



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 305**

51 Int. Cl.:

A61K 33/44 (2006.01)

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08785785 .0**

96 Fecha de presentación : **02.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2190443**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2010**

54 Título: **Polvo de nanotubos de carbono, nanotubos de carbono y procedimiento para su preparación.**

30 Prioridad: **14.09.2007 DE 10 2007 044 031**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.08.2011

73 Titular/es: **BAYER MATERIALSCIENCE AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Meyer, Helmut;**
Hocke, Heiko;
Weber, Ralph;
Schmid, Martin;
Bramer-Weger, Elmar;
Voetz, Matthias;
Mieczko, Leslaw;
Rudolf, Reiner;
Wolf, Aurel y
Buchholz, Sigurd

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polvo de nanotubos de carbono, nanotubos de carbono y procedimiento para su preparación

La invención se refiere a un nuevo polvo de nanotubos de carbono que presenta nanotubos de carbono que presentan una estructura con forma de rodillo, además de a nuevos nanotubos de carbono con estructura con forma de rodillo, nuevos procedimientos para la preparación del polvo de nanotubos de carbono y de los nanotubos de carbono, y a su uso respectivo. Los nanotubos de carbono se designan a continuación abreviados como "CNT".

Por nanotubos de carbono se entiende según el estado de la técnica tubos de carbono principalmente cilíndricos con un diámetro entre 3 y 100 nm y una longitud que asciende a un múltiplo del diámetro. Estos tubos están constituidos por una o varias capas de átomos de carbono ordenados y presentan un núcleo que se diferencia en la morfología. Estos nanotubos de carbono también se designan, por ejemplo, "fibrillas de carbono" ("carbon fibrils") o "fibras de carbono huecas" ("hollow carbon fibres").

Los nanotubos de carbono se conocen desde hace tiempo en la literatura especializada. Aunque Iijima (publicación: S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991) se considera generalmente el descubridor de los nanotubos ("Nanotubes"), estos materiales, especialmente los materiales de grafito fibrosos con varias capas de grafito, ya se conocen desde los años 70 o desde principios de los años 80. Tate y Baker (documentos GB 1469930 A1, 1977 y EP 56004 A2, 1982) describieron por primera vez la deposición de carbono fibroso muy fino de la descomposición catalítica de hidrocarburos. No obstante, los filamentos de carbono preparados basándose en hidrocarburos de cadena corta no se caracterizan más detalladamente con respecto a su diámetro.

La preparación de nanotubos de carbono con diámetros inferiores a 100 nm se describió por primera vez en el documento EP 205 556 B1 o el documento WO A 86/03455. Para la preparación aquí se usan hidrocarburos ligeros (es decir, alifáticos de cadena corta y media o aromáticos mono o binucleares) y un catalizador a base de hierro sobre el que se descomponen compuestos del soporte de carbono a una temperatura superior a 800-900 °C.

Los procedimientos actualmente conocidos para la preparación de nanotubos de carbono ("Carbon Nanotubes") comprenden procedimientos de arco eléctrico, de ablación por láser y catalíticos. En muchos de estos procedimientos se forman negro de humo, carbono amorfo y fibras con altos diámetros como productos secundarios. En el procedimiento catalítico puede diferenciarse entre la deposición de partículas de catalizador soportadas y la deposición de centro metálicos formados *in situ* con diámetros en el intervalo nanométrico (los llamados procedimientos de flujo). En la preparación mediante la deposición catalítica de carbono a partir de hidrocarburos gaseosos a las condiciones de reacción (a continuación CCVD; deposición catalítica de carbono en fase vapor, de "Catalytic Carbon Vapour Deposition"), como posibles donantes de carbono se mencionan acetileno, metano, etano, etileno, butano, buteno, butadieno, benceno y otros productos de partida que contienen carbono.

Los catalizadores contienen generalmente metales, óxidos metálicos o componentes metálicos descomponibles o reducibles. Por ejemplo, en el estado de la técnica se mencionan como metales Fe, Mo, Ni, V, Mn, Sn, Co, Cu y otros. Aunque los metales individuales tienen predominantemente una tendencia a formar nanotubos ("Nanotubes"), según el estado de la técnica se consiguen ventajosamente altos rendimientos y bajas proporciones de carbono amorfo con catalizadores metálicos que contienen una combinación de los metales anteriormente mencionados.

Sistemas especialmente ventajosos se basan según el estado de la técnica en combinaciones que contienen Fe o Ni. La formación de nanotubos de carbono y las propiedades de los tubos formados dependen de una forma compleja del componente metálico usado como catalizador o de una combinación de varios componentes metálicos, el material de soporte usado y la interacción entre el catalizador y el soporte, el gas y la presión parcial del material de partida, de una mezcla de hidrógeno u otros gases, de la temperatura de reacción y del tiempo de permanencia o del reactor usado. Una optimización representa un desafío especial para un proceso técnico.

Es de señalar que el componente metálico usado en CCVD y designado como catalizador se consume en el transcurso del proceso de síntesis. Este consumo se atribuye a una desactivación del componente metálico, por ejemplo, debido a la deposición de carbono sobre toda la partícula, que conduce a la cubrición completa de la partícula (para el experto esto se conoce como "ocupación de los centros activos" ("Endcapping")). Una reactivación no es generalmente posible o no es económicamente práctica. Frecuentemente sólo se obtienen como máximo algunos gramos de nanotubos de carbono por gramo de catalizador, comprendiendo aquí el catalizador la totalidad del soporte y el catalizador usados. Debido al consumo descrito de catalizador, un alto rendimiento de nanotubos de carbono referido al catalizador usado representa un requisito esencial impuesto al catalizador y al procedimiento.

Para una preparación industrial de nanotubos de carbono, por ejemplo, como constituyente para mejorar las propiedades mecánicas o la conductividad de materiales compuestos, como en todos los procedimientos industriales se aspira a un alto rendimiento espacio-tiempo con conservación de las propiedades especiales de los

nanotubos, así como la minimización de la energía y los combustibles que van a usarse. Las aplicaciones basadas en la ablación por láser de carbono frecuentemente proporcionan sólo bajas tasas de producción y altas proporciones de carbono amorfo o negro de humo. La mayoría de las veces, la transferencia de estos sistemas de construcción de escala de laboratorio con tasas de producción de pocos gramos al día a una escala industrial es sólo es posible con dificultad. Así, la ablación por láser también es cara y de difícil escalado. Aunque distintos procedimientos descritos en la literatura para la preparación de nanotubos de carbono por CCVD también muestran la idoneidad en principio de distintos catalizadores, frecuentemente sólo presentan una baja productividad.

