(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 440 817**

(51) Int. CI.:

B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2006 E 06775018 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 1940547**

(54) Título: **Síntesis de un sistema de catalizador para un procedimiento de producción de nanotubos de carbono de paredes múltiples**

(30) Prioridad:

20.09.2005 US 718925 P
14.12.2005 EP 05447280

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.01.2014

(73) Titular/es:

NANOCYL S.A. (100.0%)
RUE DE L'ESSOR 4
5060 SAMBREVILLE, BE

(72) Inventor/es:

PRADA SILVY, RICARDO;
CULOT, BÉNÉDICTE y
PIRLOT, CHRISTOPHE

(74) Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

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

Síntesis de un sistema de catalizador para un procedimiento de producción de nanotubos de carbono de paredes múltiples

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis de un sistema catalítico para la conversión de hidrocarburos en nanotubos de carbono e hidrógeno, y en particular a un procedimiento para la síntesis de un sistema catalítico de óxido mixto metálico soportado con selectividad mejorada para un procedimiento de producción de nanotubos de carbono con paredes múltiples.

Estado de la técnica

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono en los inicios de los 90 se ha llevado a cabo una investigación exhaustiva para su utilización en diferentes aplicaciones industriales. De hecho, las nanoestructuras de carbono han mostrado propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y térmicas excepcionales que las hacen utilizables en muchos campos, tales como músculo artificial, biosensores, materiales compuestos, plásticos conductores, visualizador de panel plano, dispositivos microelectrónicos, fibras extrafuertes, emisión de campo de electrones, almacenamiento de gases, textiles técnicos, protección frente a la llama y antiestático, etc.

Se han desarrollado diversos métodos de síntesis para la producción de nanotubos de carbono con propiedades controladas, incluyendo ablación por láser, descarga de arco eléctrico y deposición catalítica de vapor de carbono (CCVD) de hidrocarburos sobre catalizadores metálicos.

El método de CCVD proporciona, con respecto a otros métodos, los mayores rendimientos y calidad de nanotubos de carbono, y simplifica el procedimiento de fabricación en una escala industrial. La mayoría de la investigación llevada a cabo en la tecnología de CCVD está enfocada actualmente en desarrollar nuevos catalizadores para controlar el tipo (de una sola pared, de pared doble o de múltiples paredes), diámetro, longitud y pureza de nanotubos de carbono. Las propiedades estructurales, físicas y químicas de los nanotubos de carbono se han relacionado con su capacidad conductora eléctrica, resistencia mecánica y propiedades térmicas, ópticas y magnéticas.

El documento WO-03/004410 describe una gran variedad de sistemas de óxidos metálicos (tales como Co, Fe, Ni, V, Mo y Cu) y soportes catalíticos (tales como $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ti(OH)_4$, $Ce(OH)_4$ y $La(OH)_3$) para la producción de nanotubos de carbono de una sola pared y de múltiples paredes. Los diferentes metales y mezclas de metales en este documento se ensayaron sobre sus propiedades de selectividad, es decir, la capacidad del catalizador para producir selectivamente una sola pared, una pared doble o múltiples paredes con respecto a una cierta proporción de carbono amorfo o fibras formadas simultáneamente durante la reacción.

Las propiedades de selectividad de los diferentes sistemas catalíticos se han estudiado en el intervalo de temperaturas de 400ºC-1100ºC, una relación de flujo de hidrocarburo (C_2H_2, C_2H_4 o CH_4)/gas inerte (N_2) de aproximadamente 0,1, un tiempo espacial del hidrocarburo (W/F) de aproximadamente 12,4 g.h/mol, y un tiempo de reacción de 60 minutos. Los rendimientos de carbono dados a conocer en este documento variaron entre 200% en peso y 500% en peso, lo que significa que un gramo de catalizador produce entre 2 y 5 gramos de carbono.

