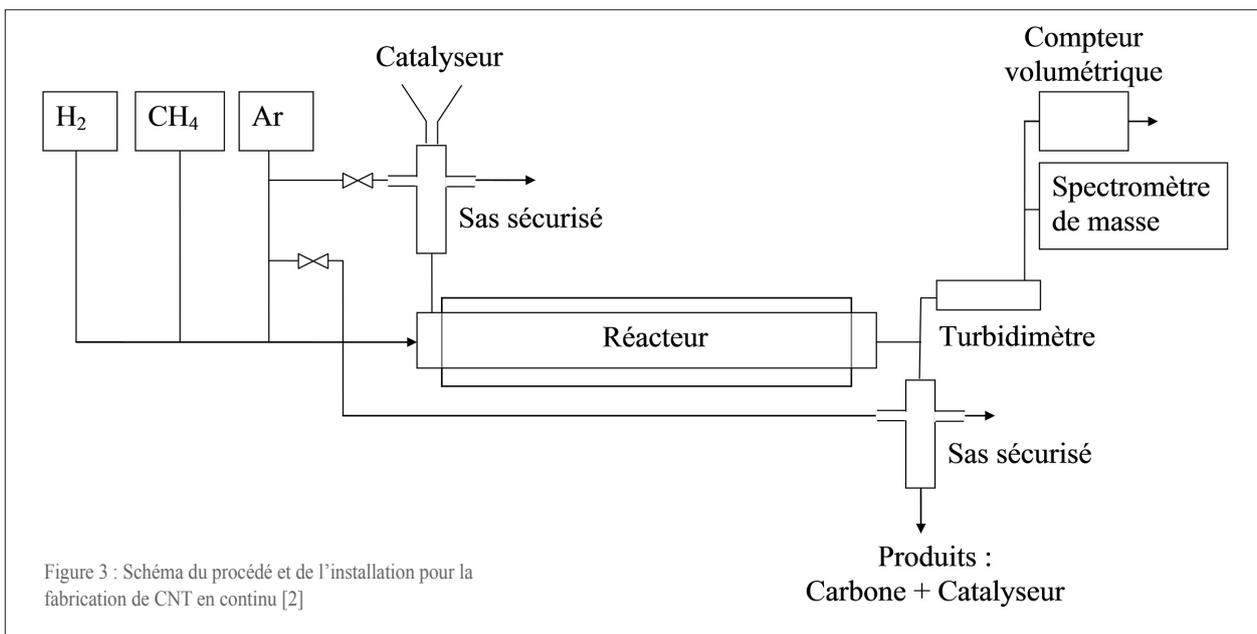


Figure 4 : Réacteur continu de production de CNT du Laboratoire de Génie chimique de l'ULg



Le principe du réacteur consiste à l'alimenter en continu en gaz et en catalyseur via une vis d'Archimède et à en soutirer en continu les produits de la réaction. L'écoulement de la poudre se fait par la force de gravité grâce à la rotation et à l'inclinaison du réacteur ; la vitesse de la rotation et l'angle d'inclinaison permettent de régler le temps de séjour. Deux sas automatisés permettent d'introduire le catalyseur dans le réacteur et de soutirer le produit brut du réacteur en toute sécurité, sous atmosphère inerte, en évitant ainsi que l'hydrocarbure soit en contact avec l'oxygène de l'air. Un système original assure la résistance mécanique et l'étanchéité entre la partie mobile et les parties fixes du réacteur même à des températures atteignant voire dépassant 1000°C.

Le Laboratoire de Génie chimique a testé le procédé et l'installation pour la fabrication de CNT en utilisant un catalyseur métallique supporté synthétisé par le Laboratoire RMN des FUNDP [2, 3]. Il a pu : (i) montrer que l'éthylène, gaz industriel fourni par pipeline, relativement peu coûteux (1.4 euro/kg de carbone) et bien maîtrisé du point de vue sécurité, permettait d'obtenir une productivité spécifique de l'ordre de 4 kg CNT/kg catalyseur ; (ii) prouver que l'installation continue fonctionnait correctement et était capable de produire 0.1 kg CNT/h dans les conditions expérimentales optimisées [2].

Le procédé et l'installation pour la fabrication de CNT ont fait l'objet d'un brevet octroyé dans de nombreux pays [4].

2.2. Le catalyseur de synthèse de CNT à partir de méthane

La recherche du Laboratoire de Génie chimique a permis de mettre au point la formulation et le procédé de fabrication d'un nouveau catalyseur bimétallique complexe de synthèse de CNT multi-parois d'une pureté exceptionnelle de plus de 99% par décomposition catalytique de méthane pur, avec des productivités spécifiques supérieures à 110 kg CNT/kg catalyseur après 75 min de réaction [5]. Ce catalyseur est appelé catalyseur de l'ULg dans la suite de l'article.

Pour déterminer l'activité et la production spécifiques de chaque catalyseur étudié, une installation unique, présentée à la Figure 5, a été construite. Celle-ci comprend un réacteur discontinu tubulaire horizontal équipé d'un système d'alimentation en gaz particulièrement stable et précis, d'un système d'introduction du catalyseur, déposé sur une barquette en quartz semi-cylindrique, et de récupération des produits sous atmosphère contrôlée, et d'un spectromètre de masse permettant de suivre en continu la composition de l'effluent gazeux [2, 6, 7]. La Figure 6 présente le catalyseur avant réaction et les CNT produits par la méthode CCVD.