En la literatura de patentes se conocen distintos procedimiento y catalizadores para la preparación de nanotubos de carbono. Ya en el documento EP 0205 556 A 1 (Hyperion Catalysis International) se describen aquellos nanotubos de carbono que se preparan mediante un catalizador que contiene hierro y la reacción de distintos hidrocarburos a temperaturas altas por encima de 800-1000 °C. Shaikhutdinov y col. (Shamil' K. Shaikhutdinov, L.B. Avdeeva, O.V. Goncharova, D.I. Kochubey, B.N. Novgorodov, L.M. Plyasova, "Coprecipitated Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts for methane decomposition and carbon deposition I.", Applied Catalysis A: General, 126, 1995, páginas 125-139) mencionan sistemas a base de Ni que son activos en la descomposición de metano en nanomateriales de carbono.

En el documento CA 2374848 (Centre National de la Recherche Scientifique, FR) se expone como posible proceso para la producción a gran escala de nanotubos de carbono ("Carbon Nanotubes") un procedimiento en el que se consigue un rendimiento de 3 g de CNT / g de catalizador con acetileno como donante de carbono sobre un catalizador de cobalto. Este rendimiento comparativamente muy bajo hace que el proceso parezca poco crítico con respecto a asegurar un buen mezclado, no obstante hace necesario costosas etapas de purificación para obtener un producto adecuado para uso.

Mauron y col. (Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A. Züttel, "Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe₂O₃/MgO", Diamond and Related Materials 12 (2003) 780-785) también consiguen rendimientos muy bajos (máx. 0,35 g de CNT / g de catalizador) en la preparación de CNT a partir de isopentano o acetileno sobre un catalizador de hierro. Por este motivo tampoco explican más detalladamente eventuales dificultades en el mezclado en el reactor durante el proceso de crecimiento de los aglomerados.

El documento EP 1399384 (Institut National Polytechnique, Toulouse, FR) describe la preparación de nanotubos de carbono ("Carbon Nanotubes") en un proceso de CCVD con reactor preconectado a la preparación de catalizador en la línea, pudiendo presentar el catalizador un tamaño medio de partícula entre 10 µm y 1000 µm y pudiendo alcanzar un aumento de volumen de los aglomerados de hasta veinte veces la cantidad de catalizador. En relación con la fluidización, allí sólo se requiere que la velocidad superficial del gas en el reactor permanezca por encima de la velocidad de fluidización mínima del colectivo de partículas en el reactor y por debajo de la velocidad del gas necesaria para la formación de un flujo pistón.

En una tesis doctoral de Nijkamp (Universiteit Utrecht / NL, 2002, "Hydrogen Storage using Physisorption Modified Carbon Nanofibers and Related Materials") se describe la preparación de nanotubos de carbono ("Carbon Nanotubes") mediante catalizadores que contienen níquel y metano como donante de carbono. No obstante, a este respecto sólo se considera la escala de laboratorio (diámetro interno del reactor 25 mm) y en total sólo se genera muy poco material (10-30 g) con un rendimiento relativamente bajo (27 g de CNT / g de catalizador). El material así generado debe purificarse antes del uso posterior ya que los restos de catalizador repercuten perjudicialmente sobre la mayoría de las aplicaciones y el níquel no puede llegar a los productos finales debido a su efecto cancerígeno.

En los diferentes procedimientos mencionados hasta aquí usando distintos sistemas de catalizadores se preparan nanotubos de carbono de distintas estructuras que pueden extraerse del proceso principalmente como polvo de nanotubos de carbono.

Estructuras habituales de aquellos tubos son aquellas de tipo cilindro. En el caso de las estructuras cilíndricas se diferencia entre los nanotubos de monocarbono de una sola pared (nanotubos de carbono de una sola pared, de "Single Wall Carbon Nano Tubes") y los nanotubos de carbono cilíndricos de varias paredes (nanotubos de carbono de varias paredes, de "Multi Wall Carbon Nano Tubes"). Procedimientos usuales para su preparación son, por ejemplo, procedimiento de arco eléctrico (descarga de arco, de "arc discharge"), ablación por láser ("laser ablation"), deposición química en la fase vapor (proceso de CVD) y deposición química catalítica en la fase vapor (proceso de CCVD) .

Tubos de carbono cilíndricos de este tipo también pueden prepararse según un procedimiento de arco eléctrico. Iijima, Nature 354, 1991, 56-8, informa de la formación de tubos de carbono en el procedimiento de arco eléctrico que están constituidos por 2 o más capas de grafeno que se enrollan dando un cilindro cerrado sin costura y están anidadas las unas dentro de las otras. En función del vector de enrollamiento son posibles disposiciones quirales y

acirales de los átomos de carbono a lo largo del eje longitudinal de las fibras de carbono.

El documento WO86/03455A1 describe la preparación de filamentos de carbono que presentan una estructura cilíndrica con un diámetro constante de 3,5 a 70 nm, una relación de aspecto (relación de la longitud con respecto al diámetro) de más de 100 y una región de núcleo. Estas fibrillas están constituidas por muchas capas interconectadas de átomos de carbono ordenados que están dispuestas concéntricamente alrededor del eje cilíndrico de las fibrillas. Estos nanotubos ("Nanotubes") de tipo cilíndrico se prepararon según un proceso de CVD a partir de compuestos que contienen carbono mediante una partícula que contiene metal a una temperatura entre 850 °C y 1200 °C.

Por el documento WO2007/093337A2 también se ha dado a conocer un procedimiento para la preparación de un catalizador que es adecuado para la preparación de nanotubos de carbono ("Carbon Nanotubes") convencionales con estructura cilíndrica. En el uso de este catalizador en un lecho fijo se obtienen mayores rendimientos de nanotubos de carbono cilíndricos con un diámetro en el intervalo de 5 a 30 nm.

Otra forma completamente diferente para la preparación de nanotubos de carbono cilíndricos la describió Oberlin, Endo y Koyam (Carbon 14, 1976, 133). A este respecto se hacen reaccionar hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, sobre un catalizador metálico. Los tubos de carbono formados muestran un núcleo hueco gráfico bien definido que tiene aproximadamente el diámetro de la partícula de catalizador sobre el que se encuentra mucho menos carbono gráficamente ordenado. Los autores suponen que inicialmente se forma el núcleo gráfico mediante un rápido crecimiento catalítico y después se deposita pirolíticamente más carbono. El tubo entero puede grafizarse mediante tratamiento a alta temperatura (2500 °C - 3000 °C).