Sin embargo, la producción de nanotubos de carbono a escala industrial necesita una optimización adicional en selectividad y productividad en temperaturas de reacción moderadas relativas, y, en particular, se necesita una mayor selectividad para producir los nanotubos de carbono deseados sin la formación de otros tipos de especies de carbono (fibras de carbono, carbono amorfo, etc.). Además, un mayor rendimiento de carbono permite no sólo optimizar la producción de nanotubos de carbono por hora y por cantidad de catalizador, sino que evita muchas veces sus etapas de purificación subsiguientes, que tienen un impacto pernicioso sobre los costes de producción.

Sumario de la invención

La presente invención describe un procedimiento para la síntesis de un sistema de catalizador para la conversión selectiva de hidrocarburos en nanotubos de carbono de múltiples paredes e hidrógeno según la reivindicación 1.

En las reivindicaciones 2 a 9 se describen unas formas de realización particulares del procedimiento según la presente invención.

Además, la presente invención describe un procedimiento para la conversión selectiva de hidrocarburos en nanotubos de carbono de paredes múltiples e hidrógeno según la reivindicación 10.

En las reivindicaciones 11 a 14 se describen unas formas de realización particulares del procedimiento para la conversión selectiva de hidrocarburos en nanotubos de carbono de múltiples paredes e hidrógeno.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa los resultados de microscopía electrónica de transmisión (TEM) que corresponde a los nanotubos de carbono sintetizados usando diferentes compuestos modelo de óxido de Co y Fe.

La figura 2 representa los patrones de XRD correspondientes a la serie de catalizadores de (Ni, Co)$Fe_yO_z(Al_2O_3)_w$ preparada a partir de una composición con diferentes relaciones Co/Co+Fe y una composición constante de Al_2O_3 (w = 32).

Las figuras 3 y 4 representan los patrones de XRD correspondientes a la serie de catalizadores de $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_w$ preparada a partir de diferentes composiciones de Al_2O_3 y una composición constante de metal (Co/Co+Fe= 0,33).

La figura 5 representa la distribución de tamaños de partículas correspondiente a las diferentes formulaciones de $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_w$.

La figura 6 representa las imágenes de microscopía electrónica de transmisión del nanotubo de carbono de múltiples paredes sintetizado a 20 minutos y 60 minutos sobre el catalizador $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{32}$.

La figura 7 representa los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) correspondientes al nivel de energía Co2P del compuesto modelo Co_3O_4.

La figura 8 representa los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) correspondientes al nivel de energía Co2P de los catalizadores $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{4,5}$, $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{7,5}$, $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{10,5}$ y el compuesto modelo $CoFe_2O_4$.

La figura 9 representa los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) correspondientes al nivel de energía Fe2P de los catalizadores $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{4,5}$, $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{7,5}$, $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{10,5}$.

La figura 10 representa los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) correspondientes al nivel de energía Fe2P de los compuestos modelos Fe_2O_3, Fe_3O_4 y $CoFe_2O_4$.

La figura 11 representa el efecto de la temperatura de reacción sobre el rendimiento de carbono.

La figura 12 representa el efecto de la temperatura de reacción sobre el diámetro exterior de los nanotubos de carbono.

Descripción detallada de la invención

Excepto que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados en la presente memoria tienen el mismo significado que el apreciado normalmente por los expertos en la materia en el campo de la catálisis.

El procedimiento para la síntesis del sistema de catalizador descrito en la presente invención se basa en un sistema de catalizador de óxido mixto que contiene hierro y cobalto soportado sobre óxido de aluminio. Este sistema catalítico produce, en presencia de una fuente de carbono en condiciones de operación adecuadas, nanotubos de múltiples paredes. El nuevo sistema de catalizador de óxido mixto se proporciona junto con su procedimiento de preparación.

Los ejemplos no limitativos de fuentes de carbono son hidrocarburos insaturados o saturados, tales como acetileno, etileno, metano o gas natural, así como hidrocarburos cíclicos tales como ciclohexano, ciclohexeno, compuestos aromáticos, hidrocarburos lineales o ramificados.

