

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 841**

51 Int. Cl.:

C23C 16/442 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09740169 .9**

96 Fecha de presentación: **10.09.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2350341**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.08.2011**

54

Título: **Dispositivo para la síntesis de nanopartículas mediante deposición química en fase de vapor en lecho fluidizado**

30

Prioridad:

09.10.2008 FR 0805584

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

28.12.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

28.12.2012

73

Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72

Inventor/es:

**FILHOL, LIONEL;
THOLLON, STÉPHANIE y
DONNET, SÉBASTIEN**

74

Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 393 841 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).

DESCRIPCIÓN

Dispositivo para la síntesis de nanopartículas mediante deposición química en fase de vapor en lecho fluidizado

5

La presente invención se refiere a un dispositivo para llevar a cabo la deposición química en fase de vapor de especies químicas sobre un soporte.

La invención se refiere más en concreto a un dispositivo para llevar a cabo la deposición química en fase de vapor de estas especies químicas en un lecho fluidizado.

10

La invención se refiere en particular a la deposición de especies químicas sobre superficies esféricas o similares, tales como, a modo de ejemplo no limitante, polvos cuyo tamaño de grano es nanoscópico (1 a 100 nm) o microscópico, bolas microporosas o tamices moleculares, fideos o gránulos.

15

Este tipo de depósito tiene aplicación práctica en la producción de sistemas catalíticos, por ejemplo, para aplicaciones de automoción (tratamiento de los óxidos de nitrógeno en los gases de escape), en el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles (COV) que se producen en muchos procesos industriales.

Se sabe que la deposición química en fase de vapor (conocida por el acrónimo CVD, "Chemical Vapor Deposition" en inglés) permite la deposición de especies químicas metálicas (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Pd, Pt, etc.) en forma de nanopartículas sobre un soporte.

20

Para ello, la CVD utiliza precursores organometálicos (tales como sales metálicas) de estas especies químicas, que reaccionan con la superficie del sustrato para formar el depósito de las especies químicas en cuestión.

25

La técnica de CVD también permite la deposición de sistemas catalíticos completos sobre un soporte, lo que permite la deposición de especies químicas tales como óxidos (Al_2O_3 , CeO_2 , YSZ, V_2O_5 , BaO, TiO_2 , etc.) en forma de películas continuas o discontinuas sobre el soporte, seguido de una etapa de deposición de especies metálicas, como se ha indicado anteriormente.

30

La deposición de estas especies químicas sobre superficies esféricas o similares que forman el soporte plantea no obstante ciertas dificultades.

Además, se han propuesto técnicas para mejorar el procedimiento de CVD para la deposición de especies químicas sobre superficies denominadas esféricas o similares.

35

Para este fin, ya se ha propuesto una técnica de CVD de lecho fluidizado.

Así, el documento US4098224 describe un dispositivo para la deposición en fase de vapor de especies químicas sobre granos de soporte con forma esférica o similar dispuestos en un lecho fluidizado y que comprende: una primera cámara de lecho fluidizado en la que se aloja un elemento de fluidización, con forma de embudo, para recibir a los granos de soporte de formas esféricas o similares y una segunda cámara (definida por sus paredes), en conexión fluida con la primera cámara, destinada tanto a proporcionar los precursores en fase de vapor de las especies químicas que se depositan sobre los granos de soporte como a transportar un gas de fluidización hacia la primera cámara, y por último, una flauta (sonda y boquilla), dispuesta en la entrada del elemento de fluidización (placa base) para controlar la distribución de los precursores en la fase de vapor y del gas fluidificante en el elemento de fluidización.

40

Por ejemplo se puede citar el documento FR 2 825 296 (D1) que describe un dispositivo que utiliza una técnica de CVD en lecho fluidizado. El dispositivo descrito en D1 comprende un sublimador en cuyo interior está dispuesto un precursor organometálico sólido, el sublimador que está conectado a un depósito de gas portador de tal manera que el gas portador es capaz de pasar a través del precursor organometálico para su sublimación (fase de vapor). El dispositivo también comprende una columna en la que se disponen granos de soporte de formas esféricas o similares, dicha columna que está dispuesta por encima del sublimador y en conexión fluida y estanca con él, de modo que los vapores del precursor organometálico se pueden dirigir hacia la columna. El dispositivo también comprende medios para inyectar un gas de activación del precursor organometálico inyectados en el sublimador para asegurar la deposición efectiva por CVD sobre los granos de soporte.

45

50

55

Sin embargo, esta técnica presenta una serie de inconvenientes.

Existe el riesgo de obstrucción por los granos de soporte de la entrada de la zona del lecho fluidizado.

- 5 También hay un riesgo de coalescencia de las partículas depositadas de las especies químicas en cuestión. En efecto, el hecho de que la inyección de los precursores en la zona del lecho fluidizado no asegure una mezcla homogénea y sistemática de los precursores en esta zona da lugar a una mala homogeneidad del depósito sobre los granos de soporte.
- 10 Además, la velocidad de crecimiento del depósito es difícil de controlar con estos dispositivos. La operación de sublimación de los precursores sólidos es difícil de controlar. En efecto, en la medida en que la superficie de los precursores sólidos en contacto con la corriente de gas que los atraviesa evoluciona con el tiempo (la forma de la pila que constituye los precursores sólidos evoluciona. También es posible encontrar impurezas o trazas de humedad en el gas que modifican la superficie sublimable), se subliman cantidades de precursores mal controladas
- 15 en cada momento.

Además, la superficie de sublimación de estos precursores sólidos presente en el sublimador disminuye con el tiempo, conforme se va consumiendo. Como resultado, la velocidad de deposición de las especies químicas disminuye con el tiempo, y la duración total del depósito es en última instancia, relativamente prolongada, por lo

20 general de al menos 30 minutos.

Un objetivo de la invención es mejorar la homogeneidad de la deposición de estas especies químicas en los granos de soporte cuya superficie es esférica o similar.

- 25 Un objetivo de la invención también es limitar, o incluso evitar, el riesgo de obstrucción de los granos de soporte a la entrada de la zona del lecho fluidizado.