La mayoría de los procedimientos anteriormente mencionados (con arco eléctrico, pirólisis por pulverización o CVD) se usan hoy en día para la preparación de nanotubos de carbono ("Carbon Nanotubes"). Sin embargo, la preparación de nanotubos de carbono cilíndricos de una sola pared es muy costosa en términos de aparatos y transcurre según los procedimientos conocidos con velocidad de formación muy baja y frecuentemente también con muchas reacciones secundarias que conducen a una alta proporción de impurezas no deseadas, es decir, el rendimiento de aquellos procedimientos es comparativamente bajo. Por este motivo, la preparación de nanotubos de carbono ("Carbon Nanotubes") de este tipo todavía es incluso hoy en día extremadamente cara y sólo se usan en cantidades pequeñas para aplicaciones altamente especializadas.

Bacon y col., J. Appl. Phys. 34, 1960, 283-90, ya describieron en 1960 la existencia de fibras cortas monocristalinas ("Whiskern") de carbono que están constituidas por una capa de grafeno enrollada. La estructura se designa como tipo pergamino ("Scroll"). El procedimiento de preparación descrito por Bacon se basa en evaporar un electrodo de carbono en el arco eléctrico (descarga de arco, de "arc discharge").

Zhou y col., Science, 263, 1994, 1744-47 y de Lavin y col., Carbon 40, 2002, 1123-30 también encontraron posteriormente estructuras similares de tubos de carbono en las que una capa de grafeno cohesiva (la llamada de tipo pergamino, de "Scroll") o una capa de grafeno rota (la llamada de tipo cebolla, de "onion") es la base para la estructura del nanotubo. Estos nanotubos de carbono se encuentran en un negro de humo producido según el procedimiento de arco eléctrico en mezcla, además de con muchas otras estructuras de carbono. No es posible sin más una separación o síntesis pura de aquellos nanotubos de carbono de tipo pergamino ("Scroll") o tipo cebolla ("Onion"). Por tanto, no se considera una producción industrial de aquellas formas especiales.

Los nanotubos de carbono que están constituidos por una capa de grafeno enrollada individual también los prepararon posteriormente mediante un procedimiento de pirolisis Ruland y col., Carbon 41, 2003, 423-27. Dravid y col., Science 259, 1993, 1601-04, y Feng y col., J. Phys. Chem. Solids, 58, 1997, 1887-92, describen estructuras intermedias en las que capas de grafeno están puestas alrededor de un único nanotubo de carbono más grueso del llamado tipo Bucky. El tipo Bucky es un nombre de nanotubos de carbono de varias paredes con extremos cerrados redondos de grafito que presentan cilindros de grafito cerrados concéntricos.

En todos estos procedimientos para la preparación de tubos de carbono de tipo pergamino ("Scroll") o cebolla, el consumo de energía es muy alto y el rendimiento bajo, lo que hace imposible una preparación factible o industrial.

La preparación de nanotubos de carbono ("Carbon Nanotubes") de varias paredes en forma de nanotubos ("Nanotubes") cilíndricos sin costura anidados los unos dentro de los otros se realiza hoy en día comercialmente en mayores cantidades usando principalmente procedimientos catalíticos. Estos procedimientos muestran normalmente un mayor rendimiento que los procedimientos de arco eléctrico y otros procedimientos anteriormente mencionados y hoy en día se realizan normalmente a escala de kg (algunos cientos de kilos/día mundialmente). Los nanotubos de carbono ("Carbon Nanotubes") MW así preparados son generalmente considerablemente más rentables que los nanotubos ("Nanotubes") de una sola pared y por este motivo se usan en ciertas cantidades como

aditivo potenciador del rendimiento en otros materiales.

Es objetivo de la presente invención desarrollar un procedimiento para preparar nanotubos de carbono en cantidades todavía mayores que presenten al menos las propiedades de las estructuras de MWCNT conocidas.

Además, el material de CNT presentará una alta pureza con respecto a impurezas metálicas y carbono amorfo, impurezas que pueden conducir a un empeoramiento de las propiedades de los materiales al incorporarlas en los materiales de la matriz, por ejemplo, en polímeros. Además, el producto presentará especialmente una buena susceptibilidad al corrimiento y especialmente una considerable ausencia de polvo, así como una densidad aparente lo más alta posible de los CNT para facilitar el transporte y la manipulación tanto en la preparación como también en el llenado o trasiego del material de CNT y la posterior incorporación. Todavía se desearía especialmente una alta superficie interna del material de CNT.

Este objetivo pudo alcanzarse proporcionando un procedimiento en fase gaseosa catalítico seleccionado por el que bajo la selección de catalizadores adecuados especiales y condiciones de procedimiento se forman novedosos polvos de nanotubos de carbono que están constituidos predominantemente por nanotubos de carbono que están constituidos por una o varias capas de grafito continuas que están enrolladas dando una estructura tubular.

Por tanto, es objeto de la invención un polvo de nanotubos de carbono que presenta nanotubos de carbono, caracterizado porque los nanotubos de carbono están constituidos esencialmente por una o varias capas de grafito, estando construidas las capas de grafito por dos o más capas de grafeno dispuestas las unas sobre las otras, y las capas de grafito forman una estructura enrollada, porque los nanotubos de carbono presentan en sección transversal una disposición en espiral de las capas de grafito, ascendiendo el diámetro medio de los nanotubos de carbono a 3 a 100 nm, preferiblemente a 4 a 75 nm, con especial preferencia a 5 a 30 nm.

A diferencia de los CNT descritos hasta la fecha en la literatura con estructuras de tipo pergamino ("Scroll") con sólo una capa de grafeno continua o rota, en estas nuevas formas de estructura del carbono se juntan varias capas de grafeno en una pila que se presenta enrollada (tipo multipapiro, de "Multiscroll"). Por tanto, los nanotubos de carbono según la invención pueden considerarse como otra forma de carbono y son estructuralmente comparables a los nanotubos de carbono conocidos del tipo pergamino ("Scroll") simple como nanotubos de monocarbono cilíndricos de varias paredes (SWCNT cilíndricos) a los nanotubos de carbono cilíndricos de una sola pared (MWCNT cilíndricos).