Cette installation permet : (i) de vérifier les bilans de matière sur le gaz et sur le solide ; (ii) de déterminer l'influence des variables opératoires – température, teneurs en hydrocarbure, en hydrogène et en gaz inerte, masse de catalyseur, débit total – sur

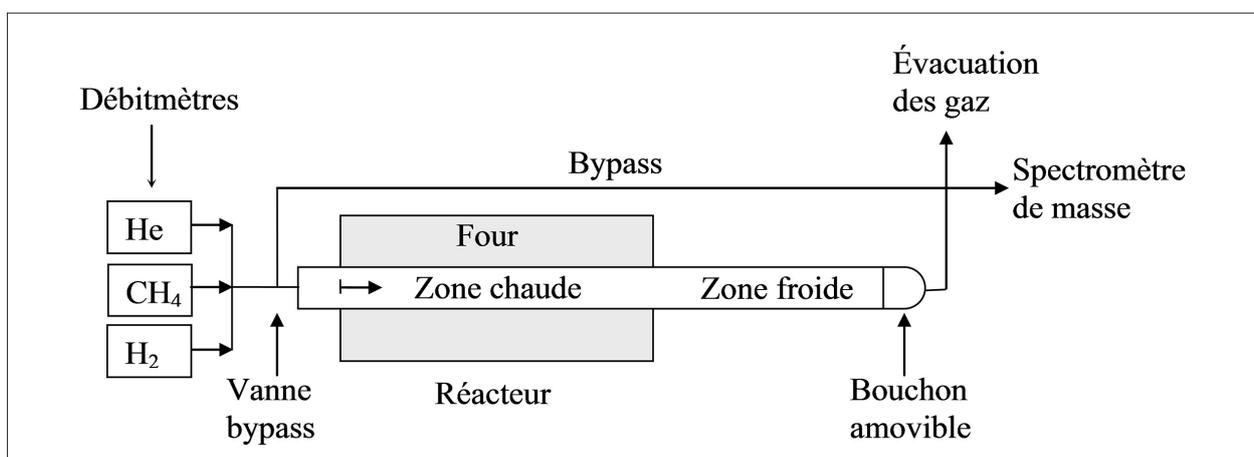


Figure 5 : Schéma de l'installation discontinue pour la mesure de l'activité catalytique et de la désactivation des catalyseurs de synthèse de CNT [2]

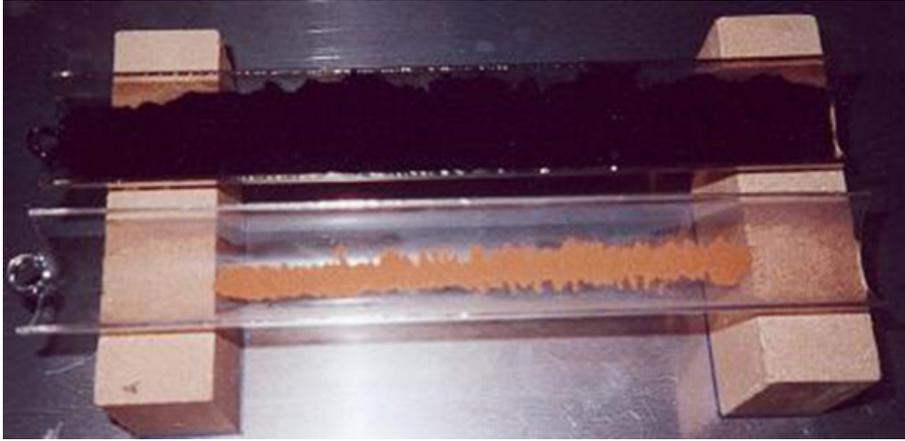


Figure 6 : Barquette avec des CNT (haut) obtenus par décomposition d'un hydrocarbure gazeux sur un catalyseur (bas).

l'activité et la désactivation du catalyseur, sur la productivité spécifique et sur la qualité du produit ; (iii) de mesurer les vitesses de réaction et d'établir l'équation cinétique ; ordres de la réaction, énergie d'activation [6-8].

La Figure 7 compare les productivités spécifiques (kg CNT/kg catalyseur), en fonction du temps de réaction, obtenues sur quatre catalyseurs industriels : le catalyseur des FUNDP [8-10], deux catalyseurs de Nanocyl S.A. [6, 7, 11, 12] et le catalyseur de l'ULg [12, 13]. Ces quatre courbes sont déterminées en continu en mesurant la composition du gaz – hydrogène et méthane ou éthylène – à la sortie du réacteur par spectrométrie de masse en fonction du temps de réaction. La Figure 7 montre que l'activité initiale du catalyseur de l'ULg avec le méthane comme source de carbone et celle du premier cata-

lyseur industriel de Nanocyl S.A. avec l'éthylène sont les plus élevées et à peu près identiques [6, 13]. Le catalyseur de l'ULg ne se désactive pas du tout puisque la productivité spécifique est proportionnelle au temps de réaction [13] tandis que le premier catalyseur industriel de Nanocyl S.A. se désactive progressivement puisque la productivité spécifique croît de moins en moins vite en fonction du temps de réaction [6]. Après 10 min de réaction, la productivité spécifique obtenue avec le catalyseur de l'ULg et le méthane est déjà largement supérieure à celle obtenue avec le premier catalyseur industriel de Nanocyl S.A. et l'éthylène (Figure 7). L'activité initiale du catalyseur des FUNDP avec l'éthylène [13] et celle du second catalyseur industriel de Nanocyl S.A. [7] avec le méthane sont largement plus faibles et, de plus, ces deux catalyseurs se désactivent très rapidement (Figure 7).