Un objetivo de la invención es aumentar y mejorar el control de la tasa de deposición de las especies químicas sobre los granos de soporte.

- 30 Para conseguir al menos uno de estos objetivos, la invención proporciona un dispositivo para la deposición en fase de vapor de especies químicas sobre granos de soporte de formas esféricas o similares dispuestos en un lecho fluidizado, que comprende una primera cámara de lecho fluidizado diseñada para recibir los granos de soporte de formas esféricas o similares, una segunda cámara, en conexión fluida con la primera cámara, destinada tanto a
- 35 proporcionar los precursores en fase de vapor de especies químicas que se depositan sobre los granos de soporte como a transportar un gas de fluidización en dirección a la primera cámara, caracterizado porque comprende un elemento de fluidización en forma de embudo, dispuesto en la primera cámara, para la recepción de los granos de soporte, y una flauta dispuesta en la entrada del elemento de fluidización, para controlar la distribución de los precursores en fase de vapor y del gas fluidificante en el elemento de fluidización.

- 40 Se pueden proporcionar otras características técnicas de la invención, solas o en combinación:

- la flauta de distribución comprende un conducto interno de sección variable para el paso de los vapores de los precursores;
- 45 - la relación entre el diámetro (D_e) de la sección de entrada de los vapores de los precursores del conducto de paso y el diámetro (D_s) de la sección de salida de dicho conducto es de al menos 2, preferentemente entre 5 y 15;
- la flauta de distribución comprende una o más ranuras o canales externos;
- 50 - la ranura o cada ranura incluye una primera parte orientada a lo largo del eje longitudinal de la flauta y una segunda parte que se enrolla helicoidalmente alrededor de este eje para generar un vórtice de gas de fluidización dentro de la primera cámara;
- 55 - la parte helicoidal de la ranura o de cada ranura externa comprende una inclinación vertical inferior a 30° , preferentemente de 20° ;
- la ranura o cada ranura externa tiene una anchura comprendida entre 0,3 y 1,2 mm y una profundidad de entre 0,3 y 1,2 mm;

- uno de los extremos de la flauta de distribución tiene un rebaje cuya forma permite la colocación de un medio de obturación, por ejemplo una bola;

5 - se proporcionan medios para ajustar el posicionamiento de la salida de la flauta de distribución con respecto a la entrada del elemento de fluidización;

- se proporcionan medios de calentamiento y/o medios de refrigeración dispuestos en la base del elemento de fluidización, para evitar la obstrucción de los granos de soporte de la entrada del elemento de fluidización;

10

- se proporciona un segundo conducto que atraviesa la segunda cámara y que está estanco con respecto a la segunda cámara en cuyo extremo está dispuesta la flauta de distribución, es decir, el segundo conducto está destinado al transporte de los precursores en fase de vapor hacia la flauta de distribución;

15 - el segundo conducto presenta, en su parte inferior, una pre-cámara de expansión de gas, por ejemplo en forma de cono doble, cuya longitud no excede los 500 mm;

- se proporciona un inyector para inyectar los precursores en forma líquida en el segundo conducto;

20 - se proporcionan medios para la alimentación del segundo conducto con una corriente de gas;

- se proporcionan medios para la alimentación de la segunda cámara de corriente de gases fluidizantes que comprenden uno o más depósito(s) de gas inerte conectado(s) a la segunda cámara.

25 Otras características, objetos y ventajas de la invención se expondrán en la siguiente descripción detallada en referencia a las figuras que representan, respectivamente:

- La Figura 1 muestra un diagrama de una vista general del dispositivo de acuerdo con la invención, que se muestra con sus medios de alimentación de gas y de precursores;

30

- La Figura 2 muestra una vista ampliada del dispositivo de acuerdo con la invención, sobre las cámaras del dispositivo, es decir, el evaporador y el reactor;

35 - La Figura 3 muestra una vista de un elemento de fluidización utilizado en el reactor del dispositivo de acuerdo con la invención;

- Las Figuras 4a a 4c muestran diversas vistas, respectivamente, una vista exterior, una vista en sección y una vista superior de una flauta de distribución de los gases reactivos, es decir, los precursores sometidos a fase de vapor;

40 - La Figura 5 muestra los resultados comparativos de un catalizador de TiO_2 solo, con paladio, o con platino, sobre la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en función de la presión de hidrógeno, obtenido con el dispositivo de acuerdo con la invención;

45 - La Figura 6 muestra los resultados comparativos de un catalizador de MnO_2 solo, con paladio, o con platino, sobre la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en función de la presión de hidrógeno, obtenido con el dispositivo de acuerdo con la invención;

50 - La Figura 7 muestra una vista ampliada de la Figura 2, a nivel de la interfaz entre un elemento de fluidización del dispositivo para recibir granos de soporte de formas esféricas o similares y una flauta de distribución de un dispositivo diseñado para proporcionar precursores en fase de vapor de especies químicas que se depositan sobre los granos de soporte y a transportar un gas de fluidización en dirección a la primera cámara, a saber, el reactor.

La siguiente descripción detallada se hace indistintamente en referencia a las diversas figuras.

55 El dispositivo incluye una primera cámara (1) de lecho fluidizado en la que se disponen los granos de soporte (2) de formas esféricas o similares, y una segunda cámara (3), en conexión fluida con la primera cámara (1).

La primera cámara (1) es un reactor en el que tiene lugar el proceso de deposición propiamente dicho. El exterior de esta primera cámara (1) está formado de un conducto de cuarzo o un conducto de metal. Su diámetro es de por

ejemplo 100 mm, y su altura está comprendida entre 600 mm y 1.000 mm. Estas dimensiones no tienen nada de específico y se seleccionan simplemente en función de la cantidad de granos de soporte y de material destinado a ser insertado en él.

- 5 La segunda cámara (3) está destinada a proporcionar, en fase de vapor (gases reactivos), precursores de especies químicas que se pretende depositar sobre los granos de soporte.