A diferencia de en las estructuras de tipo cebolla (onion type structure) todavía descritas ocasionalmente en el estado de la técnica, las capas de grafeno o de grafito por separado en los nuevos nanotubos de carbono transcurren evidentemente, vistas en sección transversal, continuamente desde el centro del CNT hasta el borde externo sin interrupción como muestran las primeras investigaciones. Esto puede hacer posible, por ejemplo, una intercalación mejorada y más rápida de otros materiales como los metales litio, potasio, rubidio o cloruro de hierro en el esqueleto del tubo ya que están a disposición más bordes abiertos como zona de entrada de los intercalados en comparación con CNT con estructura de pergamino ("Scroll") simple (Carbon 34, 1996, 1301-3) o CNT con estructura de tipo cebolla (Science 263, 1994, 1744-7).

Los nanotubos de carbono están presentes en el polvo de nanotubos de carbono normalmente en especial como aglomerados de fibras largas.

Se prefiere un polvo de nanotubos de carbono que contenga nanotubos de carbono en el que la relación de la longitud con respecto al diámetro de los nanotubos de carbono ascienda al menos a 5, especialmente al menos a 30, con especial preferencia al menos a 50.

Una gran ventaja del polvo de nanotubos de carbono según la invención es su considerable ausencia de polvo y su buena susceptibilidad al corrimiento, así como su alta densidad aparente con al mismo tiempo alta superficie interna. Éstas se ocupan de una manipulación sin problemas del nuevo polvo de nanotubos de carbono en el manejo del material y su incorporación en otros materiales, por ejemplo, plásticos. Los nuevos nanotubos de carbono multipergamino ("Multiscroll") que debido a su estructura son evidentemente fácilmente accesibles a una funcionalización química en las caras libres externas de las capas de grafeno permiten, por ejemplo, una unión mejorada al material de matriz respectivo en el uso como aditivo de polímeros.

En los nuevos nanotubos de carbono de este tipo están a disposición, por ejemplo, claramente más átomos de carbono reactivo en los bordes externos a lo largo del eje de los nanotubos de carbono que en los nanotubos de un solo pergamino ("Monoscroll") conocidos o en los tubos de carbono de tipo cilindro. De esta manera pueden aplicarse en principio más grupos funcionales y además éstos pueden aplicarse más fácilmente que en otros nanotubos de carbono, lo que es importante, por ejemplo, para una mejor unión de los tubos mediante estos grupos a polímeros, para una mejor estabilización de los tubos en disolventes o para la carga con principios activos

farmacéuticos o componentes de catalizadores activos. A diferencia especialmente de los nanotubos de carbono cilíndricos con capas de grafeno cerradas circulares vistas en sección transversal, en la funcionalización química no se influye la estructura real de los nuevos tubos o sólo un poco, de manera que las propiedades eléctricas se conservan sustancialmente o no empeoran o sólo mínimamente.

- 5 Se prefiere un polvo de nanotubos de carbono que se caracteriza porque el contenido de impurezas en el polvo, especialmente de metales o compuestos metálicos, especialmente preferiblemente óxidos metálicos, asciende como máximo al 7 % en peso, preferiblemente como máximo al 5 % en peso.

10 Las impurezas comprenden especialmente metales o compuestos metálicos de los metales de transición, especialmente de los grupos VIIb y VIIIb del sistema periódico de los elementos, o de los metales alcalinos o de los metales alcalinotérreos o silicio u óxido de silicio, y especialmente preferiblemente metales o compuestos metálicos seleccionados del grupo aluminio, magnesio, titanio, circonio, sodio, calcio, hierro, níquel, manganeso, molibdeno y cobalto. En usos de CNT que se refieren a componentes (semiconductores) electrónicos o celdas de combustible o baterías, la presencia de metales extraños es generalmente no deseada. Algunos de los metales previamente mencionados son considerados además toxicológicamente perjudiciales y se encuentran inherentemente al procedimiento en distintos CNT conocidos por el estado de la técnica como se ha expuesto al principio. En el uso de CNT como aditivo para polímeros tampoco se desea la presencia de determinados metales (por ejemplo, hierro en policarbonato), ya que eventualmente aceleran catalíticamente la degradación de los polímeros y reducen la vida útil de los materiales compuestos correspondientes. Con el polvo de nanotubos de carbono especialmente nuevo se evita esta desventaja.

20 El contenido de carbono pirolíticamente depositado en el polvo de nanotubos de carbono asciende preferiblemente como máximo al 7 % en peso, con especial preferencia como máximo al 2 % en peso, de manera muy especialmente preferida como máximo al 1 % en peso. El carbono pirolíticamente depositado está predominantemente presente como carbono amorfo, no presenta estructura cristalina o presenta una que no es comparable a la estructura cristalina gráfica ordenada típica de los CNT puros. El carbono pirolíticamente depositado contiene dado el caso impurezas de compuestos aromáticos polinucleares superiores que son técnicamente y ecológicamente no deseadas y deberían separarse costosamente de las fibras puras a base de una estructura de grafito para no influir desventajosamente en las propiedades de materiales de los materiales compuestos producidos a partir de CNT.

30 En una configuración preferida de la invención, el polvo de nanotubos de carbono está presente como aglomerado, teniendo al menos el 95 % en peso de las partículas de aglomerado un diámetro externo en el intervalo de 5 µm a 10.000 µm, preferiblemente de 30 µm a 5.000 µm, con especial preferencia de 50 µm a 3.000 µm. Esto garantiza una buena fluidez o susceptibilidad al corrimiento del polvo de CNT de manera que se simplifica esencialmente la manipulación del producto en la dosificación, trasiego, almacenamiento y otras etapas de proceso en la producción, almacenamiento, refinamiento, incorporación y otras etapas de procesamiento relevantes para el producto. Al mismo tiempo se reduce enormemente el comportamiento de formación de polvo. Esto simplifica las medidas técnicas y de organización para minimizar la carga de polvo en el lugar de trabajo y minimiza el ensuciamiento del lugar de trabajo.

40 El polvo de nanotubos de carbono presenta preferiblemente más del 50 %, con especial preferencia al menos el 90 %, de manera muy especialmente preferida al menos el 95 %, de los nuevos nanotubos de carbono anteriormente descritos con capas de grafeno con forma de rodillo.