En comparación con los rendimientos de nanotubos de carbono de múltiples paredes con catalizadores de la técnica anterior, y en partícula del documento 03/004410, el procedimiento de la presente invención proporciona un tiempo espacial disminuido aproximadamente 31 veces, con mayores rendimientos de hidrocarburos (3,7 veces mayor) y pureza (de aproximadamente 94% frente a 83%). En la Tabla 1a se presenta esta comparación. El tiempo espacial de hidrocarburos (W/F) se define como el peso del catalizador, en gramos, dividido entre el flujo de corriente de agentes reaccionantes, en moles/h, en condiciones de temperatura y presión estándar.

Tabla 1a: Comparación entre la eficacia de los catalizadores de la técnica anterior frente a la presente invención

Catalizador	Tiempo espacial (g.h/ moles)	Tiempo de reacción (min.)	Temp. (ºC)	Rendimiento de carbono (%)	Pureza de carbono (%)
Técnica anterior WO-03/004410	12,4	60	700	510	83,6
Presente invención (20 min.)	0,40	20	700	1247	92,6
Presente invención (60 min.)	0,40	60	700	1894	95,0

Aunque los procedimientos y métodos específicos como se describen en la presente memoria se ejemplifican principalmente para la producción de nanotubos de carbono de múltiples paredes a partir de hidrocarburos, son proporcionados únicamente a título ilustrativo para la puesta en práctica de la invención.

El procedimiento según la presente invención se puede llevar a cabo como una reacción en fase de vapor. Se aprecia claramente que durante el transcurso del procedimiento de la presente invención, se pueden usar gases inertes diluyentes, tales como He, N_2 y Ar, e igualmente también se pueden añadir a la reacción gaseosa agentes reductores u oxidantes tales como H_2 o CO_2.

La materia prima puede ser una única olefina o alqueno, una mezcla de alquenos, o mezcla de olefinas, o una mezcla de alqueno y olefinas.

El hidrocarburo y una concentración de gas diluyente en volumen de la alimentación suministrada al reactor en la presente invención se encuentra en un intervalo de 50-100% en volumen en hidrocarburo y 0-50% en volumen en gas diluyente, preferiblemente de 60% en volumen a 90% en volumen en hidrocarburo y de 10% en volumen a 40% en volumen en diluyentes.

Como se menciona anteriormente, el proceso de conversión de los hidrocarburos en nanotubo de carbono según la presente invención se lleva a cabo como una reacción en fase de vapor. En consecuencia, para la práctica del procedimiento se puede utilizar cualquier aparato del tipo adecuado para llevar a cabo reacciones de CCVD. El procedimiento se puede poner en funcionamiento de forma continua o intermitentemente, y puede utilizar un lecho catalítico de película delgada, un lecho móvil, o el denominado lecho catalítico fluidizado, con partículas finamente divididas. La Tabla 1b muestra el comportamiento de actividad del catalizador de la presente invención obtenido mediante diferentes tipos de reactores catalíticos. Todos los ensayos muestran un rendimiento y pureza de carbono mayor que 1000% y 90%, respectivamente. Los mejores resultados se obtuvieron usando un reactor catalítico de lecho móvil.

Tabla 1b: Resultados de actividad del catalizador obtenido según el procedimiento de la presente invención usando diferentes reactores catalíticos

Tipo de reactor	Procedimiento	Temperatura / tiempo de reacción / % de C_2H_4 en la materia prima	Rendimiento / pureza de carbono (%)
Lecho fijo	Discontinuo	700ºC, 20 min., 100%	1247 / 92,6
Lecho móvil	Continuo	700ºC, 20 min., 80%	1550 / 93,4
Película delgada*	Discontinuo	700ºC, 20 min., 100%	1040 / 90,5
Película delgada**	Discontinuo	700ºC, 20 min., 100%	2915 / 96,7
* Co/Co+Fe = 0,5 ** Co/Co+Fe = 0,33			

El procedimiento de conversión de hidrocarburos en nanotubo de carbono de la presente invención se lleva a cabo a temperatura en un intervalo de 500ºC a 1.100ºC, y preferiblemente en un intervalo de 650ºC a 950ºC.

En el procedimiento de la presente invención se pueden utilizar presiones distintas de la atmosférica; sin embargo, el procedimiento se realiza habitualmente a la presión atmosférica o casi atmosférica, puesto que la reacción transcurre bien a tal presión.