Para este fin, se proporciona un conducto (4), perfectamente estanco en relación con la segunda cámara (3), en cuyo fondo se introducen los precursores de las especies químicas a depositar sobre los granos de soporte, así como los gases portadores que formarán los gases reactivos después de la evaporación del líquido precursor. Más específicamente, el conducto (4) tiene una pre-cámara de expansión (41) en la que los precursores se inyectan en forma líquida (inyector 13) con gases portadores (aberturas 14). El conducto (4) puede ser por ejemplo un conducto cuyo diámetro sea pequeño, es decir, entre 8 mm y 12 mm, por ejemplo de 10 mm, recto y corto, es decir, de una longitud inferior a 500 mm, por ejemplo de 450 mm. Esta pre-cámara (41) tiene por ejemplo la forma de un cono doble dispuesto en la parte inferior del conducto (4), y por lo tanto en la parte inferior de la segunda cámara (3).

El hecho de introducir los precursores en dicho conducto, es decir, incluyendo una pre-cámara (41) asociada con una longitud corta, es original. Las soluciones empleadas habitualmente consideran indispensables una vía de evaporación indirecta y una longitud de evaporación de al menos 650 mm.

El dispositivo también incluye un medio de calentamiento (5), que se extiende por ejemplo a lo largo de una pared exterior de la segunda cámara (3), para asegurar que los precursores se lleven a fase de vapor. Este medio de calentamiento puede proporcionar por ejemplo temperaturas de entre 120 °C y 280 °C, cuya regulación se puede conseguir mediante la introducción de termopares.

Los precursores, por ejemplo precursores organometálicos, se inyectan en forma líquida. La inyección de líquido permite controlar la cantidad de precursores inyectados en el dispositivo, y en consecuencia, la velocidad de crecimiento del depósito de las especies químicas sobre los granos de soporte, y el espesor de las capas de depósito.

La segunda cámara (3) también tiene como misión transportar un gas fluidificante hacia la primera cámara (1). Así proporciona una o varias entradas (31) para uno o varios gases fluidificantes.

Como resultado, el dispositivo también incluye medios para alimentar la segunda cámara (3) de corriente de gases fluidificantes, cuyos medios comprenden uno o varios depósito(s) de gas (7) conectado(s) a la segunda cámara (3). Por gas, en el presente documento se entiende que son gases inertes (argón, nitrógeno, helio) o una mezcla de gases inertes y reactivos que puede llegar hasta un 80 % de los gases reactivos (oxígeno, hidrógeno). Estos medios (7) también permiten alimentar de gases portadores el conducto (4) en el que se evaporan los precursores.

El dispositivo también comprende un elemento de fluidización (8) dispuesto en la primera cámara (1) para recibir los granos de soporte (2).

Este elemento de fluidización (8) que de manera ventajosa tiene forma de cono o más generalmente una forma adaptada al cumplimiento de una función de embudo destinado a recoger los granos de soporte a tratar junto o en las proximidades de la parte procedente de una flauta de distribución (9) detallada a continuación.

En aras de la simplicidad, la siguiente descripción se basa en la constatación de las ventajas de dicho cono de fluidización (8) para el elemento en cuestión, pero ello no limita el alcance de la invención que se extiende a cualquier elemento susceptible de desempeñar la misma función, es decir, a cualquier elemento de fluidización en forma de embudo.

Este cono de fluidización (8) tiene, en su parte inferior, una forma de cono o de embudo que facilita la entrada de gases fluidificantes. Estos gases fluidificantes pasan a continuación a la segunda cámara (3) hacia el cono de fluidización (8) a través de un espacio periférico dispuesto entre el cono (8) en cuestión y una flauta de distribución (9) detallados en la siguiente descripción.

El cono de fluidización (8) puede estar hecho de un material conductor, tal como Inconel, acero inoxidable o cobre. De acuerdo con el ejemplo no limitante mostrado en la Figura 3, H es la altura total $H = 175$ mm, la anchura $l = 65$ mm, y la sección de paso s (diámetro) en la que se debe insertar la flauta de distribución (9) es del orden de $s = 5$

mm.

El cono de fluidización (8) incluye canales (81) en su contorno exterior, que permiten alojar termopares.

- 5 El dispositivo incluye medios de calentamiento (10), que utilizan la información proporcionada por los termopares dispuestos en los canales (81) para ajustar la temperatura en la primera cámara (1). Los medios de calentamiento (10) pueden estar formados por un horno resistivo montado sobre raíles, para así poder envolver la primera cámara (1) o para desprenderse de ella, y que permite que con el horno se ajuste el gradiente térmico entre la primera cámara (2) y la segunda cámara (3). También se puede considerar el uso de un horno de inducción. Estos medios de calentamiento (10) pueden producir una temperatura regulable entre por ejemplo 320 y 700 °C.

El cono de fluidización (8) también puede comprender, en su extremo superior, una válvula (82) cuya función es limitar o incluso evitar que los granos de soporte de pequeño tamaño, normalmente polvos cuyos granos son de tamaño micrométrico, se escapen del volumen definido por el cono de fluidización (8).

- 15 El dispositivo comprende una flauta (9), dispuesta en la entrada del cono de fluidización (8), en particular para controlar la distribución de los precursores en fase de vapor dentro del cono de fluidización (8).

- 20 La flauta de distribución (9) comprende un conducto interno (91) para el paso de los vapores de los precursores cuya sección es variable. Específicamente, la relación entre el diámetro de la sección de entrada D_e de los vapores de los precursores del conducto de paso (91) y el diámetro de la sección de salida D_s de este conducto (91) es de al menos 2, preferentemente entre 5 y 15. Por ejemplo, se puede proporcionar una sección de entrada cuyo diámetro D_e es de aproximadamente 10 mm, siendo el diámetro de la sección de salida $D_s = 1$ mm. La reducción de la sección de paso (forma cónica del conducto (91)) de la corriente de gas permite acelerar la velocidad del gas que contiene los precursores, evitando con ello cualquier condensación y/o deposición en la flauta de distribución (8).

De manera ventajosa, la variación de la sección del conducto interno (91) es continua a lo largo de la flauta (9) a fin de formar un cono. Opcionalmente, el conducto interno (91) puede tener una parte cónica seguida por una parte de sección constante, igual a la sección más pequeña del cono, como se muestra en la Figura 4b.