□-FUNDP - éthylène ◆-Nanocyl - éthylène ▲-Nanocyl - méthane ■-ULg - méthane

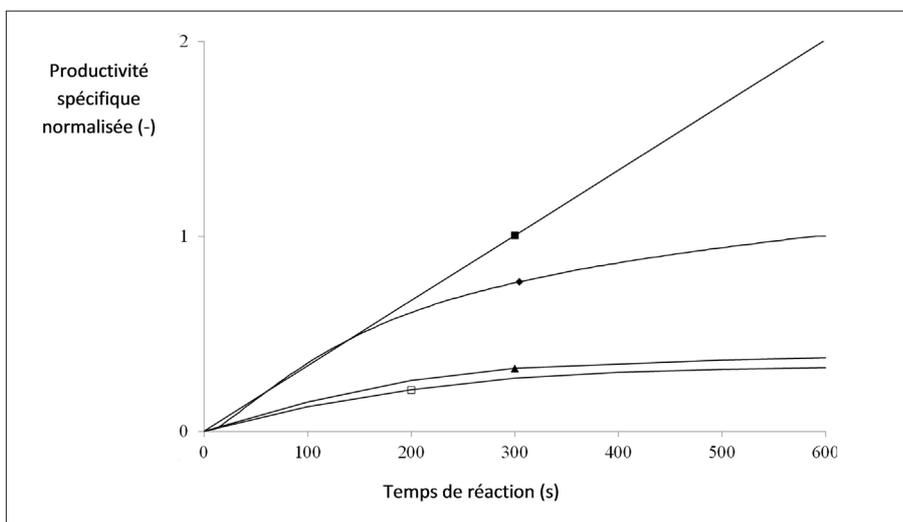


Figure 7 : Productivité spécifique (kg CNT/kg catalyseur) des quatre catalyseurs industriels normalisée par rapport à la productivité spécifique obtenue avec le premier catalyseur industriel de Nanocyl S.A. en fonction du temps de réaction [6, 7, 9, 13]. Les symboles permettent de distinguer les courbes expérimentales entre elles.

On peut en conclure que le catalyseur de l'ULg avec le méthane comme source de carbone est assez exceptionnel. En effet, la littérature scientifique ne mentionne pas de catalyseur de synthèse de CNT qui ne se désactive pas. Le catalyseur de l'ULg peut ainsi synthétiser des CNT de pureté très élevée. Il faut néanmoins noter que chaque couple catalyseur-hydrocarbure peut produire des CNT présentant des propriétés différentes et, de ce fait, n'est pas interchangeable. Le catalyseur des FUNDP et le premier catalyseur de Nanocyl S.A. produisent des CNT multi-parois aux propriétés électriques exceptionnelles, le second catalyseur de Nanocyl S.A. produit des CNT à paroi double pour l'électronique et le catalyseur de l'ULg produit des CNT multi-parois aux propriétés mécaniques remarquables.

Les conditions de fonctionnement optimales du réacteur continu tubulaire rotatif à lit mobile ont été déterminées en utilisant les quatre catalyseurs industriels. Pour les trois catalyseurs industriels qui se désactivent, c'est-à-dire pour le catalyseur des FUNDP et pour les deux catalyseurs industriels de Nanocyl S.A., la recherche a permis de montrer que la productivité spécifique obtenue dans le réacteur continu tubulaire incliné rotatif à lit mobile est directement liée à la désactivation du catalyseur et ne peut être choisie librement [11, 12, 14]. Pour le catalyseur des FUNDP et le second catalyseur industriel de Nanocyl S.A. utilisant le méthane, la désactivation est rapide et la productivité spécifique est faible [11, 12, 14] ce qui nécessite la purification ultérieure du produit avant son utilisation. Pour

le catalyseur de l'ULg qui ne se désactive pas, la recherche a permis de montrer que la productivité spécifique (en kg CNT/kg catalyseur) pouvait être très élevée et que des CNT d'une pureté supérieure à 99% pouvaient être obtenus, ce qui permet d'éviter la purification ultérieure du produit pour nombre d'applications actuelles [12-13]. La production spécifique du réacteur continu, exprimée en $\text{m}^3 \text{CNT} / \text{m}^3 \text{réacteur} \times \text{h}$, est choisie librement en fonction du degré de pureté souhaité et est directement liée au temps de séjour dans le réacteur : une production plus élevée conduit à un degré de pureté plus bas, une production plus basse conduit à un degré de pureté plus élevé (Figure 8) [12-13]. Pour une production spécifique de $1,5 \text{ m}^3 \text{CNT} / \text{m}^3 \text{réacteur} \times \text{h}$, on obtient une pureté de 90%, c'est-à-dire qu'il faut une productivité spécifique de 9 kg CNT/kg catalyseur ; pour une production spécifique de $0,1 \text{ m}^3 \text{CNT} / \text{m}^3 \text{réacteur} \times \text{h}$, on obtient une pureté de 99%, c'est-à-dire qu'il faut une productivité spécifique de 99 kg CNT/kg catalyseur. Lorsqu'on lit les spécifications des sociétés qui vendent des CNT, la pureté la plus basse est de 90%, il faut donc au minimum un catalyseur qui produit 9 kg CNT/kg catalyseur pour une application industrielle.

Cette invention permet : (i) de diversifier les sources de carbone en utilisant du gaz naturel, matière première abondante, bon marché (0.7 euro/kg de carbone), livrée par pipeline et dont le prix dépend du marché de l'énergie et non directement du prix du pétrole, comme l'éthylène ; (ii) d'élargir la gamme des produits mis sur le marché en

