



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 648**

51 Int. Cl.:
C01B 31/02 (2006.01)
C01B 3/26 (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05802229 .4**
96 Fecha de presentación : **10.10.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1807345**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2007**

54 Título: **Producción simultánea de nanotubos de carbono y de hidrógeno molecular.**

30 Prioridad: **13.10.2004 IT RM04A0502**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.11.2011

73 Titular/es:
Università degli Studi di Roma "La Sapienza"
Piazzale Aldo Moro 5
00185 Roma, IT

72 Inventor/es: **Gozzi, Daniele y**
Latini, Alessandro

74 Agente: **Morgades Manonelles, Juan Antonio**

ES 2 367 648 T3

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).

DESCRIPCION

Producción simultánea de nanotubos de carbono y de hidrógeno molecular.

5 La presente invención se refiere a un proceso de descomposición térmica del metano en presencia de un catalizador con la finalidad de proporcionar hidrógeno molecular puro y carbono en la especie alotrópica integral de nanotubos según la reacción heterogénea siguiente



10 El catalizador identificado, sintetizado y caracterizado por los inventores comprende un polvo del compuesto intermetálico de fórmula NdNi_5 .

Dicho catalizador provoca:

- 15 a) que el carbono forme núcleos y crezca, no dentro de la especie del grafito y/o del carbono amorfo, sino dentro de la especie del nanotubo. De esta manera se evita que el catalizador se envenene rápidamente, a pesar de lo que suele suceder;
- b) que no sea necesario un estado de nanoestructura para el catalizador, sino solamente un estado pulverulento que no necesariamente se admite y cuya granulometría no es crucial;
- 20 c) que la temperatura de la reacción esté justo por encima de la temperatura a la que la reacción es termodinámicamente favorable;
- d) que el rendimiento de la reacción sea constante en el tiempo;
- e) que los nanotubos se separen y purifiquen con facilidad a partir de los residuos del catalizador.

25 A partir de GAO X P ET AL, se conoce un método para la formación de nanotubos de carbono mediante la descomposición catalítica del metano, utilizando LaNi_5 como partículas catalíticas. La temperatura de reacción es de 670°C , y las partículas catalíticas se tratan antes de su uso para la reacción de descomposición del metano con una solución de KOH que las convierte en Ni metálico sobre una capa superficial de La_2O_3 . Se considera que el Ni metálico es el responsable de catalizar el crecimiento de los nanotubos de carbono.

30 A partir del documento US2004/005269, también se conoce un método para la formación de nanoestructuras de carbono mediante la deposición química de vapor, en la que se utiliza un catalizador que comprende al menos un elemento del grupo Fe , Co , Ni y al menos un lantánido. Ciertamente, en los ejemplos adjuntos a la presente patente, los catalizadores utilizados están en forma de óxido, y su estequiometría no está definida. A partir de GAVILLET J ET AL, se conoce además un estudio sobre el papel del catalizador en la nucleación y el crecimiento de nanotubos de carbono de pared sencilla utilizando un catalizador que comprende Ni y Y , Ce o La .

ÁMBITO DE LA TÉCNICA

40 El creciente interés por el hidrógeno como un futuro vector de energía promueve investigaciones en todos los eslabones de la cadena de producción: producción, purificación, almacenamiento, distribución y uso en motores de combustión interna y en pilas de combustible. Se conoce que, aunque la potencial disponibilidad de hidrógeno es prácticamente infinita, la molécula de H_2 no está disponible directamente por lo que debe producirse artificialmente. Durante mucho tiempo, la industria química ha identificado procesos con los que se puede producir hidrógeno

45 molecular de modo industrial (reformado con vapor del metano, oxidación parcial del metano, gas de agua, etc.) pero dichos procesos no muestran los requisitos necesarios para una producción de hidrógeno molecular de elevada pureza a menos que se añadan etapas de purificación. Concretamente, el proceso de reformado con vapor, mediante el cual se produce el 95% del hidrógeno mundial, adolece sin embargo del inconveniente de que produce una cantidad de dióxido de carbono correspondiente, estimada en 47.500 millones de toneladas al año. El proceso

50 de la presente invención no produce dióxido de carbono ni monóxido de carbono.