- 30 La flauta de distribución (9) también está dispuesta, con respecto al cono de fluidización (8), de modo que los gases de fluidización pasen entre la parte exterior de la flauta (9) y del cono de fluidización (8).

- 35 Teniendo en cuenta esta corriente, la flauta de distribución (9) incluye una o varias ranuras externas (92). Estas ranuras externas (92) pueden estar orientadas a lo largo del eje longitudinal de la flauta (9) o presentar una primera parte orientada a lo largo del eje longitudinal de la flauta y una segunda parte que se enrolla helicoidalmente alrededor de este eje.

- 40 En este segundo caso, el enrollamiento helicoidal permite generar un vórtice de gas fluidizante dentro de la primera cámara (1). La inclinación vertical de la ranura o de cada ranura externa (92) es inferior a 30 °, y en general está comprendido entre 0 ° y 20 °. Se selecciona de acuerdo con la naturaleza de los granos de soporte (2) que se deben fluidizar con el fin de garantizar una mezcla eficaz y homogénea de los granos de soporte (2) en el lecho fluidizado. Se entiende, por ejemplo, que cuanto mayores sean los granos de soporte, más preferible será generar un vórtice importante.

- 45 La flauta de distribución (9) puede incluir hasta 12 ranuras externas, de una anchura comprendida entre 0,3 y 1,2 mm y de una profundidad de entre 0,3 y 1,2 mm. En particular, el número de ranuras externas (92) se determina en función del tamaño de los granos de soporte a tratar. Cuanto mayores sean los granos de soporte, más preferible será aplicar una flauta de distribución con pocas ranuras externas (inversamente proporcional) que tenga grandes dimensiones (la profundidad y la anchura es del orden de mm). En contraste, cuanto más pequeños sean los granos de soporte, más preferible será aplicar una flauta de distribución (9) que tenga muchas ranuras externas, con pequeñas dimensiones (la profundidad y la anchura es entonces del orden de 0,3 mm). Por supuesto, las dimensiones se pueden modificar en función de las necesidades de la persona experta.

- 55 La flauta de distribución (9) también comprende un rebaje (93) cuya forma permite la colocación de un medio de obturación, por ejemplo una bola de un diámetro comprendido entre 3 mm y 7 mm, capaz de sellar el orificio de salida (diámetro D_s) del conducto de paso (91). Así, cuando no hay paso de flujo de gas en el conducto (91), el orificio de salida del conducto (91) está cerrado, lo que impide que los granos de soporte (2) pasen a través de la flauta de distribución (9).

De manera ventajosa, la flauta (9) encaja en la base del cono de fluidización (8) con el fin de dejar una separación comprendida entre 0,2 mm y 0,6 mm, para el paso de los gases fluidificantes.

5 La flauta de distribución (9) puede estar fabricada, por ejemplo, de un material tal como Inconel.

En la interfaz entre las dos cámaras (1) y (3), se proporciona una brida (15). Esta brida (15) está equipada con un aislante térmico, preferentemente constituido por cinco anillos de acero inoxidable, de poco espesor, por ejemplo 1 mm, estando separado cada uno de ellos por una arandela de acero inoxidable. Este aislante sirve en primer lugar
10 para reflejar la radiación térmica asociada a la temperatura presente en las cámaras (1), (3) hacia el cono de fluidización (8), y por otra parte sirve para proteger la base de la flauta de distribución (9) frente a un gradiente térmico demasiado fuerte que puede estar presente en esta interfase entre las dos cámaras (1), (3).

Se puede ajustar el posicionamiento preciso de la flauta de distribución (9) con respecto al cono de fluidización (8).
15 Para este fin, el dispositivo proporciona medios (no mostrados) para ajustar el posicionamiento de la salida de la flauta de distribución (9) con respecto a la entrada del cono de fluidización (8) (esta es la distancia d en la Figura 2). Estos medios permiten ajustar la sección de paso permitida al gas que fluye a los granos de soporte, sección situada entre el cono (8) y la flauta de distribución (9).

20 La flauta de distribución (9), debido a su posicionamiento, también permite controlar la distribución de los gases fluidificantes dentro del cono de fluidización (8).

Se entiende que cuanto mayores sean los granos de soporte (2), más preferible será por tanto dejar un paso entre el cono de fluidización (8) y la flauta de distribución para que fluyan.

25 Estos medios de ajuste proporcionan así un medio de ajuste alternativo o adicional para la selección de una flauta (9) que tiene ranuras externas en las que el número y/o el paso helicoidal se seleccionan adecuadamente.

El dispositivo también puede incluir, en la base del cono de fluidización (8), medios de calentamiento (16), tales
30 como cartuchos de calentamiento, y/o medios de enfriamiento (16) para controlar el gradiente térmico en la zona de depósito. Esto permite limitar o incluso evitar la obstrucción de la entrada del cono de fluidización por los granos de soporte.

Aunque el recinto formado por la primera cámara (1) esté cerrado (ventana de cuarzo (17), por ejemplo en la parte
35 superior de la primera cámara (1)), el dispositivo comprende un filtro de partículas denominado "de eficiencia muy alta" que permite atrapar polvos potencialmente presentes en la salida de la primera cámara (1). El filtro (11) presenta a continuación una bomba (12) que asegura la puesta en movimiento de diferentes corrientes de gases dentro del dispositivo. El hecho de disponer del filtro (11) aguas arriba (teniendo en cuenta el sentido de la corriente de gas) de la bomba (12) sirve para protegerlo. La bomba (12) puede realizar un bombeo "seco", pero también
40 puede ser apropiada una bomba de paletas, con la excepción de los casos en los que haya metano o hidrógeno (H_2).

Ahora detallaremos algunos ejemplos de posibles depósitos con el dispositivo de acuerdo con la invención.

45 La consecución de un catalizador eficiente tiene lugar en dos etapas:

- Etapa 1: etapa de depósito de un "revestimiento de sellado" (precapa catalítica compuesta de uno o más óxidos);

- Etapa 2: etapa de dispersión de metales, muy a menudo metales nobles en forma de nanopartículas (diámetro
50 generalmente inferior a 20 nm) en el "revestimiento de sellado" presentado anteriormente.