Los valores de W/F utilizados en el procedimiento de la presente invención invención se pueden seleccionar de un amplio intervalo operable, que puede variar de 0,20 g.h/moles a aproximadamente 0,80 g.h/moles. En el caso de convertir etileno en nanotubo de carbono, un tiempo espacial adecuado estará en un intervalo de 0,30 g.h/moles a aproximadamente 0,40 g.h/moles (Tabla 2). El tiempo espacial óptimo dependerá por supuesto del hidrocarburo que esté reaccionando, de la composición del catalizador y de la temperatura de reacción, pero en general está comprendido entre 0,20 g.h/moles y 0,45 g.h/moles.

Tabla 2: Rendimiento de carbono como una función del tiempo espacial de etileno

Tiempo espacial (g.h/moles)	0,30	0,40	0,55	0,75
Moles de carbono por gramo de catalizador	1,025	1,039	0,923	0,745

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la síntesis de un catalizador con un sistema metálico que comprende una selección de metal en un conjunto disponible de metales apropiados, incluyendo metales mixtos. Como tal, jugando sobre la elección de los metales apropiados, se puede modular la naturaleza, el número y la

resistencia de los sitios catalíticos. Por lo tanto, se puede modular la selectividad del catalizador y la velocidad de conversión del producto de partida según el producto final deseado.

Determinación de la estructura estequiométrica del catalizador

A fin de determinar la estructura estequiométrica de los catalizadores de óxido de cobalto-hierro-aluminio, se han realizado análisis químicos y medidas termogravimétricas sobre las diferentes muestras preparadas (Tabla 3) sobre la base de catalizadores de óxido de cobalto-hierro-aluminio.

Tabla 3: Composición química y medidas termogravimétricas correspondientes a diferentes catalizadores de óxido de cobalto-hierro-aluminio con dos formas equivalentes de representación

Composición de catalizador	% de residuo (análisis termo-gravimétrico)	% de residuo (teórico)
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{32}$ $(CoFe_{2,1}Al_{68,6\ 6}O_{106,9})$	13,960	13,953
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{10,5}$ $(CoFe_{2,0}Al_{21,1}O_{32,7})$	17,665	17,695
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{7,5}$ $(CoFe_2Al_{15,0}O_{23,4})$	17,332	17,358
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{4,5}$ $(CoFe_2Al_{9,0}O_{14,2})$	16,712	16,754
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{3,0}$ $(CoFe_2Al_{6,0}O_{9,5})$	16,177	16,231
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{1,5}$ $CoFe_2Al_3O_{4,9}$	15,308	15,384

Para todas las muestras, el contenido de cobalto, de hierro y de aluminio se determinó mediante técnica de plasma de corriente inducida. Los resultados en la Tabla 3 se representan como una función de la relación atómica Fe/Co y Al/Co. El contenido de oxígeno se obtuvo usando la siguiente ecuación:

% en peso de O = 100% - % en peso de Al - % en peso de Fe - % en peso de Co.

La relación atómica O/Co también se representa para las diferentes composiciones catalíticas.

La pérdida de peso tras la calcinación de las muestras a 700ºC se determinó por medidas termogravimétricas. El residuo teórico se estimó teniendo en cuenta el peso inicial de $Al(OH)_3$, $Fe(NO_3)_3$ y $Co(AOC)_2$, usado para la preparación del catalizador, y suponiendo que estos compuestos se transforman en $CoFe_2O_4$ y Al_2O_3 tras la calcinación a 700ºC.

La relación entre los átomos de aluminio y de oxígeno se puede obtener representando gráficamente la relación atómica O/Co frente a Al/Co para las diferentes muestras. Se obtiene la línea continua, que corresponde a la siguiente relación:

Átomos gramos de O = 1,5 átomos gramos de Al + 4,0

La ecuación general obtenida experimentalmente es la siguiente:

$$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_w$$

Los valores de residuo experimental y teórico obtenidos son prácticamente los mismos, lo que sugiere fuertemente que se forma una fase semejante a $CoFe_2O_4$ soportada sobre alúmina tras la calcinación de los catalizadores de hidróxidos precursores de Co-Fe-Al.