Se debe tener en cuenta que el suministro de pilas de combustible requiere:

- 55 - un contenido de CO inferior a 30 ppm;
- compatibilidad ecológica;
- criterios de ahorro energético.

La descomposición del metano según la presente invención satisface en gran medida los requisitos anteriores ya que el único producto gaseoso de la reacción es hidrógeno molecular, y el único producto sólido es carbono, con el

60 valor añadido de que los nanotubos de carbono son de un interés tecnológico considerable.

La presente invención se comprenderá mejor a partir de la descripción detallada a continuación, con referencia a los dibujos adjuntos que muestran una forma de realización preferida mediante un ejemplo no limitante. En los dibujos:

La Figura 1A muestra los valores de la energía libre $\Delta_r G$ de la descomposición del metano como una función de la temperatura absoluta en un reactor de flujo al que se suministra metano puro y produce hidrógeno como resultado;

5 La Figura 1B muestra los valores de la energía libre $\Delta_r G$ de la descomposición del metano como una función de la temperatura absoluta en un reactor de flujo al que se suministra una mezcla de metano al 50%;

La Figura 2 representa el dispositivo utilizado para pruebas de laboratorio según la presente invención;

10 La Figura 3A muestra las concentraciones de H_2 y CH_4 como eje de ordenadas izquierdo (CH_4) y eje de ordenadas opuesto (H_2) en una prueba a 2 bar (absoluta), una temperatura de 500°C, y un flujo de metano puro de $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ PTN;

15 La Figura 3B muestra la proporción de conversión del metano a hidrógeno;

La Figura 4 es una imagen obtenida mediante MEB de nanotubos producidos con el proceso según la presente invención;

20 La Figura 5 muestra la sección transversal-longitudinal de algunos nanotubos obtenida mediante microscopía MET;

La Figura 6 muestra, detalladamente, la estructura multi-pared de un nanotubo;

25 La Figura 7 permite observar una muestra de nanotubos con nanopartículas de catalizador, vista mediante MET;

La Figura 8 muestra los resultados del análisis con difracción de rayos X del compuesto intermetálico obtenido mediante una mezcla polvos de Ni y Nd, y posteriormente una fusión en condiciones de vacío casi absoluto con una pistola de electrones.

30 Según la invención publicada, el proceso térmico de descomposición del metano, con la finalidad de producir hidrógeno molecular y carbono en la especie integral de nanotubos, se desarrolla en presencia de un catalizador que comprende polvos de un compuesto intermetálico de fórmula $NdNi_5$.

35 En la bibliografía se pueden encontrar algunas publicaciones sobre dicho compuesto intermetálico, sobre todo en lo referente a su estructura electrónica y propiedades magnéticas. El uso de dicho compuesto intermetálico como catalizador se menciona únicamente en las reacciones de hidrosulfuración e hidrogenación ("Characteristics of intermetallic $NdNi_5$ as an unsupported catalyst in thiophene hydrodesulphurisation." Moon, Young-Hwan; Ihm, Son-Ki, Catalysis Letters (1996), 42(1,2), 73-80), que son propósitos bastante diferentes a los de la presente aplicación de patente.

40

TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN

45 La termodinámica de la reacción de descomposición del metano en un reactor de flujo con suministro de metano y producción de hidrógeno como resultado, con exceso de metano, si hubiera, está representada por la siguiente ecuación:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln(p_t / p^\theta) + RT \ln \frac{4}{(1 + \gamma)(x_{CH_4}^{in} \gamma - 1)}; \quad \gamma = \frac{J_{in}}{J_{H_2}}$$

50 donde $\Delta_r G^\theta$, p_t , p^θ y $x_{CH_4}^{in}$ son la energía libre estándar de la reacción, la presión total, la presión estándar y la fracción molar del metano suministrado, respectivamente, cuando el último se mezcla con un gas inerte. En el caso del metano puro, $x_{CH_4}^{in} = 1$. Los flujos se identifican como J.

55 Las Figuras 1A y 1B muestran los valores de la energía libre de la descomposición del metano, $\Delta_r G$, como una función de la temperatura absoluta según la ecuación anterior, asumiendo diferentes valores de γ .