45 También se prefiere un polvo de nanotubos de carbono que se caracteriza porque la densidad aparente (según EN ISO 60) del polvo de nanotubos de carbono asciende a entre 20 y 450 kg/m³, preferiblemente a entre 80 y 350 kg/m³, de manera muy especialmente preferida a entre 110 y 250 kg/m³. Estas propiedades del aglomerado de una densidad aparente comparativamente alta para polvos de nanotubos de carbono contribuyen esencialmente a una considerable ausencia de polvo y a una buena manipulación, así como a un envase que ahorra espacio y, por tanto, económicamente transportable. Además, se influyen positivamente la susceptibilidad al corrimiento o la fluidez ya que la densidad, además de otras propiedades como, por ejemplo, la forma de las partículas y la geometría de las partículas, tiene una influencia esencial sobre estos parámetros. Se prefiere especialmente un polvo de nanotubos de carbono que se caracteriza porque la superficie específica (adsorción de nitrógeno según BET) asciende a entre 50 20 y 1500 m²/g, preferiblemente a entre 30 y 800 m²/g, con especial preferencia a entre 90 y 600 m²/g. Debido a una gran superficie se hace posible una buena adhesión de los nanotubos de carbono, por ejemplo, en un material compuesto polimérico, por lo que pueden conseguirse mejores propiedades mecánicas. Sin embargo, al mismo tiempo aumenta considerablemente la viscosidad del material compuesto. El intervalo de BET óptimo anteriormente especificado resulta considerando el procedimiento para la incorporación del polvo de nanotubos de carbono o nanotubos de carbono en materiales como polímeros (por ejemplo, mediante el uso de una prensa extrusora) y la concentración necesaria de nanotubos de carbono.

También se prefiere especialmente un polvo de nanotubos de carbono en el que los nanotubos de carbono presentan, vistos en sección transversal, un diámetro externo máximo de hasta 500 nm, preferiblemente hasta 100 nm, con especial preferencia hasta 50 nm y, por tanto, forman polvos de nanotubos de carbono muy homogéneos con una estrecha distribución de diámetros de los nanotubos de carbono contenidos.

- 5 El polvo de nanotubos de carbono según la invención es accesible mediante un procedimiento en fase gaseosa catalítico especial bajo condiciones de procedimiento definidas y el uso de catalizadores seleccionados. Sorprendentemente, en el uso de un lecho fluidizado en lugar de un lecho fijo junto con catalizadores seleccionados para la preparación de nanotubos de carbono que se basan en manganeso y cobalto, así como el uso de un tiempo de permanencia comparativamente corto de catalizador y nanotubos de carbono en el lecho fluidizado, se obtiene un polvo de nanotubos de carbono que tanto presenta nanotubos de carbono con una nueva estructura propia como también tiene las ventajas de procesamiento descritas.

- 15 Es otro objeto de la invención un procedimiento para la preparación de un polvo de nanotubos de carbono, caracterizado porque hidrocarburos $C_1 - C_3$ se descomponen sobre un catalizador heterogéneo a una temperatura de 500 a 1000 °C, preferiblemente de 600 a 800 °C, en un reactor con lecho en movimiento, ascendiendo el tiempo de permanencia promedio del catalizador en la zona de reacción como máximo a una hora. El catalizador usado a este respecto es un catalizador de metal de transición a base de Co y Mn, especialmente sus óxidos mixtos, ascendiendo preferiblemente la proporción de Co a del 40 al 60 % en moles y la de Mn a del 60 al 40 % en moles referido a la suma de Co y Mn. Como hidrocarburo se consideran preferiblemente eteno o propeno que se introducen al proceso por separado o como mezcla también junto con gases inertes (por ejemplo, nitrógeno o gases nobles). El tiempo de permanencia medio del catalizador en la zona de reacción asciende preferiblemente a 20 a 45 min, con especial preferencia a 25 a 35 min.

El proceso se realiza con especial preferencia usando eteno. El procedimiento puede realizarse continuamente, semicontinualmente o discontinuamente, preferiblemente continuamente.

- 25 En una forma de realización preferida, el catalizador que va a usarse se prepara a partir de sales solubles en agua en un medio acuoso mediante lejías en una coprecipitación de los compuestos metálicos catalíticamente activos Co y Mn junto con al menos otro componente que en etapas posteriores del tratamiento del catalizador forma o un material aglutinante intermedio o un compuesto mixto catalíticamente activo. Como ejemplos de otros componentes de este tipo son de mencionar Al, Mg, Si, Zr, Ti, etc. o elementos que forman óxidos metálicos mixtos usuales conocidos para el experto. La precipitación se produce especialmente mediante la adición de disoluciones alcalinas, especialmente de lejía alcalina a la solución de la sal metálica. El contenido de los otros componentes puede ascender a hasta el 80 % en peso referido a la masa de catalizador total. Los catalizadores poseen preferiblemente una proporción de otros componentes del 5-75 % en peso.

- 35 El catalizador obtenido en forma de un sólido puede separarse de las disoluciones del material de partida según procedimientos conocidos para el experto como, por ejemplo, filtración, centrifugación, evaporación y concentración. Se prefieren la centrifugación y la filtración. El sólido obtenido puede lavarse adicionalmente o usarse directamente más adelante tal como se ha obtenido. Para una manipulabilidad mejorada del catalizador obtenido, éste se seca preferiblemente y se muele. Como se sabe con catalizadores heterogéneos, puede ser ventajoso otro acondicionamiento de los catalizadores. Este acondicionamiento puede ser la calcinación y el tratamiento térmico, así como el tratamiento con atmósferas reactivas o, por ejemplo, vapor de agua con el objetivo de mejorar las propiedades catalíticas. Esto se consigue, por ejemplo, mediante un tratamiento térmico previo en atmósfera oxidante a temperaturas entre 300 °C y 900 °C.

- 40 El acondicionamiento realizado previa o posteriormente puede ser además un moldeo y/o una clasificación. Después, el catalizador puede usarse directamente. Se usa preferiblemente un catalizador con un tamaño de partícula en el intervalo de 30 a 100 μm , con especial preferencia de 40 a 80 μm , para la realización del nuevo procedimiento. Mediante esto se mejora la fluidización en el lecho fluidizado y el rendimiento de polvo de nanotubos de carbono.

- 45 El catalizador que va a usarse con especial preferencia según el procedimiento según la invención contiene 45-55 % en moles de Mn y 55-45 % en moles de Co referido al contenido de componentes activos en forma metálica.