En la presente invención, el procedimiento de conversión de hidrocarburos en nanotubo de carbono implica un catalizador de óxido mixto que comprende aluminio y combinaciones de metales de transición. El precursor de dicho catalizador de óxido mixto comprende un precursor de hidróxido de la fórmula (1)

$$CoFe_y(OH)_p(Al(OH)_3)_q \qquad (1)$$

en la que $1,5 \leq y \leq 2,33$,

$6,5 \leq p \leq 9,0$, y

$6 \leq q \leq 128$.

Ventajosamente, el precursor catalítico responde a la siguiente formulación general (2)

$$CoFe_2(OH)_8(Al(OH)_3)_{64} \qquad (2)$$

en la que q = 64.

Un procedimiento de preparación de catalizador de hidróxido precursor por vía mineral implica una reacción entre una sal de metal y un hidróxido de aluminio. En el caso de la presente invención, el procedimiento de preparación del catalizador implica la reacción entre compuestos de cobalto y de hierro con un compuesto de aluminio, seguido de una etapa de secado y una etapa de calcinación, a fin de obtener un compuesto de hidróxido mixto que corresponde a la formulación general anterior (2).

Una reacción entre compuestos de cobalto, de hierro y de aluminio se puede llevar a cabo por vía mineral, que comprende métodos de impregnación, de coprecipitación, de sol-gel y de complejación con citrato.

Una reacción entre compuestos de cobalto, de hierro y de aluminio se logra adecuadamente mediante impregnación y coprecipitación, que se puede llevar a cabo poniendo en contacto una sal de cobalto, por ejemplo acetato de cobalto $Co(AOC)_2$ o nitrato de cobalto $Co(NO_3)_2$, acetato de hierro ($Fe(AOC)_3$ o nitrato de hierro $Fe(NO_3)_3$, con un hidróxido de aluminio, por ejemplo $Al(OH)_3$ o γ-AlOOH.

Una distribución de tamaños de partículas adecuada es tal que las partículas del soporte de hidróxido de alúmina tienen un tamaño en un intervalo de 5 micrómetros a 70 micrómetros. En este intervalo de tamaños de partículas, la reacción catalítica no está limitada por procesos de difusión interna. El efecto de los tamaños de granos de una bayerita ($Al(OH)_3$) usada para la preparación de un catalizador soportado de Co-Fe sobre las propiedades de la actividad se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4: Efecto de los tamaños de granos del soporte de hidróxido de alúmina sobre la producción de nanotubos de carbono de múltiples paredes

Tamaño de partículas (μ)	<20	20-70	>70
Moles de C/g de catalizador	1,025	0,998	0,751

Una reacción entre Co, Fe y Al también se puede llevar a cabo por vía de sol-gel orgánico. En este caso, la reacción puede implicar un alcóxido de aluminio, por ejemplo tributóxido de aluminio, y un alcóxido de cobalto, así como un alcóxido de hierro.

Usando el método de preparación de catalizadores por complejación, los compuestos adecuados de Co, Fe y Al pueden ser sales de acetilacetonato metálicas [$C_{10}H_{19}Co^{+2}O_4$, $C_{15}H_{21}Fe^{+3}O_6$ y $C_{15}H_{21}Al^{+3}O_6$] en un entorno de reacción orgánica ácido, tal como ácido cítrico.

Tras una operación de secado, el hidróxido se calcina entonces para formar un catalizador precursor de óxido. Dicha operación de secado se puede llevar a cabo a temperaturas de 30ºC a 150ºC. Las temperaturas útiles particulares para dicha de operación de secado comprendida entre 60ºC y 120ºC usando, por ejemplo, una secadora convencional, una secadora de anillo o un equipo de secado por pulverización.