Concretamente, la figura 1A muestra la situación en la que un reactor recibe un suministro de metano puro, mientras que en la Figura 1B se suministra el reactor con una mezcla de metano al 50%.

60 En ambas figuras, la línea discontinua horizontal muestra la condición de equilibrio. Los valores bajo dicha línea muestran situaciones en las que la termodinámica de la reacción de descomposición recibe ayuda. Además, debe tenerse en cuenta que, como función de la proporción J_{in}/J_{H_2} , es decir, flujo de mezcla con respecto al flujo de hidrógeno, la temperatura de reacción mínima aumenta a medida que dicha proporción disminuye. Bajo la misma

proporción J_{in}/J_{H_2} , la temperatura mínima disminuye a medida que aumenta $x_{CH_4}^{in}$. Por ejemplo, si $J_{in}/J_{H_2} = 5,0$, la temperatura mínima es de 718 K cuando $x_{CH_4}^{in} = 1$, mientras que la temperatura mínima aumenta hasta 767 K cuando $x_{CH_4}^{in} = 0,5$. El rango de temperaturas entre las dos líneas verticales discontinuas muestra el rango de temperaturas mínimas a las que puede tener lugar la reacción de descomposición con una proporción conocida de J_{in}/J_{H_2} .

5

PRUEBAS

Las pruebas se han realizado en un laboratorio utilizando un pequeño contenedor cilíndrico C representado en la Figura 2. Está fabricado con cerámica o acero inoxidable con una capacidad de algunos centímetros cúbicos, y se coloca verticalmente en el interior de un tubo de cuarzo Q que, a su vez, se encuentra dentro de un pequeño horno vertical (Figura 2). En la parte inferior del contenedor C existe una partición porosa S en la que se deposita una capa pulverulenta de catalizador CA, comprendiendo el compuesto intermetálico de fórmula $NdNi_5$ con una granulometría comprendida entre 1 y 50 μm . La temperatura se controla mediante el termopar TC.

10

15

La fase gaseosa obtenida como resultado se analiza mediante un espectrómetro de masas cuadrupolo. El carbono producido en forma de nanotubo crece sobre el catalizador a medida que avanza la reacción de descomposición del metano.

20

La Figura 3A muestra las concentraciones de H_2 y CH_4 como eje de ordenadas izquierdo (CH_4) y eje de ordenadas opuesto (H_2) en una prueba realizada a 2 bar (absoluta), una temperatura de 500°C, y un flujo de metano puro de 5 $cm^3 min^{-1}$ PTN.

25

Al principio, la prueba se realiza introduciendo argón en el reactor, siendo dicho argón reemplazado total o parcialmente por metano a medida que la temperatura alcanza el valor programado.

La Figura 3B muestra la proporción de conversión, α , del metano en hidrógeno calculada según la expresión:

$$\alpha = \left(\frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \right) \times 100$$

30

donde C es la concentración de metano, e *in* y *out* se refieren al metano que entra y sale del reactor, respectivamente.

35

Se ha demostrado de forma experimental que la temperatura óptima de la reacción está comprendida entre 500 y 550°C. El carbono se produce cuantitativamente en la forma alotrópica de nanotubo, y tiene la estructura de una pared multi-pared.

40

La Figura 4 muestra una imagen de MEB de los nanotubos producidos, mientras que la Figura 5 muestra la sección transversal-longitudinal de algunos nanotubos obtenida mediante microscopía MET. La estructura multi-pared se define detalladamente en la Figura 6.

PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

45

Tal y como se ha mencionado anteriormente, en varias ocasiones, el catalizador comprende polvos de compuesto intermetálico de fórmula $NdNi_5$. Se ha preparado del siguiente modo: en un mortero de ágata, se mezclaron polvos de Ni (Aldrich, ~100 mesh, pureza del 99,99%) y polvos de Nd (Aldrich, ~40 mesh, pureza del 99%) añadiendo además algunos mililitros de disolvente inerte (p. ej., éter etílico); la mezcla resultante se comprimió en un molde y se derritió repetidamente con la pistola de electrones en condiciones de vacío casi absoluto (5×10^{-5} mbar). Tras cada proceso de derretido, se dio la vuelta al molde. El contenedor de la mezcla derretida estaba formado por material inerte refractario (concretamente, un compuesto de BN/TiB_2). Inicialmente, el lingote resultante se molió en trozos grandes en un mortero de acero y una porción de los polvos se sometió a un análisis de difracción por rayos X (Figura 8) para comprobar si la reacción había finalizado. Una vez comprobada la ausencia de medios reactivos iniciales en el producto, los polvos se redujeron a un polvo negro y fino, mediante un molido durante toda la noche con un molino planetario de bolas de acero. El polvo negro obtenido se sometió a análisis adicionales con un difractómetro, que revelaron un considerable ensanchamiento de los picos de difracción, debido a una disminución en el tamaño de los granos (Figura 8). Entonces, dicho polvo negro se sometió a análisis BET mediante adsorción de nitrógeno, que mostró un área superficial de $0,683 \pm 0,007$ m^2/g , y análisis MEB que mostró partículas con un tamaño comprendido entre aproximadamente 1 y 7 μm .

55

60

La presente invención se ha descrito según una forma de realización preferida de la misma, sin embargo, resulta evidente que cualquier experto en la materia puede realizar algunas modificaciones y variaciones sin alejarse del alcance definido en las reivindicaciones adjuntas.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante se proporciona únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente Europea. Aunque las referencias se han recopilado cuidadosamente, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad en este sentido.*

Documentos de patentes citados en la descripción

10 · US 2004005269 A

Bibliografía no relacionada con las patentes citada en la descripción

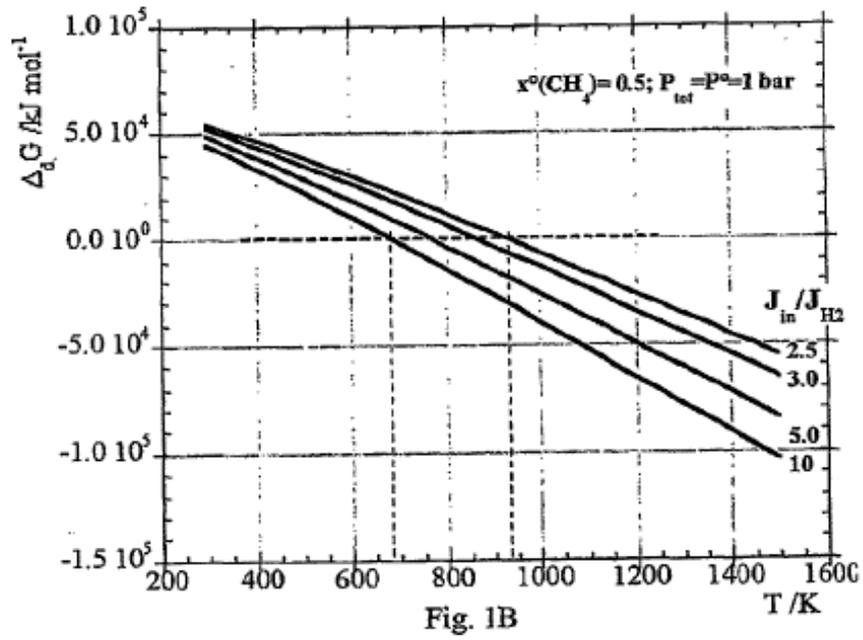
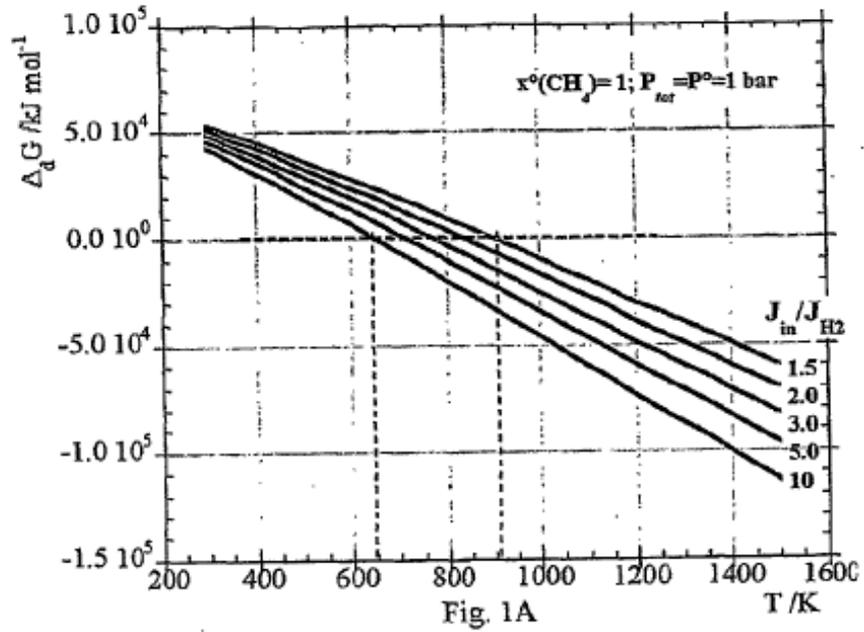
15 · **Moon, Young-Hwan; Ihm, Son-Ki.** Characteristics of intermetallic NdNi₅ as an unsupported catalyst in thiophene hydrodesulphurisation. *Catalysis Letters*, 1996, vol. 42 (1,2), 73-80