- 50 El procedimiento según la invención puede realizarse en distintos tipos de reactores de lecho fluidizado con buen mezclado del contenido del reactor. A modo de ejemplo son aquí de mencionar especialmente reactores con un lecho fluidizado formador de burbujas, turbulento o irradiado, o un lecho fluidizado de circulación interna o externa. Se prefiere especialmente el uso de un lecho fluidizado formador de burbujas. También es posible añadir el catalizador a un reactor de lecho fluidizado lleno de partículas. Estas partículas pueden ser partículas inertes y/o estar constituidas completa o parcialmente por otro material catalíticamente activo. Estas partículas también pueden

ser aglomerados de nanotubos de carbono.

Por tanto, el procedimiento puede realizarse, por ejemplo, continuamente o discontinuamente, refiriéndose continuamente o discontinuamente tanto a la alimentación del catalizador como también a la descarga de los nanotubos de carbono formados con el catalizador consumido.

- 5 Como gases del material de partida se consideran hidrocarburos de la serie: metano, etano, propano, eteno y propeno. También pueden usarse mezclas de los hidrocarburos anteriormente mencionados.

10 También son objeto de la invención nanotubos de carbono, caracterizados porque los nanotubos de carbono están constituidos esencialmente por una o varias capas de grafito, estando construidas las capas de grafito por dos o más capas de grafeno dispuestas las unas encima de las otras, y las capas de grafito forman una estructura enrollada, porque los nanotubos de carbono presentan en sección transversal una disposición en espiral de las capas de grafito, ascendiendo el diámetro medio de los nanotubos de carbono a 3 a 100 nm, preferiblemente a 4 a 75 nm, con especial preferencia a 5 a 30 nm.

15 La relación de la longitud con respecto al diámetro de los nanotubos de carbono asciende especialmente al menos a 5, preferiblemente al menos a 10, especialmente preferiblemente al menos a 20, de manera muy especialmente preferida al menos a 50.

El contenido de impurezas en los nanotubos de carbono, especialmente de metales o compuestos metálicos, especialmente preferiblemente óxidos metálicos, asciende como máximo al 7 % en peso, preferiblemente como máximo al 5 % en peso.

20 Las impurezas comprenden especialmente metales o compuestos metálicos de los metales de transición, especialmente de los grupos VIIb y VIIIb del sistema periódico de los elementos, o de los metales alcalinos o de los metales alcalinotérreos o silicio u óxido de silicio, y especialmente metales o compuestos metálicos seleccionados del grupo aluminio, magnesio, titanio, circonio, sodio, calcio, hierro, níquel, manganeso, molibdeno y cobalto.

25 El contenido de carbono pirolíticamente depositado en los nanotubos de carbono asciende preferiblemente como máximo al 7 % en peso, especialmente preferiblemente como máximo al 2 % en peso, de manera muy especialmente preferida como máximo al 1 % en peso.

Los nuevos nanotubos de carbono presentan en una realización preferida vista en sección transversal un diámetro externo máximo de hasta 500 nm, preferiblemente de 10 a 100 nm, con especial preferencia de 15 a 50 nm.

El diámetro mínimo es normalmente aproximadamente 3 nm

30 Los nuevos nanotubos de carbono son accesibles, por ejemplo, a partir de los polvos de nanotubos de carbono según la invención mediante procedimientos de molienda y dispersión en sí conocidos. Para esto pueden usarse a modo de ejemplo todos los tipos de molinos, equipos de disolución y dispersadores, especialmente aquellos que hacen posibles altas presiones y velocidades de cizallamiento para altos aportes de energía, igualmente emisores de ultrasonidos, laminadores, calandrias, prensas extrusoras de uno y varios husillos, sólo por mencionar algunos.

35 Por tanto, es otro objeto de la invención un procedimiento para la preparación de los nuevos nanotubos de carbono mediante desaglomeración de los polvos de nanotubos de carbono según la invención, especialmente mediante molienda o dispersión con aporte de energía que es necesario para separar los polvos de nanotubos de carbono en nanotubos de carbono individuales.

40 Como los nanotubos de carbono separados tienden fuertemente a la aglomeración, la desaglomeración se conduce preferiblemente en una matriz estabilizadora de, por ejemplo, un polímero todavía líquido en sí mismo o uno licuado.

45 Otro objeto de la invención es el uso de los nuevos polvos de nanotubos de carbono o de los nanotubos de carbono como aditivo en otros materiales de matriz conocidos, por ejemplo, para polímeros, cauchos, adhesivos, agentes de recubrimiento, masas impermeabilizantes, cerámica, metales, aleaciones metálicas, vidrios, hormigón y otros materiales de construcción, textiles y materiales compuestos o como adsorbente, especialmente para compuestos volátiles, por ejemplo, para gases o para compuestos biológicos, por ejemplo, para enzimas.

Además, es objeto de la invención el uso de los nuevos polvos de nanotubos de carbono o de los nanotubos de carbono como constituyente de materiales de almacenamiento de gases, especialmente para el almacenamiento de hidrógeno.

50 Además, es objeto de la invención el uso de los nuevos polvos de nanotubos de carbono o de los nanotubos de carbono como aditivo conductor o componente activo o que aumenta la superficie en electrodos, en celdas solares,

actuadores, sensores, tintas o pastas, así como en acumuladores de energía, especialmente en baterías, condensadores (supercondensadores), celdas de combustible o acumuladores.

Además, es objeto de la invención el uso de los nuevos polvos de nanotubos de carbono o de los nanotubos de carbono como sustrato para catalizadores.

- 5 También es objeto de la invención el uso de los nuevos polvos de nanotubos de carbono o de los nanotubos de carbono como sustrato para principios activos farmacéuticos o para principios activos para fitoprotección.

La invención se explica más detalladamente a continuación a modo de ejemplo mediante las figuras. Las Figuras 1 a 3 muestran esquemáticamente distintas estructuras de tubos de carbono conocidas y las Figuras 4 y 5 vistas de los nanotubos de carbono según la invención.

- 10 En particular muestran:

La Fig. 1 tubos de carbono cilíndricos de varias paredes (según Iijima, Nature 354, 56-58, 1991),

la Fig. 2 tubos de carbono con estructura de tipo pergamino ("Scroll") según Bacon (J. Appl. Phys. 34, 1960, 283-90),

- 15 la Fig. 3 la forma simple de los tubos de carbono con estructura de tipo pergamino ("Scroll") según Iijima (Nature 354, 56-58, 1991),

la Fig. 4 esquemáticamente la estructura de los nanotubos de carbono según la invención en sección transversal,

la Fig. 5 la sección transversal de un nanotubo de carbono según la invención como fotografía en el microscopio electrónico de transmisión.