La calcinación se puede lograr en dos etapas. Una primera etapa comprende típicamente calentar a una temperatura comprendida entre 120ºC y 350ºC, a una velocidad de calor entre 5ºC a 20ºC por minuto en un flujo de nitrógeno, permaneciendo isotérmicamente en las mismas condiciones entre 0,5 y 4 horas, preferiblemente entre 1 y 2 horas. Una segunda etapa puede comprender calentar entre 450ºC y 700ºC a una velocidad de calentamiento comprendida entre 5ºC y 20ºC por minuto en un flujo de nitrógeno, preferiblemente entre 500ºC y 600ºC, permaneciendo isotérmicamente entre 0,5 y 2 horas. La calcinación se puede lograr en un horno convencional, en un horno giratorio o en cualquiera de los tipos adecuados para llevar a cabo el pretratamiento de calcinación.

La calcinación del catalizador de hidróxido precursor a temperaturas entre 300ºC y 700ºC produce modificaciones estructurales de fases de hidróxido de Co, Fe y Al. El hidróxido de aluminio se descompone en alúmina (γ-Al_2O_3) y H_2O, mientras que los iones de Co y Fe se transforman en diferentes fases oxidadas, tales como α-Fe_2O_3, Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, Co_3O_4, $CoAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$. La naturaleza y composición de estas fases de Co y Fe depende fuertemente de la composición de relación atómica Co/Fe, de la naturaleza del soporte catalítico y de la temperatura de calcinación.

La pérdida de peso del catalizador debido a la eliminación de las moléculas de H_2O durante la calcinación varía entre 30% en peso y 40% en peso, y este intervalo depende principalmente del tipo de hidróxido de alúmina usado y de la carga de metal. El catalizador de óxido precursor calcinado descrito en la presente invención responde a la siguiente fórmula simplificada general **(3)**

$$CoFe_yO_z(Al_2O_3)_w \quad \textbf{(3)}$$

en la que “y” representa el número de moles de Fe con respecto a los moles de Co, y

en la que $1,5 \leq y \leq 2,33$,

$3,33 \leq z \leq 4,5$, y

$4,5 \leq w \leq 4,8$.

El control de selectividad es uno de los principales papeles gobernados por catalizadores heterogéneos. La selectividad depende de la naturaleza, de la dispersión superficial y de la distribución de los tamaños de partículas de las fases de Co y Fe, así como de las propiedades de textura, fisicoquímicas y ácido-base del soporte catalítico. En general, los soportes ácidos conducen a la formación de especies de carbono amorfas (coque, carbono grafítico, etc.) mediante mecanismos de reacciones de craqueo durante la descomposición del hidrocarburo a temperatura elevada.

Descripción de las formas de realización preferidas de la invención

El procedimiento de conversión de hidrocarburos en nanotubo de carbono según la presente invención comprende el uso de un catalizador $CoFe_yO_z(Al_2O_3)_w$ que se caracteriza por un elevado comportamiento y selectividad en condiciones de reacción.

Los siguientes ejemplos no limitativos son ilustrativos de las formas de realización preferidas de la invención.

Los catalizadores se sometieron a ensayo en la reacción de descomposición de etileno a 700ºC, W/F = 0,40 g.h/moles de etileno, y tiempo de reacción de 20 minutos.

El rendimiento de carbono se determinó experimentalmente a partir de las siguientes relaciones:

$$\text{depósito de carbono (\% en peso)} = 100\ (m_{tot} - m_{cat})/m_{cat}$$

en la que m_{tot} y m_{cat} son el peso total del producto tras la reacción y la masa de catalizador antes de la reacción, respectivamente.

Ejemplo 1

Se preparó una serie de catalizadores de $CoFe/Al_2O_3$ mediante coimpregnación de un soporte de $Al(OH)_3$ con disoluciones de $Co(AOC)_2$ + $Fe(NO_3)_3$. La carga metálica total (Co, Fe o Co + Fe mixtos) fue 3,2% en peso para todos los ejemplos.

En una primera forma de realización de la presente invención, se preparó un catalizador $(NiCo)Fe_yO_z(Al_2O_3)_w$ con una composición Co/Co + Fe entre 0,2 y 0,8, que incluye los límites exteriores. Una forma de realización adicional se refiere a una composición de relación Co/Co + Fe óptima entre 0,30 y 0,50, incluyendo los límites exteriores. La relación de la composición de Co/Co + Fe más eficiente está entre 0,30-0,40 (Tabla 5a).