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de descomposición térmica del metano **caracterizado porque** se utiliza un catalizador que comprende un compuesto intermetálico de fórmula NdNi₅.
- 5 2. El proceso de descomposición térmica del metano según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la descomposición tiene lugar según la reacción heterogénea

$$\text{CH}_4(\text{g}) = \text{C}(\text{nano}) + 2\text{H}_2(\text{g})$$
3. El proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catalizador se utiliza en forma pulverulenta con una granulometría comprendida entre 1 y 50 µm.
- 10 4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador se utiliza en forma pulverulenta con una granulometría comprendida entre 1 y 7 µm.
5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la temperatura de la reacción está comprendida entre 500 y 550°C.
- 15 6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el carbono se produce en la forma alotrópica integral de un nanotubo de carbono multi-pared.
7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el gas metano se transfiere al catalizador a una temperatura suficiente para ofrecer una conversión a nanotubos de carbono multi-pared e hidrógeno molecular puro, que es constante en el tiempo.
- 20 8. El uso del compuesto intermetálico de fórmula NdNi₅ como catalizador para la reacción de descomposición térmica del metano.
9. El uso del compuesto intermetálico de fórmula NdNi₅ como catalizador según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la descomposición térmica del metano se realiza según la reacción heterogénea:

$$\text{CH}_4(\text{g}) = \text{C}(\text{nano}) + 2\text{H}_2(\text{g})$$
 donde el carbono obtenido se produce en la forma alotrópica integral de nanotubo multi-pared.
- 25 10. El uso del compuesto intermetálico de fórmula NdNi₅ según las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** dicho catalizador puede utilizarse en forma pulverulenta con una granulometría comprendida entre 1 y 50 µm.
11. El uso del compuesto intermetálico de fórmula NdNi₅ según las reivindicaciones 8 o 9 o 11, **caracterizado porque** dicho catalizador puede utilizarse en forma de polvos con una granulometría comprendida entre 1 y 7 µm.