Ejemplo 1

Un primer ejemplo de implementación de la invención consiste en realizar un depósito (Etapa 2) de partículas de
55 platino (metal noble) sobre bolas de alúmina que forman granos de soporte para aplicaciones de tratamiento de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV).

Estas bolas con un diámetro de 2 mm aproximadamente y cuyo peso está comprendido entre 1,5 g y 12 g se colocan directamente en el cono de fluidización (8) de la primera cámara (1), se pone en agitación (lecho fluidizado)

en corriente de argón y se calienta con el horno (10).

La presión de trabajo en el reactor está comprendida entre 5 y 40 Torr, el caudal total de gas es de 80 a 250 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) con un contenido en argón comprendido entre el 20 % y el 40 %, el precursor líquido utilizado es de Pt(acetilacetona) diluida en tolueno a una concentración de 0,03 mol/l. El precursor se inyecta a una frecuencia de 2 Hz durante un tiempo de apertura de 3 ms.

Para tiempos de deposición inferiores a 30 segundos, se obtienen depósitos de nanopartículas dispersas, y para tiempos superiores se obtienen capas discontinuas o continuas si se incrementa aún más el tiempo de deposición.

El tamaño de partícula está comprendido entre 50 y 200 nm en función de las condiciones de funcionamiento tales como la temperatura del reactor (primera cámara (1)), el tiempo de deposición, etc.

Ejemplo 2

Este segundo ejemplo de implementación de la invención se refiere a la producción de materiales para el almacenamiento de hidrógeno. Consiste en el depósito (etapa 2) de metales en forma de nanopartículas sobre polvos macroporosos de TiO₂ o MnO₂. El tamaño de los granos de soporte que forman el polvo de TiO₂ es inferior a 25 nm, y el de los granos de soporte que forman el polvo de MnO₂ es inferior a 10 µm.

Estos polvos, con un peso total de entre 0,5 y 5 g se colocan directamente en el cono de fluidización (8), se ponen en agitación (lecho fluidizado) con una corriente de argón, y se calientan en el horno (10).

La presión de trabajo en el reactor está comprendida entre 40 Torr y 750 Torr, el caudal total de gas es de 100 a 200 sccm con un contenido en argón comprendido entre el 40 % y el 80 %, siendo los precursores utilizados Pt(acetilacetona) o Pd(acetilacetona) diluida en tolueno a una concentración de 0,03 mol/l. El caudal de precursores se inyecta a una frecuencia de 2 Hz con un tiempo de apertura de 3 ms, con el fin de suministrar un caudal de precursores de 1,9 ml/min.

La temperatura del evaporador (conducto estanco (4) dispuesto en la segunda cámara (3)) se fijó en 160 °C, y la temperatura de deposición (horno (10)) se estableció en 320 °C.

Con estas condiciones de funcionamiento, la tasa de carga en metal Pt (platino) sobre los granos de soporte en TiO₂ es del 5 % en peso, la tasa de carga en Pt sobre los granos de soporte en MnO₂ es del 6,4 % en peso, la tasa de carga en Pd (paladio) sobre los granos de soporte en TiO₂ es del 3,9 % en peso, y la tasa de carga en Pd sobre los granos de soporte en MnO₂ es del 5 % en peso.

Mediciones de superficie específicas llevadas a cabo en nitrógeno líquido indican que las muestras tratadas de esta forma son mesoporosas (cuando los polvos de partida son macroporosos) con un diámetro medio de poro de 8,5 nm para una superficie de 135,46 m²/g para los granos de soporte en TiO₂ y de 26,14 m²/g para los granos de soporte en MnO₂.

Se llevaron a cabo mediciones de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en nitrógeno líquido y se obtuvieron por diferencia de volumen en un equipo de tipo Sievert. Por lo tanto, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno entre TiO₂ solo y TiO₂ dopado con Pt se triplicó a una presión de 10 bar de hidrógeno. Se obtuvieron mejores rendimientos con polvo de MnO₂ dopado con Pt a una presión de 10 bar de hidrógeno.

Los resultados comparativos obtenidos para el TiO₂ solo, Pt / TiO₂ y Pd / TiO₂ se muestran en la Figura 5. Representan la evolución en el peso de hidrógeno absorbido por los granos de soporte (capacidad de almacenamiento de hidrógeno) en función de la presión de hidrógeno.

Los resultados comparativos obtenidos para MnO₂ solo, Pt / MnO₂ y Pd / MnO₂ se muestran en la Figura 6. También representan la evolución en peso del hidrógeno capturado por los granos de soporte (capacidad de almacenamiento de hidrógeno) en función de la presión de hidrógeno.

En definitiva, gracias a los diversos medios de ajuste del dispositivo, concebidos específicamente para las estructuras del tipo polvos o granos, el dispositivo es capaz de depositar las especies químicas en un amplio intervalo de tamaños de granos de soporte (2), por ejemplo para granos de soporte cuyo diámetro oscila entre 50 nm y unos pocos milímetros.

Este depósito también se puede realizar de manera homogénea sobre los granos de soporte, mediante el control del lecho fluidizado (par cono de fluidización / flauta y especialmente de su posicionamiento respectivo; forma y número de ranuras externas de la flauta) que asegura una buena mezcla de los granos de soporte. Por homogéneo, en el presente documento se entiende que el conjunto de granos de soporte experimenta una deposición, y que el grosor y/o la distribución del depósito son comparables de una partícula de soporte a otra.

Además, mediante el uso de una inyección de precursores en forma líquida, el dispositivo permite controlar la cantidad de precursores suministrados en forma de vapor a lo largo de la operación de deposición. Por tanto es posible controlar, al contrario que con los dispositivos que emplean precursores en forma sólida, la velocidad de crecimiento de la capa de deposición sobre los granos de soporte, y por tanto el espesor de esta capa de deposición en función de la duración de la implementación del procedimiento.