Ejemplos

20 Ejemplo 1: (Preparación del catalizador)

Una solución de 0,306 kg de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en agua (0,35 litros) se mezcló con una solución de 0,36 kg de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en 0,35 l de agua. A continuación se añadieron 0,17 kg de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y 0,194 kg de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, disueltos respectivamente en 0,5 l de agua, y la mezcla total se llevó a un valor de pH de aproximadamente 2 mediante la adición de ácido nítrico con agitación durante 30 min. Una corriente de esta solución se mezcló en una relación de 1,9:1 en una mezcladora con solución de sosa cáustica al 20,6 % en peso y la suspensión formada se añadió a un recipiente de 5 l de agua. El valor de pH del recipiente se mantuvo a aproximadamente 10 mediante el control de la adición de solución de sosa cáustica.

- 30 El sólido precipitado se separó de la suspensión y se lavó varias veces. El sólido lavado se secó luego en el transcurso de 16 h en un secadero de paletas, elevándose la temperatura del secadero en el transcurso de las ocho primeras horas de temperatura ambiente a 160 °C. Después, el sólido se molió en un molino de laboratorio a un tamaño medio de partícula de 50 μm y la fracción media en el intervalo de 30 μm a 100 μm de tamaño de partícula se extrajo para facilitar la posterior calcinación, sobre todo para mejorar la fluidización en el lecho fluidizado y para conseguir un alto rendimiento de producto. A continuación, el sólido se calcinó durante 12 horas en un horno a 500 °C con entrada de aire y luego se enfrió durante 24 horas. El material de catalizador se dejó reposar luego durante otros 7 días para la oxidación posterior a temperatura ambiente. En total se aislaron 121,3 g de material de catalizador.

Ejemplo 2: (Preparación de CNT en un lecho fluidizado)

- 40 El catalizador preparado en el Ejemplo 1 se probó a escala de laboratorio en un aparato de lecho fluidizado. Para esto, una cantidad definida de catalizador se dispuso en un reactor de acero con un diámetro interno de 100 mm calentado por fuera por un fluido térmico. La temperatura del lecho fluidizado se reguló mediante un control PID del fluido térmico eléctricamente calentado. La temperatura del lecho fluidizado se determinó mediante un elemento térmico. Los gases del material de partida y los gases de dilución inertes se condujeron al reactor por reguladores de flujo másico electrónicamente controlados.

- 45 El reactor se inertizó inicialmente con nitrógeno y se calentó a una temperatura de 650 °C. Luego se dosificó una cantidad de 24 g del catalizador 1 según el Ejemplo 1.

Después se conectó inmediatamente el gas del material de partida como mezcla de eteno y nitrógeno. La relación volumétrica de la mezcla de materiales de partida ascendió a eteno: N_2 = 90:10. El caudal total se ajustó a 40 $LN \cdot min^{-1}$. La admisión del catalizador con los gases del material de partida se realizó durante un periodo de tiempo de

33 minutos. Después, la reacción continua se detuvo interrumpiendo el aporte de material de partida y se extrajo el contenido del reactor.

La cantidad de carbono depositado se determinó mediante pesada y la estructura y la morfología del carbono depositado se determinaron con ayuda de análisis de REM y TEM. La cantidad de carbono depositado con respecto al catalizador usado, denominado más adelante el rendimiento, se definió basándose en la masa de catalizador después de la calcinación ($m_{Cat,0}$) y el aumento de peso después de la reacción ($m_{Total}-m_{Cat,0}$): $\text{rendimiento} = (m_{Total}-m_{Cat,0})/m_{Cat,0}$.

La evaluación dio un rendimiento de catalizador promediado durante 5 series del experimento de 35,3 g de polvo de nanotubos de carbono por g de catalizador usado. En las fotografías de TEM se mostraron estructuras de aproximadamente 2 a 3 capas de grafito enrolladas constituidas por respectivamente 8 a 12 capas de grafeno. Las fibras de carbono tenían un diámetro medio de 16 nm. La relación de la longitud con respecto al diámetro ascendió al menos a 100.

La comprobación de la pureza mediante la pérdida por ignición dio un contenido del 96,9 % de carbono.

En las fotografías de TEM no pudo apreciarse ningún carbono pirolíticamente depositado en los polvos de nanotubos de carbono.

El polvo de nanotubos de carbono presentó una superficie medida según BET de $260 \text{ m}^2/\text{g}$.

La densidad aparente del aglomerado promediada durante 5 series del experimento ascendió a 152 kg/m^3 .

Ejemplo 3: (Separación de los nanotubos de carbono)

Debido a la alta superficie de los nanotubos de carbono, una separación sólo es práctica en combinación con una estabilización (inmovilización en una matriz, adición de sustancias que actúan de estabilizador) del estado de separación, ya que en caso contrario se produce una rápida reaglomeración de los nanotubos de carbono debido a las altas fuerzas de van der Waals.