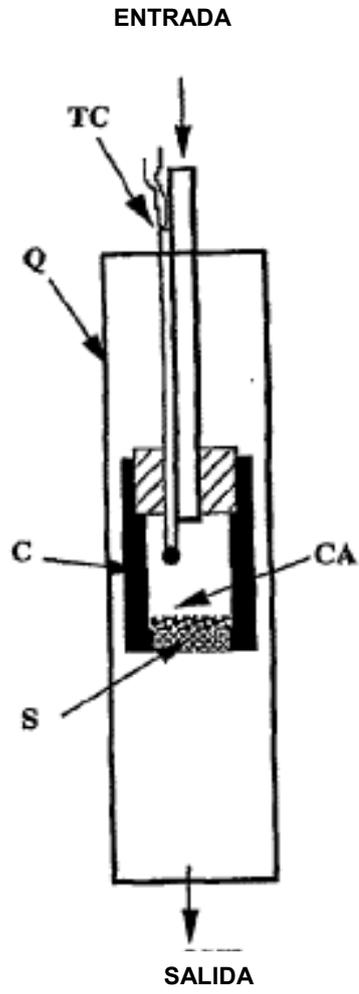


Fig 2

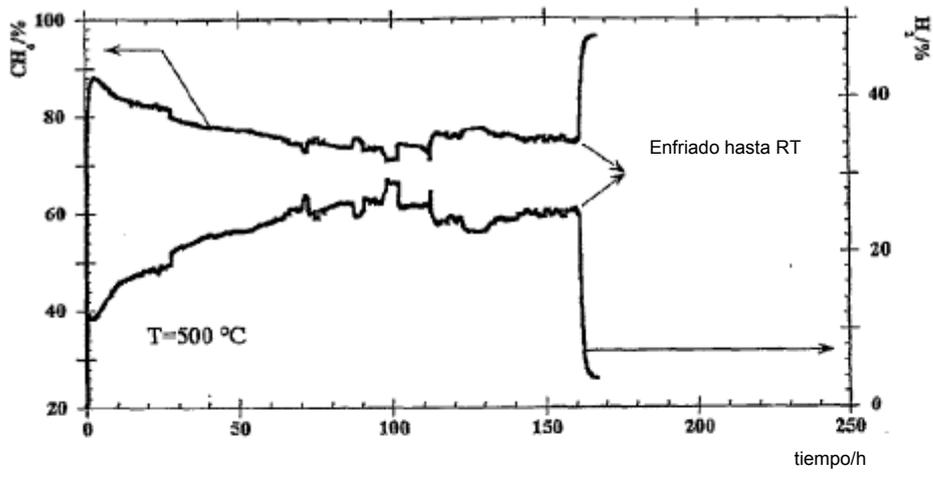


Fig. 3A

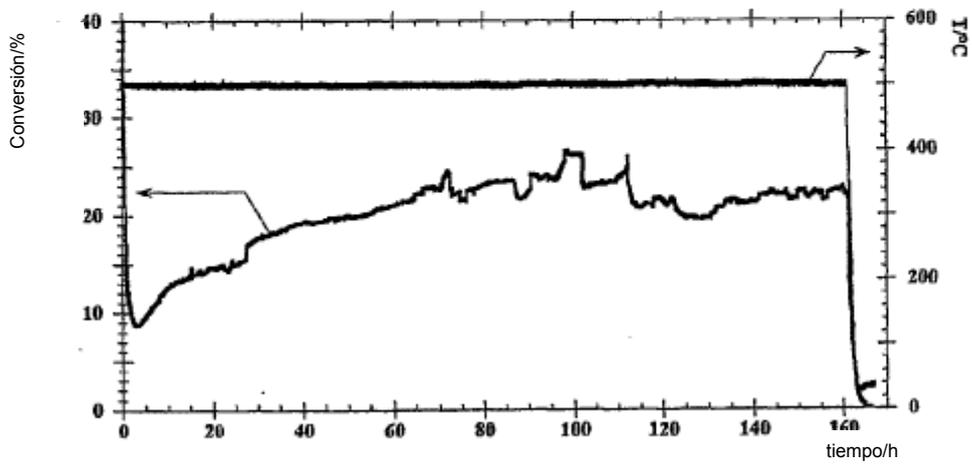
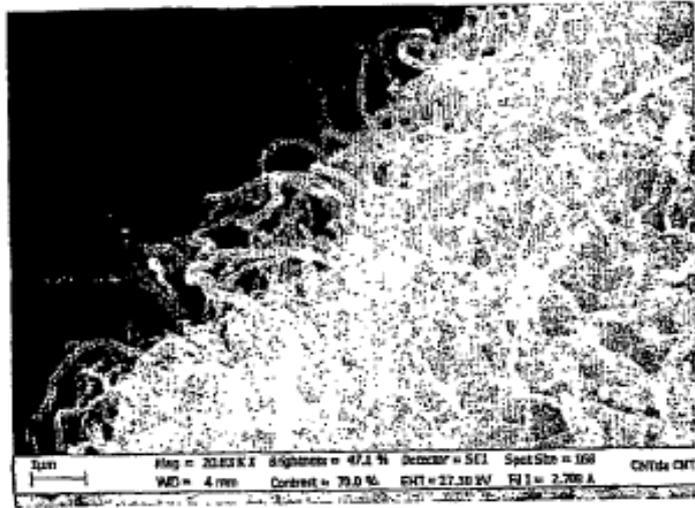