Este factor del tiempo de implementación del procedimiento, junto con el uso de una inyección de precursores líquidos incluso permite la deposición de capas continuas o discontinuas sobre los granos de soporte y, en definitiva, que sean densos o porosos teniendo en cuenta el control del lecho fluidizado que ofrece el dispositivo.

Más en general, el control de las condiciones de funcionamiento que ofrece este dispositivo permite modular la morfología (tamaño) y la concentración (dispersión) y así acceder a la síntesis de partículas de tamaño nanométrico (por ejemplo, inferior a 10 nm) muy finamente dispersas (distancia entre partículas inferior a 50 nm).

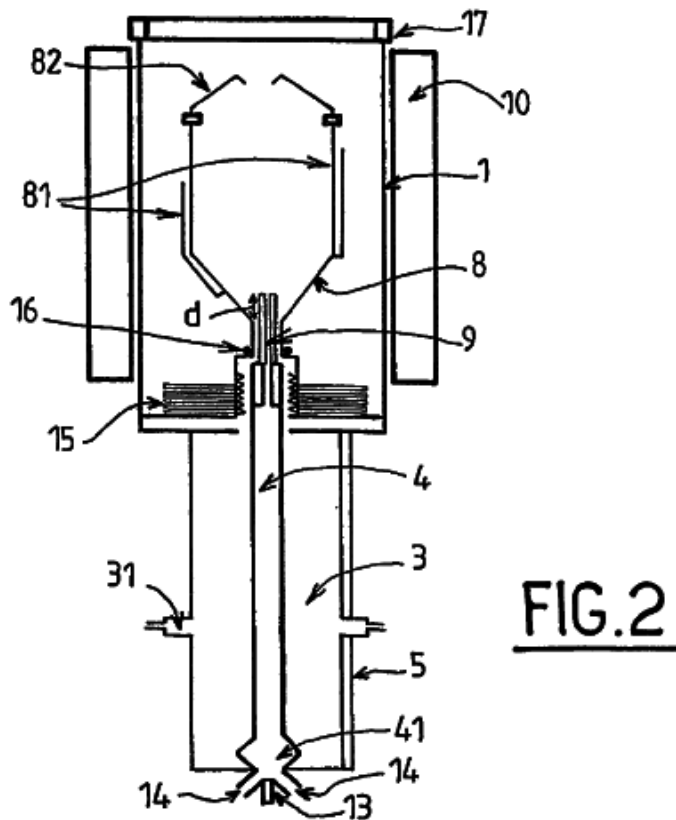
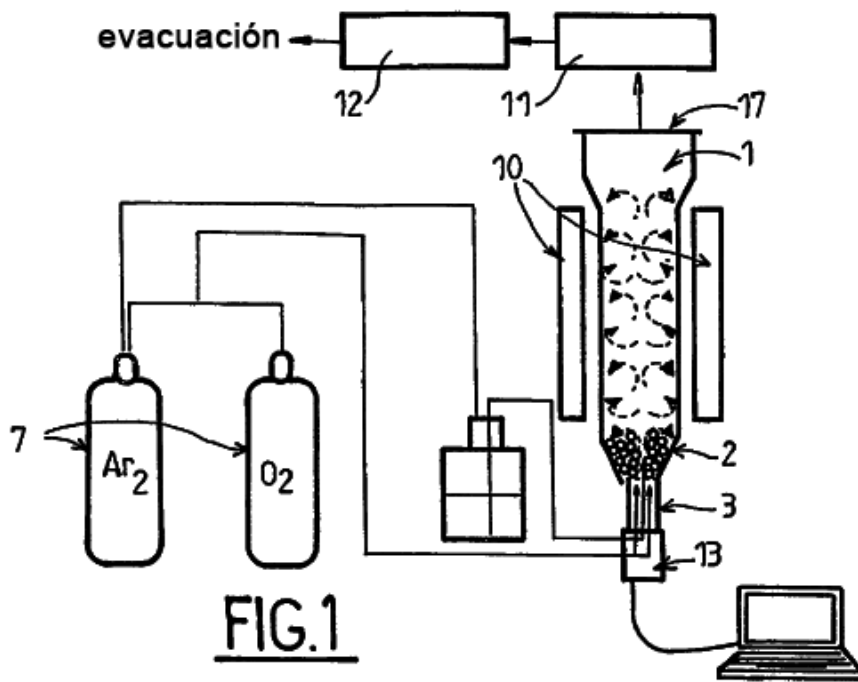
Se ha constatado que el tiempo de deposición también se redujo significativamente en comparación con los dispositivos existentes. En efecto, los tiempos de deposición típicos con el dispositivo de la invención son de unas pocas decenas de segundos, mientras que con los dispositivos conocidos son del orden de varias decenas de minutos o incluso superior.