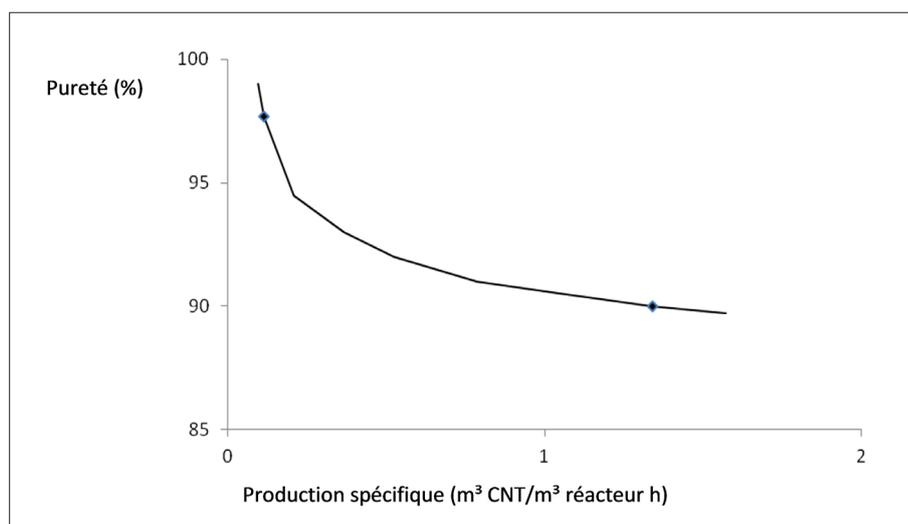


Figure 8 : Pureté des CNT produits en fonction de la production spécifique en utilisant le catalyseur de l'ULg avec le méthane comme source de carbone. La courbe continue est donnée par le modèle théorique qui dépend essentiellement de la vitesse spécifique de la réaction et du temps de séjour moyen, les deux carrés noirs sont deux points expérimentaux [13].

fabriquant des CNT avec de meilleures propriétés, spécifiques aux applications potentielles ; les CNT produits avec le catalyseur de l'ULg possèdent des propriétés mécaniques remarquables pour le renfort mécanique des résines époxy et présentent donc un intérêt industriel important pour la fabrication de matériaux nano-composites utilisés en aéronautique ou en mécanique ; (iii) d'ouvrir le marché des nanotubes à de nouveaux clients et à de nouvelles applications grâce à une gamme de produits élargie.

L'ULg a déposé une enveloppe i-dépôt à l'Office Benelux de la propriété intellectuelle à La Haye (NL) décrivant l'invention [15].

2.3. Outils de simulation du réacteur et des processus mis en œuvre

Le développement des outils de simulation du réacteur continu tubulaire incliné rotatif à lit mobile et

des processus mis en œuvre repose sur une recherche industrielle de base scientifiquement rigoureuse afin : (i) de comprendre et de quantifier correctement les processus hydrodynamiques, physico-chimiques et physiques mis en jeu ; (ii) de développer des modèles phénoménologiques permettant de simuler le comportement du procédé en fonction des variables opératoires ; (iii) d'apporter une aide dans la conduite des installations existantes ; (iv) de guider le scaling-up des futures installations industrielles.

La recherche a permis de modéliser le réacteur continu tubulaire incliné rotatif à lit mobile en suivant la méthodologie rationnelle du génie de la réaction chimique [11, 13, 14, 16]. Quatre facteurs interviennent dans l'établissement du modèle : (i) le facteur géométrique imposé par le choix du réacteur ; (ii) le facteur hydrodynamique, c'est-à-dire les écoulements du gaz et du solide dans le réacteur ; (iii) le facteur physico-chimique, c'est-à-dire



Figure 9 : Réacteur pilote de production de CNT de Nanocyl S.A.

la cinétique vraie de la réaction et la désactivation du catalyseur en fonction des variables opératoires - température et pressions partielles en éthylène (ou en méthane), en hydrogène et en gaz inerte - ; (iv) le facteur physique, c'est-à-dire les transferts externe et interne de matière et de chaleur dans la phase gazeuse et dans le lit catalytique [17].

Ces différents facteurs ont été quantifiés par des données de la littérature mais surtout par des études de laboratoire : (i) quatre études expérimentales ont permis d'établir l'équation cinétique et l'équation de désactivation pour le catalyseur des FUNDP [9, 14] et pour le premier catalyseur industriel de Nanocyl S.A. [6] utilisant l'éthylène comme source de carbone, ainsi que pour le second catalyseur industriel de Nanocyl S.A. [7] et pour le catalyseur de l'ULg utilisant le méthane comme source de carbone [13] ; (ii) deux études expérimentales ont permis d'établir les modes d'écoulement du solide dans le réacteur en fonction du taux de remplissage et de corrélérer le temps de séjour du solide dans le réacteur en fonction de la vitesse de rotation et de l'angle d'inclinaison du réacteur [11, 12, 18-20] ; (iii) une étude expérimentale a permis d'établir l'absence de limitations diffusionnelles dans le réacteur discontinu et dans le réacteur continu du Laboratoire de Génie chimique [7, 12, 13].

Le modèle a été validé avec succès sur les données obtenues sur le réacteur prototype du Laboratoire de Génie chimique mais également sur les réacteurs pilote et industriel de plus grande taille de Nanocyl S.A. Le réacteur pilote de Nanocyl S.A. est présenté à la Figure 9.

La Figure 10 montre l'excellent accord entre les données expérimentales obtenues sur le réacteur pilote de Nanocyl S.A. et les résultats des simulations [11, 14]. La Figure 11 donne la vitesse spécifique de réaction en fonction de la pression partielle et de la température de réaction pour la synthèse de CNT en utilisant le catalyseur de l'ULg et le méthane comme source de carbone [12-13]. La vitesse spécifique de réaction a été modélisée en utilisant un modèle physico-chimique basé sur une séquence d'étapes élémentaires [13]. L'accord est excellent entre les données expérimentales et le modèle. La connaissance de l'équation cinétique, c'est-à-dire de la vitesse de réaction en fonction des pressions partielles et de la

température est une donnée indispensable pour la modélisation des réacteurs industriels.

La recherche industrielle de base a également contribué à l'utilisation, à l'adaptation et au développement de méthodes de synthèse [5, 21-23] et de méthodes de caractérisation des CNT basées sur l'analyse d'images TEM [24-26], l'adsorption de krypton [27-28], l'adsorption d'azote [29], la XRD, le Raman, la photoluminescence [30], la thermogravimétrie...