El polvo de nanotubos de carbono generado en el Ejemplo 2 se introdujo junto con policarbonato (Makrolon 2805) en la entrada principal de una prensa extrusora de doble husillo corrotativo (ZSK 26Mc, L/D 36). La temperatura de la prensa extrusora ascendió a $280 \text{ }^\circ\text{C}$. El caudal se ajustó a 26 kg/h de material compuesto. El número de revoluciones se ajustó a 400 rpm. La relación másica de polvo de nanotubos de carbono con respecto a policarbonato ascendió a 5 : 95. La barra que sale de la prensa extrusora se enfrió en el baño de agua y a continuación se granuló. Una fotografía de TEM de una sección preparada a partir del material compuesto muestra los nanotubos de carbono presentes por separado en el policarbonato.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Polvo de nanotubos de carbono que presenta nanotubos de carbono, caracterizado porque los nanotubos de carbono están constituidos esencialmente por una o varias capas de grafito, estando las capas de grafito construidas por dos o más capas de grafeno dispuestas las unas sobre las otras y formando las capas de grafito una estructura enrollada, porque los nanotubos de carbono presentan en sección transversal una disposición en espiral de las capas de grafito, ascendiendo el diámetro medio de los nanotubos de carbono a 3 a 100 nm, preferiblemente a entre 4 y 75 nm, con especial preferencia a entre 5 y 30 nm.
- 10 2.- Polvo de nanotubos de carbono según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de la longitud con respecto al diámetro de los nanotubos de carbono asciende al menos a 5, especialmente al menos a 30, con especial preferencia al menos a 50.
- 15 3.- Polvo de nanotubos de carbono según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el contenido de impurezas en el polvo, especialmente de metales o compuestos metálicos, especialmente preferiblemente óxidos metálicos, asciende como máximo al 7 % en peso, preferiblemente como máximo al 5 % en peso.
- 20 4.- Polvo de nanotubos de carbono según la reivindicación 3, caracterizado porque las impurezas comprenden metales o compuestos metálicos de los metales de transición, especialmente de los grupos VIIb y VIIIb del sistema periódico de los elementos, o de los metales alcalinos o de los metales alcalinotérreos o silicio u óxido de silicio, y especialmente comprenden metales o compuestos metálicos seleccionados del grupo de aluminio, magnesio, titanio, circonio, sodio, calcio, hierro, níquel, manganeso, molibdeno y cobalto.
- 25 5.- Polvo de nanotubos de carbono según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el contenido de carbono pirolíticamente depositado en el polvo asciende como máximo al 7 % en peso, preferiblemente como máximo al 2 % en peso, con especial preferencia como máximo al 1 % en peso.
- 6.- Polvo de nanotubos de carbono según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polvo de nanotubos de carbono está presente como aglomerado, teniendo al menos el 95 % en peso de las partículas de aglomerado un diámetro externo en el intervalo de 5 μm a 10.000 μm , preferiblemente de 30 μm a 5.000 μm , con especial preferencia de 50 μm a 3.000 μm .
- 7.- Polvo de nanotubos de carbono según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la densidad aparente (según BN ISO 60) del polvo de nanotubos de carbono asciende a entre 20 y 450 kg/m^3 , preferiblemente a entre 80 y 350 kg/m^3 , de manera muy especialmente preferida a entre 110 y 250 kg/m^3 .
- 30 8.- Polvo de nanotubos de carbono según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la superficie específica (adsorción de nitrógeno según BET) asciende a entre 20 y 1500 m^2/g , preferiblemente a entre 30 y 800 m^2/g , con especial preferencia a entre 90 y 600 m^2/g .
- 9.- Nanotubos de carbono según la reivindicación 1.
- 10.- Nanotubos de carbono según la reivindicación 9, caracterizados porque la relación de la longitud con respecto al diámetro de los nanotubos de carbono asciende al menos a 5, especialmente al menos a 10, especialmente preferiblemente al menos a 20, de manera muy especialmente preferida al menos a 50.
- 35 11.- Nanotubos de carbono según la reivindicación 9 ó 10, caracterizados porque el contenido de impurezas en los nanotubos de carbono, especialmente de metales o compuestos metálicos, especialmente preferiblemente óxidos metálicos, asciende como máximo al 7 % en peso, preferiblemente como máximo al 5 % en peso.
- 40 12.- Nanotubos de carbono según la reivindicación 11, caracterizados porque las impurezas comprenden metales o compuestos metálicos de los metales de transición, especialmente de los grupos VIIb y VIIIb del sistema periódico de los elementos, o de los metales alcalinos o de los metales alcalinotérreos o silicio u óxido de silicio, y especialmente comprenden metales o compuestos metálicos seleccionados del grupo de aluminio, magnesio, titanio, circonio, sodio, calcio, hierro, níquel, manganeso, molibdeno y cobalto.
- 45 13.- Nanotubos de carbono según una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizados porque el contenido de carbono pirolíticamente depositado en los nanotubos de carbono asciende como máximo al 7 % en peso, preferiblemente como máximo al 2 % en peso, con especial preferencia como máximo al 1 % en peso.
- 50 14.- Procedimiento para la preparación de un polvo de nanotubos de carbono según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque hidrocarburos $\text{C}_1 - \text{C}_3$ se descomponen sobre un catalizador heterogéneo a una temperatura de 500 a 1000 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de 600 a 800 $^{\circ}\text{C}$, en un reactor con lecho en movimiento, siendo el catalizador usado un catalizador de metal de transición a base de Co y Mn con una proporción de Co del 40 al 60 %

en moles y de Mn del 60 al 40 % en moles referido a la suma de Co y Mn, ascendiendo el tiempo de permanencia medio del catalizador en la zona de reacción como máximo a una hora y reaccionando el hidrocarburo por separado o como mezcla también junto con gases inertes, especialmente nitrógeno o gases nobles.

5 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el tiempo de permanencia medio del catalizador en la zona de reacción asciende a entre 20 y 45 min, preferiblemente a entre 25 y 35 min.

16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el catalizador presenta una proporción de Co del 45 al 55 % en moles y de Mn del 55 al 45 % en moles referido a la suma de Co y Mn.

10 17.- Procedimiento para la preparación de nanotubos de carbono según una de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado porque el polvo de nanotubos de carbono según una de las reivindicaciones 1 a 8 se desaglomera con aporte de energía, especialmente mediante molienda o dispersión.

18.- Uso del polvo de nanotubos de carbono según una de las reivindicaciones 1 a 8 o de los nanotubos de carbono según una de las reivindicaciones 9 a 13 como aditivo para polímero, caucho, cerámica, metales, aleaciones metálicas, vidrios, textiles y materiales compuestos.

15 19.- Uso del polvo de nanotubos de carbono según una de las reivindicaciones 1 a 8 o de los nanotubos de carbono según una de las reivindicaciones 9 a 13 como aditivo conductor en electrodos, celdas solares, actuadores, sensores, tintas o pastas, así como en acumuladores de energía, especialmente en baterías, acumuladores, celdas de combustible o condensadores; como sustrato para principios activos farmacéuticos o para principios activos para fitoprotección; como adsorbente, especialmente para compuestos volátiles, por ejemplo, para gases o para compuestos biológicos, por ejemplo, para enzimas; o como soporte o recipiente de catalizadores.

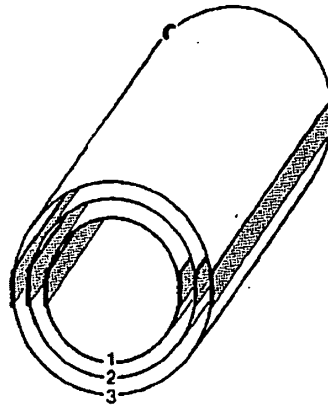


Fig. 1



Fig. 2

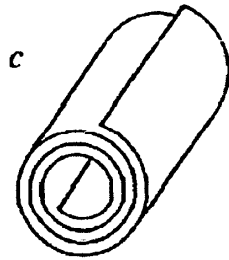


Fig. 3



Fig. 4



Fig. 5