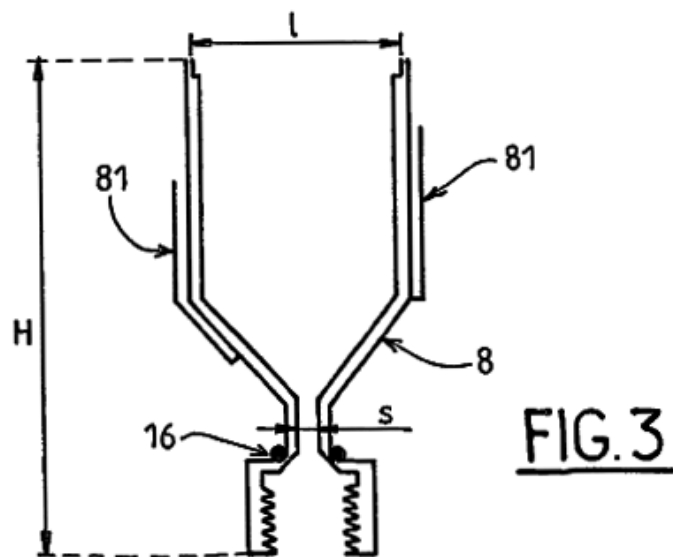
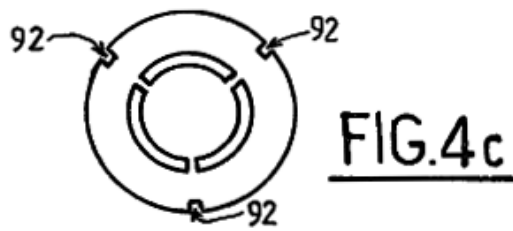
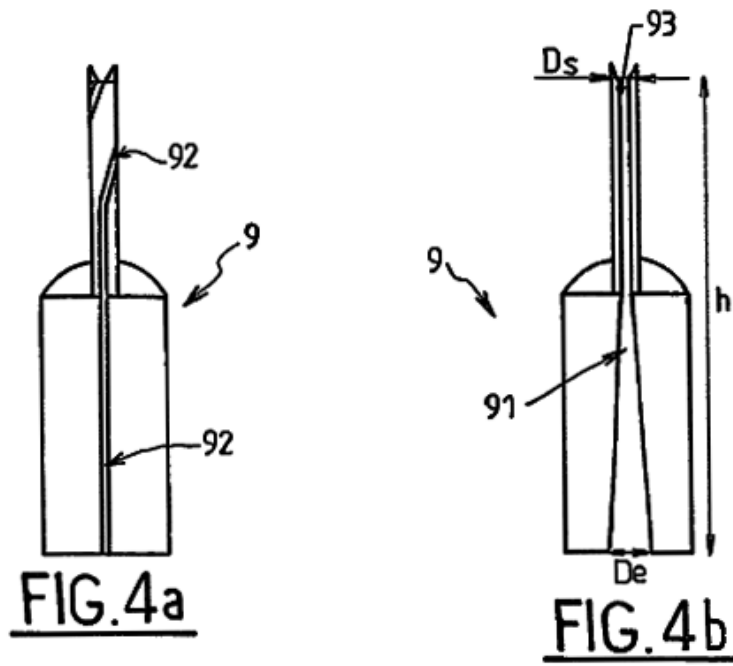
Por último, el dispositivo de acuerdo con la invención no sólo permite la deposición de especies químicas metálicas (lo que denominamos etapa 2) en un "revestimiento de sellado", sino que también permite la deposición de sistemas catalíticos completos ("revestimiento de sellado" + metal) en el mismo dispositivo. Por tanto, con el dispositivo de acuerdo con la invención es posible realizar un depósito de compuestos químicos de tipo óxidos en capas delgadas (Al_2O_3 , CeO_2 , YSZ, V_2O_5 , BaO, TiO_2 , etc.), y de especies químicas metálicas (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, etc.) en forma de nanopartículas.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la deposición en fase de vapor de especies químicas sobre granos de soporte de forma esférica o similares dispuestos en un lecho fluidizado, que comprende:
- 5
- una primera cámara (1) que tiene un lecho fluidizado en la que se aloja un elemento de fluidización (8) en forma de embudo, con el fin de recibir los granos de soporte (2) de forma esférica o similares,
 - una segunda cámara (3), en conexión fluida con la primera cámara (1), que sirve tanto para proporcionar
- 10
- precursores en fase de vapor de especies químicas para depositar sobre la granos de soporte (2) como para transportar un gas de fluidización hacia la primera cámara (1),
 - una flauta (9), dispuesta en la entrada del elemento de fluidización (8), para controlar la distribución de los
- 15
- caracterizado porque** la flauta de distribución (9) comprende una o más ranuras o canales externos (92), la ranura (92) o cada ranura (92) tiene una primera parte orientada a lo largo del eje longitudinal de la flauta (9) y una segunda parte que se enrolla helicoidalmente alrededor de dicho eje con el fin de generar un vórtice de gas de fluidización dentro de la primera cámara (1).
- 20
2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la flauta de distribución (9) comprende un conducto interno (91) de sección variable para el paso de los vapores de los precursores.
3. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación precedente, en el que la relación entre el diámetro (D_e) de la sección de entrada de los vapores de los precursores en el conducto de paso y el diámetro (D_s) de la sección de salida de dicho conducto es de al menos 2 y, preferentemente, de entre 5 y 15.
- 25
4. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la parte helicoidal de la ranura (92) o de cada ranura externa (92) tiene una inclinación vertical inferior a 30 °, preferentemente inferior a 20 °.
- 30
5. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la ranura (92) o cada ranura externa (92) presenta una anchura comprendida entre 0,3 mm y 1,2 mm, y una profundidad comprendida entre 0,3 mm y 1,2 mm.
- 35
6. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que un extremo de la flauta de distribución (9) incluye un rebaje (93) de forma que permite la colocación de medios de obturación, por ejemplo, una bola.
- 40
7. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se proporcionan medios para ajustar la posición de la salida de la flauta de distribución con respecto a la entrada del elemento de fluidización (8).
8. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se
- 45
- proporcionan medios de calentamiento (16) y/o de enfriamiento (16) dispuestos en la base del elemento de fluidización (8), con el fin de evitar la obstrucción de la entrada del elemento de fluidización por parte de los granos de soporte.
9. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se prevé un
- 50
- segundo conducto (4) que atraviesa la segunda cámara (3) y que está estanco con respecto a la segunda cámara (3), en cuyo extremo se encuentra la flauta de distribución (9), y que el segundo conducto (4) sirve para transportar los precursores en fase de vapor hacia la flauta de distribución (9).
10. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación precedente, en el que el segundo conducto (4) presenta,
- 55
- en su parte inferior, una pre-cámara (41) de expansión de gases, por ejemplo en forma de un cono doble, cuya longitud no excede los 500 mm.
11. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10, en el que se proporciona un inyector (13) para inyectar los precursores en forma líquida en el segundo conducto (4).

12. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que se prevén medios para alimentar el segundo conducto (4) con una corriente de gas.
- 5 13. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se prevén medios para la alimentación de la segunda cámara (3) con una corriente de gas de fluidización, los cuales comprenden uno o más depósito(s) de gas inerte conectado(s) a la segunda cámara.