Tabla 5a: Influencia de la composición de Co/Co + Fe en el catalizador sobre el rendimiento de carbono

Co/Co+Fe	0	0,25	0,33	0,40	0,50	0,75	1,0
Rendimiento de carbono (%)	191	924	1200	1156	982	610	333
Pureza de carbono (%)	65,6	90,2	92,3	92,0	90,8	85,9	76,9
Estabilidad térmica (ºC)	--	514	520	518	516	488	--

Ejemplo 2

En este ejemplo, se usó una sal de nitrato de cobalto en lugar de acetato de cobalto en lugar de acetato de cobalto para la preparación del catalizador. En la Tabla 5c se muestran los resultados de la síntesis del nanotubo de múltiples paredes. Se confirma que se obtiene un rendimiento óptimo de carbono para una composición de Co/Co + Fe en el catalizador de aproximadamente 0,33. Sin embargo, el rendimiento de carbono es mayor que el observado para aquellos catalizadores preparados partiendo de una sal de $Co(AOC)_2$ y una composición de relación Co/Co + Fe entre 0,50 y 0,75.

Tabla 5c: Influencia de la composición de Co/Co + Fe en el catalizador sobre el rendimiento de carbono

Co/Co + Fe	0	0,25	0,33	0,50	0,75
Rendimiento de carbono (%)	191	703	1137	1081	1073

El comportamiento catalítico observado cuando se usan diferentes sales de cobalto se puede explicar según lo siguiente: la especie de hidróxido de hierro ($Fe(OH)_3$) precipita a pH ≥ 2,5. La adición de $Co(AOC)_2$ a la disolución de hierro aumenta el pH por el consumo de iones H_3O^+, según la siguiente ecuación:

$$CH_3COO^- + H_3O^+ < - > CH_3COOH + H_2O$$

La disolución impregnante resulta inestable para una composición de relación Co/Co + Fe ≥ 0,50. Se formó un precipitado marrón oscuro, y de este modo la actividad de los catalizadores resultó afectada por la distribución heterogénea de los metales. Por el contrario, usando nitrato de cobalto en lugar de $Co(AOC)_2$, las disoluciones impregnantes fueron transparentes y estables varios días y para todas las composiciones de relación Co/Co + Fe, debido a que el pH permaneció por debajo de 2,0.

Ejemplo 3

En otra serie de experimentos, los catalizadores se prepararon con cantidades diferentes de átomos de aluminio y composición de relación Co/Co + Fe igual a 0,33. Esto último corresponde a las fórmulas simplificadas $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_w$. Los resultados de actividad de la serie de catalizadores se muestran en la Tabla 6.

Dos composiciones metálicas en el catalizador suministran actividad catalítica óptima. Son 9,5% en peso y 27,1% en peso de metales soportados en los catalizadores, y corresponden a relaciones atómicas $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{16}$ y $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{4,5}$, respectivamente. El $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{4,5}$ se obtuvo mediante coprecipitación de Co, Fe y Al, y de este modo $Al(OH)_3$ se hace soluble al pH muy bajo de la disolución (pH < 1,5). En este caso, $Al(OH)_3$ se usa como agente coprecipitante. El $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{16}$ se preparó mediante impregnación del soporte de $Al(OH)_3$ a partir de una disolución de $Co(AOC)_2$ y $Fe(NO_3)_3$.

Tabla 6: Efecto de la composición de Al en el catalizador sobre el rendimiento de carbono

Composición de relación atómica y compuesto entre corchetes	% de fase activa en el catalizador (Co+Fe/Co+Fe+Al_2O_3)	Rendimiento de carbono (%)
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{1,5}$	52,7	1382
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_3$	35,8	1385
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{4,5}$	27,1	1432
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_6$	21,8	1312
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{7,5}$	18,2	1238
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_9$	15,7	1252
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{10,5}$	13,8	1191
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{16}$	9,5	1430
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{32}$	5,0	1200
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{64}$	2,5	430

Ejemplo 4

También se examinó el efecto del orden de adición de los elementos Co y Fe durante la preparación del catalizador. Se llevaron a cabo etapas de impregnación consecutivas y simultáneas, partiendo de disoluciones de $Co(AOC)_2$ y/o $Fe(NO_3)_3$.