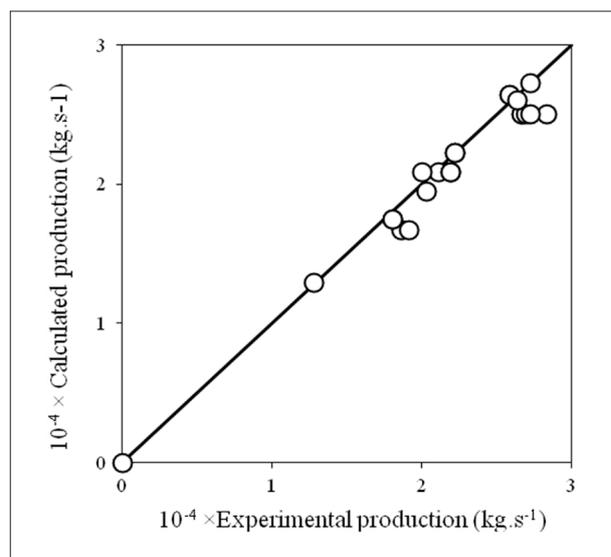


Figure 10 : Validation du modèle du réacteur continu tubulaire rotatif à lit mobile. Comparaison entre la production expérimentale obtenue sur le réacteur pilote de Nanocyl S. et la production calculée par le modèle [14].

3. Analyse de la recherche et de l'innovation technologique

La **contribution** de la recherche au **progrès technologique** est tout à fait originale dans sa totalité puisqu'aucune solution technologique n'existait en 2000, au début de la recherche, pour fabriquer des CNT selon un procédé transférable en milieu industriel. La recherche a conduit à deux **inventions** originales qui constituent le cœur de l'**innovation technologique**. La première, protégée par un **brevet**, est le procédé et l'installation de fabrication de CNT dont le réacteur continu tubulaire incliné rotatif à lit mobile est la pièce maîtresse. La seconde protégée par le **secret** (i-dépôt) est la formulation et le procédé de fabrication d'un catalyseur de synthèse de CNT à partir de méthane. L'innovation technolo-

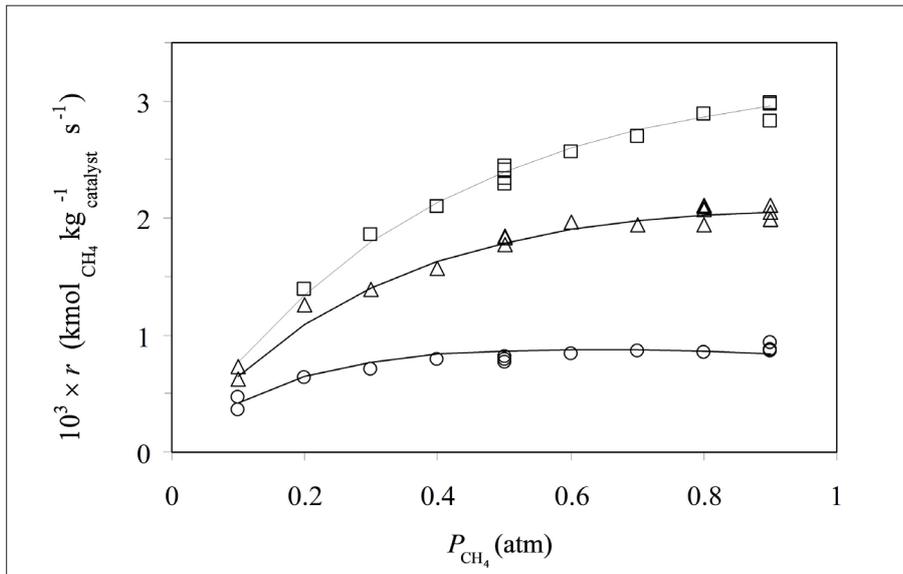


Figure 11 : Vitesse de réaction spécifique en fonction de la pression partielle en méthane pour la synthèse de CNT en utilisant le catalyseur de l'ULg, à 925°C (O), 975°C (Δ) et 1000°C (□). Les symboles correspondent aux données expérimentales et les courbes aux valeurs calculées par le modèle [13].

gique donne à Nanocyl S.A. la capacité de fabriquer des CNT en continu, en grande quantité, de qualité constante, de pureté élevée, à un coût compétitif, suivant un procédé extrapolable à l'échelle industrielle en utilisant divers couples catalyseur/hydrocarbure. Le couple catalyseur de l'ULg/méthane permet d'obtenir des CNT de pureté élevée aux propriétés mécaniques remarquables. L'innovation technologique apporte à Nanocyl S.A. une particularité voire un avantage technologique qui lui permet de se différencier de ses concurrents et d'offrir des produits originaux et uniques aux propriétés spécifiques. En effet, Nanocyl S.A. est la seule entreprise au monde à utiliser un réacteur continu tubulaire incliné rotatif à lit mobile pour fabriquer des CNT à grande échelle. Les autres entreprises utilisent des réacteurs à lit fluidisé. Le réacteur à lit mobile présente de nombreux avantages sur le réacteur à lit fluidisé. Dans le réacteur à lit mobile, l'écoulement du gaz et celui du solide sont piston. Par conséquent, tous les grains de catalyseur ont le même temps de séjour et réagissent avec l'hydrocarbure suivant le même profil de concentration. Les CNT peuvent se développer sans contrainte, garder une densité (bulk density) très faible et être de qualité constante. Par contre, dans le réacteur à lit fluidisé, l'écoulement du gaz est piston tandis que l'écoulement du solide est parfaitement mélangé. Par conséquent, tous les grains de catalyseur ont des temps de séjour différents, réagissent tous dans des conditions de concentrations différentes, croissent de manière aléatoire et sont soumis à des contraintes mécaniques importantes. Ceci pose sans nul doute des difficultés dans

la conduite du réacteur à lit fluidisé et dans la qualité de la production.

L'**innovation technologique** permet de répondre à la demande croissante du marché en CNT, ce qui montre sa **pertinence par rapport aux besoins sociétaux**. Les CNT deviennent ainsi un nanomatériau industriel utilisable à grande échelle et offrent la possibilité d'applications nouvelles, originales, voire insoupçonnées en conférant aux matériaux des propriétés d'usage meilleures : matériaux plus légers, plus résistants, meilleurs conducteurs. Le marché des CNT est de taille mondiale, est tourné vers la grande exportation et couvre de nombreux domaines. Selon les estimations des agences spécialisées, le chiffre d'affaires potentiel est colossal.