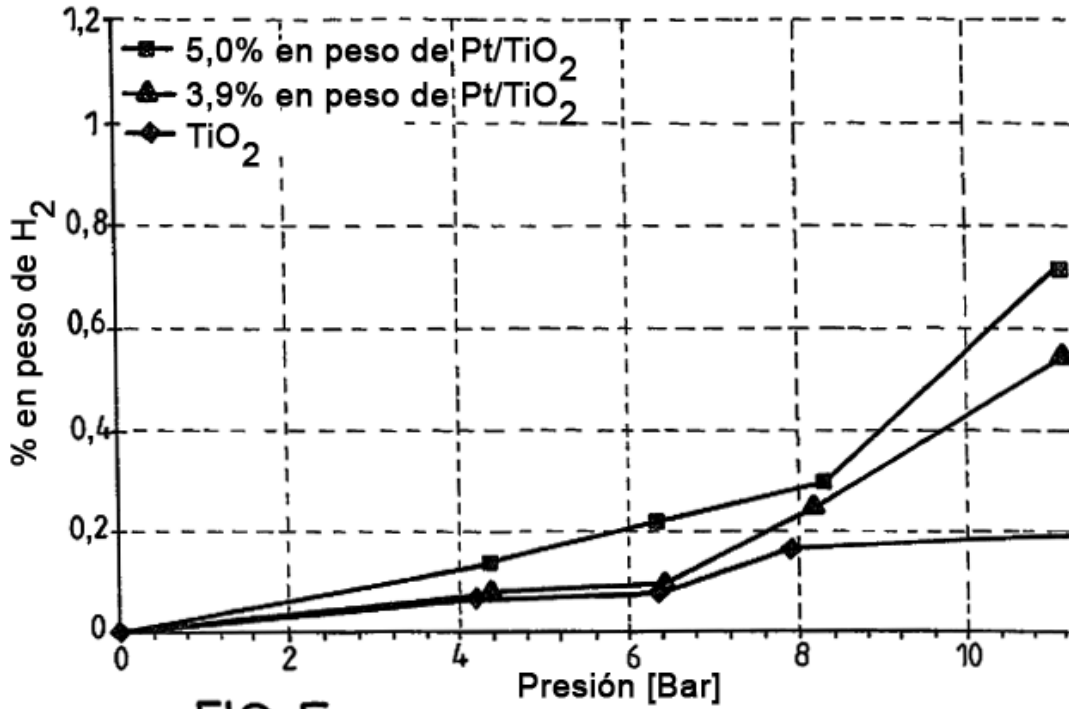


FIG. 5

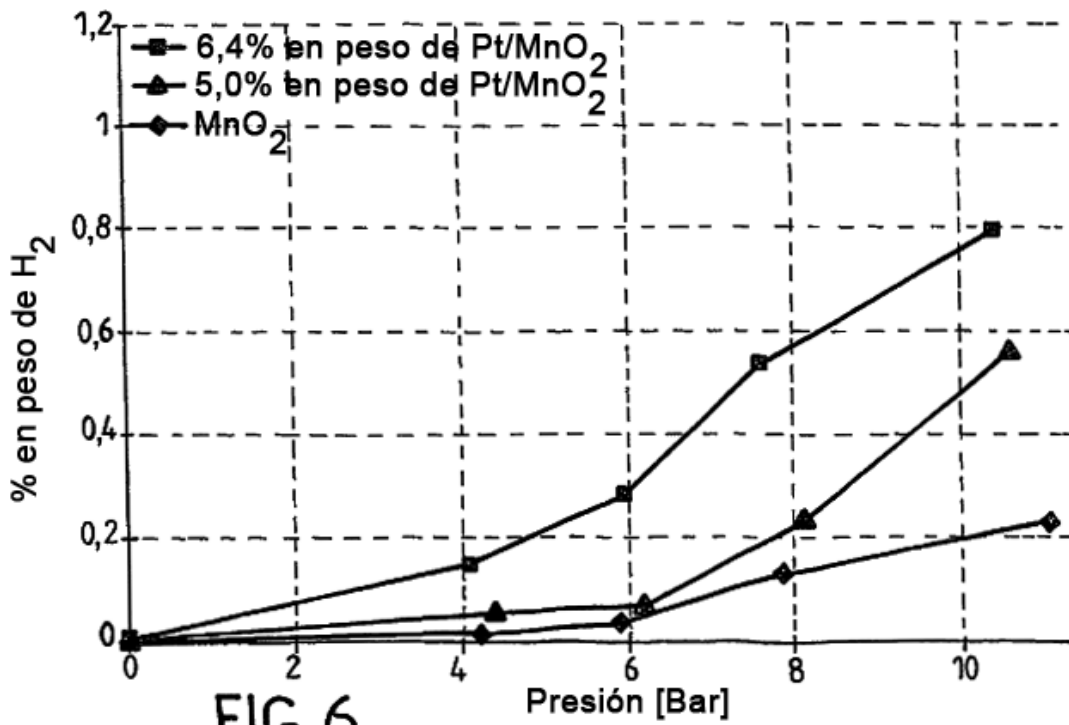


FIG. 6

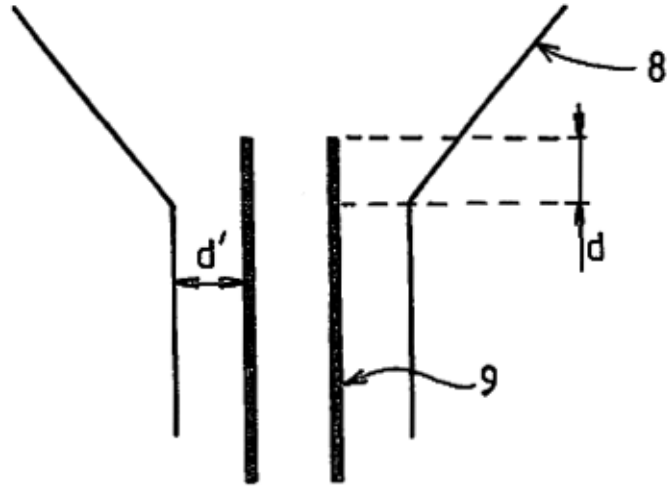


FIG.7