Fig. 3B



[ilegible] Brightness = Brillo Detector = Detector Spot Size = Tamaño de los puntos [ilegible]
Contrast = Contraste [ilegible]

Fig 4

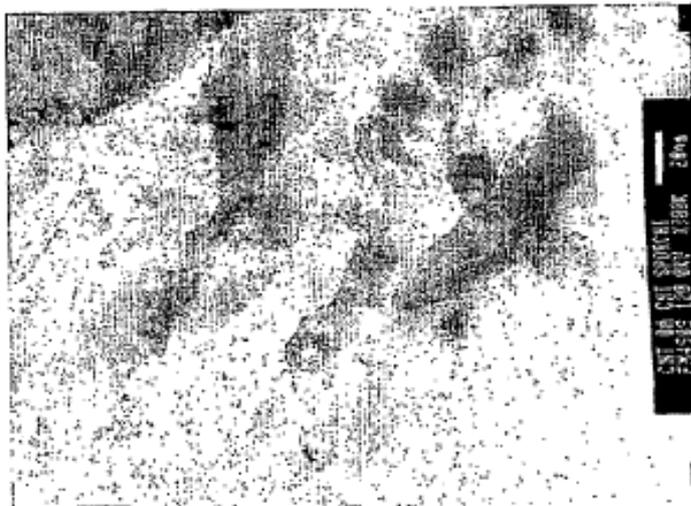


Fig 5

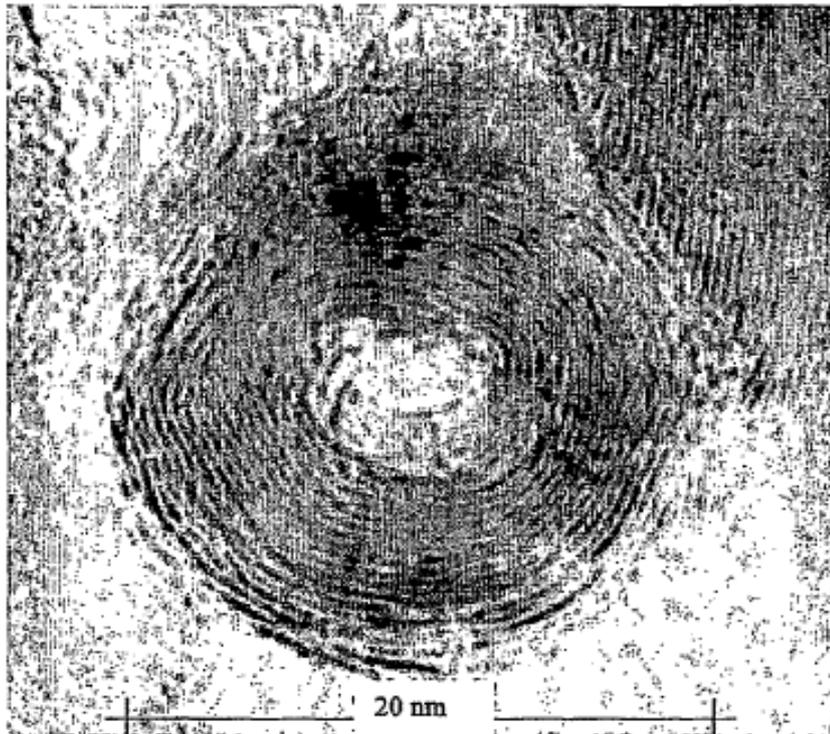