Le **transfert des résultats de la recherche** vers l'industrie est effectif et réussi. Nanocyl S.A. a été fondé en février 2002 pour valoriser les résultats de la recherche dans le domaine des CNT. L'ULg est entrée en avril 2003 dans le capital de Nanocyl S.A. en octroyant une licence exclusive sur l'exploitation du brevet relatif au procédé et à l'installation de fabrication de CNT à Nanocyl S.A. [4]. Nanocyl S.A. a successivement construit trois réacteurs selon le brevet de l'ULg, produisant respectivement 1 kg CNT/h, soit 8 tonnes CNT/an (2005), 5 kg CNT/h, soit 40 tonnes CNT/an (2007), et 50 kg CNT/h, soit 400 tonnes CNT/an (2010). Par ailleurs, l'ULg a octroyé une licence exclusive pour l'invention décrite dans l'enveloppe i-dépôt [15].

Nanocyl S.A. a extrapolé le procédé de fabrication à l'échelle industrielle, a testé les propriétés mécaniques remarquables des CNT synthétisés avec le catalyseur de l'ULg, les produit dans le réacteur pilote à l'échelle de centaines de kilogrammes par an et les commercialise depuis 2009 sous la forme de compounds.

Les **résultats de la recherche** sont déjà **exploités** et **valorisés** par Nanocyl S.A. sur le plan industriel, économique et commercial. La recherche possède un haut **potentiel intrinsèque** puisque des installations industrielles de taille de plus en plus grande pourront être construites sur le modèle des installations déjà existantes et suivre ainsi le taux de croissance de l'industrie des CNT au cours des prochaines années.

La **contribution** de la **recherche** au **développement durable** dans ses **aspects économiques** est très positive. Les CNT offrent des solutions nouvelles dont on ne peut encore mesurer toute l'ampleur, ni l'originalité. Les CNT vont modifier voire bouleverser de nombreux secteurs économiques – l'électronique et les semi-conducteurs, les transports, l'énergie, la défense, l'aérospatiale, les loisirs, l'environnement – créant ainsi des richesses et des emplois de qualité. Nanocyl S.A. a créé, de sa fondation en 2002 à ce jour, 49 emplois directs et devrait poursuivre ses engagements pour suivre la croissance rapide du marché. En ce qui concerne les **aspects sociaux**, certains produits contenant des CNT vont rapidement s'imposer auprès du grand public et auprès des professionnels pour les avantages pratiques qu'ils apportent à la qualité de la vie et à la sécurité. En ce qui concerne les **aspects environnementaux**, notamment le bruit, l'eau et les déchets, la contribution de la recherche au développement durable est neutre. Le **bruit** provient essentiellement de l'ouverture et de la fermeture des sas, de la mise du produit en sacs et en big-bags, de la torchère, des brûleurs à gaz et du système de racloir posé à l'intérieur du réacteur qui tourne lentement sur son axe. Aucune mesure ne doit être prise pour réduire le bruit en milieu industriel. L'installation n'utilise pas et ne rejette pas d'**eau** liquide, et par conséquent, il n'y a aucun risque de pollution des eaux de surface et des nappes aquifères. L'installation ne produit pas de

déchets solides car les CNT produits et le catalyseur utilisé sont récupérés et mis en sacs ensemble, et restent intimement liés. En cas de nettoyage du réacteur ou de rebuts, les CNT et le carbone amorphe sont brûlés, et le catalyseur est récupéré et réutilisé. Il reste néanmoins des craintes sur les effets négatifs des CNT sur la qualité de l'**air**, sur l'**environnement** et sur la **santé humaine**. Lors de la fabrication de CNT, selon l'invention technologique, le produit brut constitué des CNT et du catalyseur forment de gros flocons qui tombent sur le sol en cas de dysfonctionnement de l'installation de fabrication et qui peuvent être éliminés facilement par un aspirateur. Le produit brut ne forme pas de suspension dans l'air. Emprisonnés dans une matrice polymère, la présence de CNT seuls dans l'environnement est improbable. Après griffure du matériau, les grains arrachés (CNT/matrice) sont micrométriques et non nanométriques.

Il faut néanmoins rester attentif et prudent en vertu du **principe de précaution**. Il est conseillé que les professionnels en contact avec des CNT bruts portent lunettes, gants, masque, tablier ou salopette et travaillent en milieu confiné. Pour relever d'éventuels facteurs négatifs sur le développement durable, l'**analyse du cycle de vie** de nombreux produits contenant des CNT reste à faire et le **profil toxicologique** de chaque type de CNT doit être spécifiquement étudié pour s'assurer de sa non-toxicité. La politique HSE de Nanocyl S.A. est décrite sur le site www.nanocyl.com/en/HS-E/Introduction.

4. Conclusions

L'innovation technologique permet la fabrication de CNT à un coût compétitif, en grande quantité, de qualité constante, de propriétés diverses en fonction du catalyseur et de l'hydrocarbure utilisés. Ainsi, les CNT deviennent aujourd'hui un nanomatériau industriel utilisable pour un grand nombre d'applications dans les domaines les plus variés. Les résultats de la recherche menée par le Laboratoire de Génie chimique sont sans nul doute une contribution décisive dans le développement de Nanocyl S.A., entreprise installée en Région wallonne, et dans la création à long terme d'une activité économique nouvelle et durable.

Le Laboratoire de Génie chimique répond à la définition de l'Unité universitaire figurant à l'article 8, 2° du décret du 3 juillet 2008 relatif au soutien de la recherche, du développement et de l'innovation en Wallonie. Dans ce contexte, la recherche menée par le Laboratoire de Génie chimique est assez exemplaire dans la mesure où elle est représentative des missions essentielles d'une Unité de recherche universitaire : (i) la contribution de la recherche industrielle de base à l'amélioration des connaissances scientifiques et au développement de méthodes et de concepts fondamentaux ; les chercheurs ont publié 18 articles dans des revues scientifiques internationales de renom ; (ii) l'innovation technologique fondée sur une recherche industrielle de base solide, les deux inventions sont protégées par un brevet et un i-dépôt ; (iii) la formation des jeunes ingénieurs et des étudiants ingénieurs à l'innovation technologique par une approche rigoureuse basée sur le génie de la réaction chimique, sur la catalyse hétérogène et sur la science des matériaux ; trois jeunes ingénieurs ont réalisé une thèse de doctorat [2, 11, 12], deux jeunes ingénieurs ont obtenu un diplôme d'études approfondies [20, 26], et cinq étudiants ingénieurs ont réalisé leur travail de fin d'études dans le domaine de la recherche [3, 5, 8, 19, 23] ; au cours du temps, Nanocyl S.A. a engagé cinq ingénieurs ayant réalisé une partie de leur formation scientifique et technique au Laboratoire de Génie chimique.

La totalité des moyens mis à la disposition du Laboratoire de Génie chimique par les pouvoirs publics - Union européenne, F.R.S-FNRS et Région wallonne - pour mener la recherche à son état actuel, correspondent à deux ingénieurs par an sur la durée totale de la recherche (2001-2009), ce qui reste modeste. Le succès de la recherche résulte sans nul doute du talent des chercheurs seniors et juniors ayant contribué à la recherche mais également de la pérennité des moyens financiers de l'unité de recherche sur une longue période et du maintien d'une équipe de chercheurs compétents et expérimentés.

Dans les toutes prochaines années, Nanocyl S.A. devra rester en avance sur ses concurrents dans la course à la croissance et disposer de capacités de production suffisantes. Il devra, d'une part, maîtriser le scaling up du réacteur à très grande échelle

en affinant la modélisation et en quantifiant, par des mesures expérimentales réalisées en laboratoire, les processus physiques et physico-chimiques qui sont encore négligeables aux échelles actuellement rencontrées. Il devra, d'autre part, utiliser le gaz naturel comme source de carbone pour abaisser le prix de revient des CNT. Les Unités de recherche universitaires ont encore un grand rôle à jouer à la condition de leur octroyer les moyens nécessaires et d'assurer une certaine stabilisation aux jeunes chercheurs expérimentés.

Remerciements

Jean-Paul Pirard, responsable de l'Unité de recherche associe les chercheurs et ingénieurs qui ont contribué à la recherche et à l'innovation technologique : Patrick Kreit (2001), Christophe Bossuot (2001-2004), Cédric Gommès (2002), Alain Brasseur (2003-2004), Michaël Lamy (2003), Sigrid Douven (2005-2009), Sophie Pirard (2005-2013), René Pirard (2008-2009) et Angélique Delafosse (2012-2013). Il remercie la Région wallonne pour les conventions SYNATEC (n° 14622), CATSYNAC (n° 616517), PINSYNAC (n° 516113), NANOCOMPO et RESSYNAC, et l'Union européenne pour la Research Training Network NANOCOMP (RTN1-1999-00013) ainsi que Nanocyl S.A. qui a autorisé la publication de nos travaux (www.nanocyl.com). S.L. Pirard remercie le F.R.S.-FNRS pour un mandat de chargé de recherche.