Fig 6

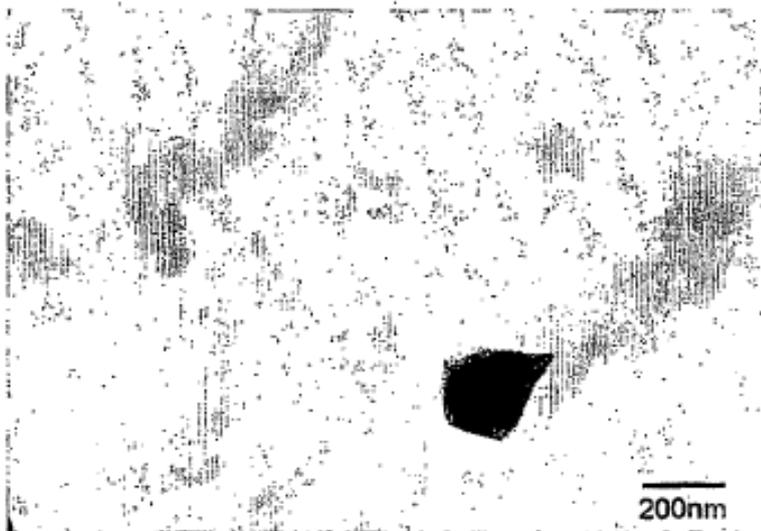


Fig 7

Patrón de difracción de rayos X del catalizador cuando $\lambda(\text{Cu K}\alpha_1) = 0,154056 \text{ nm}$

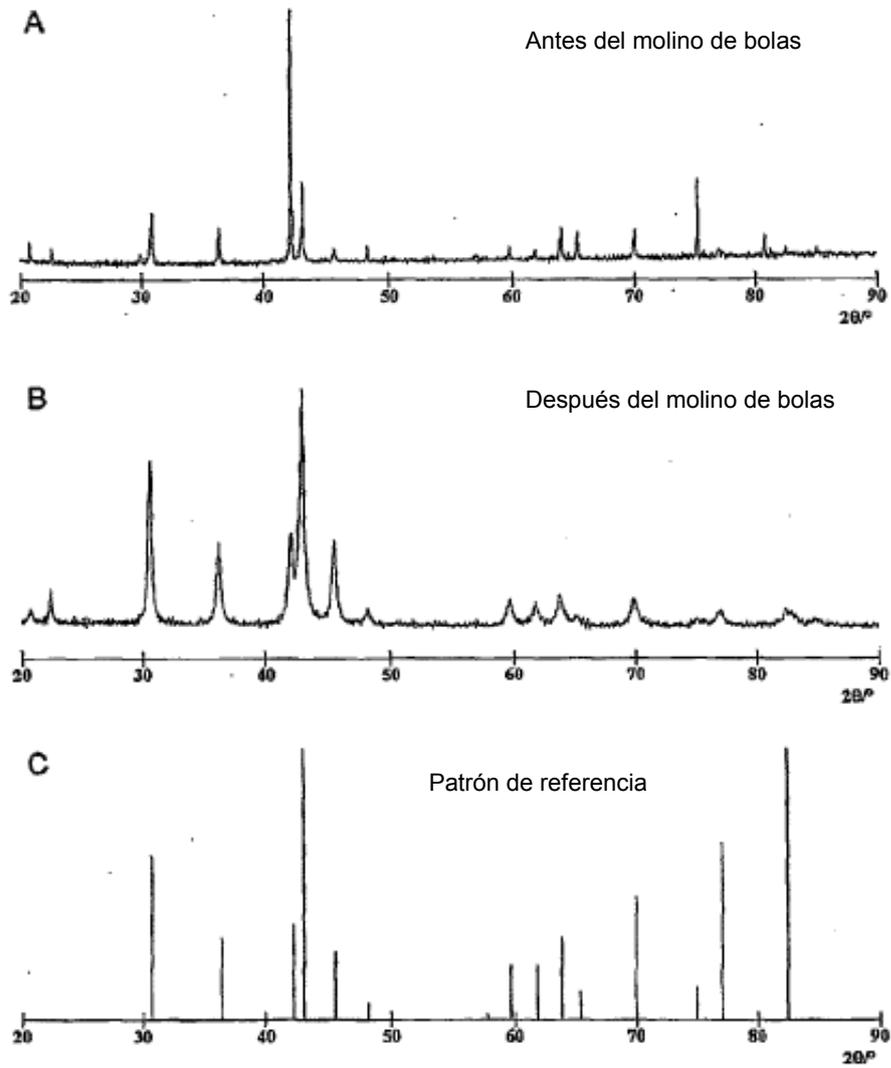


Fig. 8