Références

- [1] J.P. Pirard, *Chem. Eng. News* **86** (12), 5-5 (2008), "Made in Belgium".
- [2] Christophe Bossuot - "Contribution au développement d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par procédé CCVD", Thèse de doctorat en sciences appliquées, 2004.
- [3] Frédéric Wigny - "Contribution au développement d'un procédé de synthèse de nanotubes de carbone", Travail de fin d'études d'ingénieur civil chimiste, Université de Liège, 2002.
- [4] J.P. Pirard, C. Bossuot, P. Kreit, Brevet européen, demande n° 03075349.5, 05/02/2003, PCT/EP2004/000952, 28/01/2004, WO 2004/069742, 19/08/2004, Brevet EP 1 594 802 B1, 05/11/2008, US 2007/0025906A1, Feb. 1, 2007, Brevet indien IN214167, 05/02/2008, Brevet chinois ZL 200480003606.5, 11/06/2008, Université de Liège, Liège, Belgique, "Method and installation for the manufacture of carbon nanotubes".
Licence exclusive octroyée par l'Université de Liège à Nanocyl S.A. en date du 9 avril 2003 pour l'exploitation du brevet.
- [5] Fang-Yue Chan - "Préparation par procédé sol-gel de catalyseurs de synthèse de nanotubes de carbone", Travail de fin d'études d'ingénieur civil chimiste, Université de Liège, 2006.
- [6] S.L. Pirard, G. Heyen, J.P. Pirard, *Appl. Catal. A* **382**, 1-9 (2010), "Quantitative study of catalytic activity and deactivation of Fe-Co/Al₂O₃ catalysts for multi-walled carbon nanotube synthesis by the CCVD process".
- [7] S. Douven, S.L. Pirard, G. Heyen, D. Toye, J.P. Pirard, *Chem. Eng. J.* **175**, 396-407 (2011), "Kinetic study of double-walled carbon nanotube synthesis by catalytic chemical vapour deposition over an Fe-Mo/MgO catalyst using methane as the carbon source".
- [8] Sophie Pirard - "Contribution au développement d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone", Travail de fin d'études d'ingénieur civil chimiste, Université de Liège, 2005, Prix aux Jeunes Delruelle de l'A.I.Lg, 2005.
- [9] S.L. Pirard, S. Douven, C. Bossuot, G. Heyen, J.P. Pirard, *Carbon* **45**, 1167-1175 (2007), "A kinetic study of multi-walled carbon nanotube synthesis by catalytic chemical vapor deposition using a Fe-Co/Al₂O₃ catalyst".
- [10] S.L. Pirard, S. Douven, J.P. Pirard, *Carbon* **45**, 3050-3052 (2007), "Analysis of kinetic models of multi-walled CNT synthesis".
- [11] Sophie Pirard - "Contribution au développement d'un réacteur tubulaire incliné rotatif continu à lit mobile pour la synthèse de nanotubes de carbone par procédé CCVD", Thèse de doctorat en sciences de l'ingénieur, Université de Liège, 2009, Prix aux Jeunes de l'A.I.Lg, 2011.
- [12] Sigrid Douven - "Procédé industriel de synthèse de nanotubes de carbone", Thèse de doctorat en sciences de l'ingénieur, Université de Liège, 2010, Prix aux Jeunes de l'A.I.Lg, 2011.
- [13] S. Douven, S.L. Pirard, F.Y. Chan, R. Pirard, G. Heyen, J.P. Pirard, *Chem. Eng. J.* **188**, 113-125 (2012), "Large scale synthesis of multi-walled carbon nanotubes in a continuous inclined rotating reactor by the catalytic chemical vapour deposition process using methane as carbon source".
- [14] S.L. Pirard, J.P. Pirard, C. Bossuot, *AIChE J.* **55**, 675-686 (2009), "Modeling of a continuous rotary reactor for carbon nanotube synthesis by catalytic chemical vapor deposition".
- [15] J.P. Pirard, F.Y. Chan, Enveloppe i-dépôt déposée à l'Office Benelux de la Propriété intellectuelle à La Haye (NL), i-dépôt n° 4686, 06/07/2007, Université de Liège, Liège, Belgique. Licence exclusive octroyée par l'Université de Liège à Nanocyl S.A. en date du 9 août 2007 pour l'exploitation de l'invention décrite dans l'enveloppe i-dépôt.
- [16] S.L. Pirard, A. Delafosse, D. Toye, J.P. Pirard, *Chem. Eng. J.* **232**, 488-494 (2013), "Modeling of a continuous rotary reactor for carbon nanotubes synthesis by catalytic chemical vapor deposition : Influence of heat exchanges and temperature profiles".
- [17] C. Gomme, S. Blacher, C. Bossuot, P. Marchot, J. B.Nagy, J.P. Pirard, *Carbon* **42**, 1473-1482 (2004), "Influence of operating conditions on the production rate of multi-walled carbon nanotubes in a CVD reactor".
- [18] S.L. Pirard, G. Lumay, N. Vandewalle, J.P. Pirard, *Chem. Eng. J.* **146**, 143-147 (2009), "Motion of carbon nanotubes in a rotating drum : dynamic angle of repose and bed behavior diagram".
- [19] Hajib El Hajjaji - "Contribution au développement d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par procédé CCVD", Travail de fin d'études d'ingénieur industriel, Institut Gramme, Liège, 2005.
- [20] Sigrid Douven - "Contribution au développement d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone", Diplôme d'études approfondies en sciences appliquées, Université de Liège, 2006.
- [21] K.Y. Tran, B. Heinrichs, J.P. Pirard, S. Lambert, *Appl. Catal. A* **318**, 63-69 (2007), "Carbon nanotubes synthesis by ethylene Chemical Catalytic Vapour Deposition (CCVD) process on Fe, Co and Fe-Co/Al₂O₃ sol-gel catalysts".
- [22] D. Zilli, S. Blacher, A.L. Cukierman, J.P. Pirard, C.J. Gomme, *Colloids Surf. A* **327**, 140-143 (2008), "Formation mechanism of Y-junctions in arrays of multi-walled carbon nanotubes".
- [23] Kim Yèn Tran - "Préparation par procédé sol-gel de catalyseurs de synthèse de nanotubes de carbone", Travail de fin d'études d'ingénieur civil chimiste, Université de Liège, 2005, Prix de la Fondation de Bay, 2006.
- [24] C. Gomme, S. Blacher, K. Masenelli-Varlot, C. Bossuot, E. Mc Rae, J.B. Nagy, A. Fonseca, J.P. Pirard, *Carbon* **41**, 2561-2572 (2003), "Image analysis characterization of multi-walled carbon nanotubes".
- [25] C. Gomme, S. Blacher, N. Dupont-Pavlovsky, C. Bossuot, M. Lamy, A. Brasseur, D. Marguilier, A. Fonseca, J. B.Nagy, J.P. Pirard, *Colloids Surf. A* **241**, 155-164 (2004), "Comparison of different methods for characterizing multi-walled carbon nanotubes".
- [26] Cédric Gomme - "Contribution to the study of production and characterization of multi-walled carbon nanotubes", Diplôme d'études approfondies en sciences appliquées, Université de Liège, 2003.
- [27] D. Zilli, P.R. Bonelli, C.J. Gomme, S. Blacher, J.P. Pirard, A.L. Cukierman, *Carbon* **49**, 980-985 (2011), "Krypton adsorption as a suitable tool for surface characterization of multiwalled CNTs".
- [28] C. Gomme, F. Noville, C. Bossuot, J.P. Pirard, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **160**, 265-272 (2006), "Qualitative assesment of the purity of multi-walled carbon nanotube samples using krypton adsorption".
- [29] N. Pierard, A. Fonseca, J.F. Colomer, C. Bossuot, J.M. Benoît, G. Van Tenderloo, J.P. Pirard, J. B.Nagy, *Carbon* **42**, 1691-1697 (2004), "Ball milling effect on the structure of single-wall carbon nanotubes".
- [30] J.Y. Hwang, A. Nish, J. Doig, S. Douven, C.W. Chen, L.C. Chen, R.J. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3543-3553 (2008), "Polymer structure and solvent effects on the selective dispersion of single-walled carbon nanotubes".