La Tabla 7 representa el rendimiento de carbono para las muestras preparadas mediante impregnación consecutiva de metales (Co → Fe o Fe → Co) con respecto al catalizador preparado mediante coimpregnación (Co + Fe). La impregnación consecutiva Fe → Co proporciona un comportamiento igual al de la coimpregnación. Sin embargo, la secuencia de impregnación Co → Fe produce catalizadores con menores rendimiento de nanotubo de carbono. Desde el punto de vista industrial, la coimpregnación es la técnica deseada de preparación del catalizador de la presente invención.

Tabla 7: Efecto del orden de adición de disoluciones de Co y de Fe sobre el rendimiento relativo de carbono

Secuencia de impregnación	Co → Fe	Fe → Co
Rendimiento relativo de carbono	0,754	0,987

Ejemplo 5

La difracción de rayos X (XRD) y el análisis espectroscópico de Mössbauer, realizados sobre diferentes mezclas mecánicas de sales de Co y de Fe, han evidenciado la presencia de fases de α-Fe_2O_3, Fe_3O_4, Co_3O_4 y $CoFe_2O_4$ tras la calcinación a temperaturas mayores que 400ºC. La proporción relativa de estas fases depende de la composición de Co/Co + Fe. Por ejemplo, las fases de Co y de Fe observadas a diferentes Co/Co + Fe se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8: Fases de óxidos de Co y de Fe observadas mediante técnicas de XRD y de espectroscopía de Mössbauer como función de la composición de relación de Co/Co + Fe

	0 - 0,1	0,1 - 0,4	0,4 - 0,8	0,8 - 1,0
α-Fe_2O_3	X	X	X	X
Fe_3O_4		X		
Co_3O_4			X	X
$CoFe_2O_4$		X	X	

Para comprender el papel de la relación Co/Co + Fe sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores, se realizaron varios ensayos usando los compuestos modelo de óxido de cobalto y/o de hierro mencionados anteriormente. En la Tabla 9 se presentan los resultados de actividad. Se observa que la fase mixta de $CoFe_2O_4$ proporciona mayores rendimientos de carbono que los óxidos de cobalto o de hierro. En las condiciones de reacción experimentales, sólo se observó MW-CNT mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión para los compuestos $CoFe_2O_4$ y Co_3O_4. Usando óxidos de cobalto o de hierro, sólo se observó carbono amorfo (tal como carburo metálico o metalocarburo de óxido).

Tabla 9: Fases de óxido de Co y Fe observadas mediante técnicas de XRD y de espectroscopía de Mössbauer como función de la composición de relación de Co/Co + Fe

	Rendimiento de carbono (%)
α-Fe_2O_3	93
Fe_3O_4	132
Co_3O_4	137
$CoFe_2O_4$	474

A fin de verificar la presencia de los compuestos modelo de óxido de Co y de Fe anteriores, en las figuras 2, 3 y 4 se muestran patrones de difracción de XRD que corresponden a las diferentes formulaciones de catalizador $CoFe_2O_z(Al_2O_3)_w$. Se identificó una fase similar a $CoFe_2O_4$ para la composición de relación Co/Co + Fe entre 0,30-0,75 (Fig. 2), y las intensidades pico son mayores para la composición de Co/Co + Fe = 0,33 (Fig. 3). Para las muestras preparadas con diferente contenido de aluminio y Co/Co + Fe = 0,33, las señales que corresponden a la fase similar a $CoFeO_4$ están ligeramente desplazadas hacia mayores valores de 2e. Esto sugiere que se forma un agrupamiento de $CoFe_2Al_tO_n$ mediante una reacción en estado sólido durante la calcinación a mayor temperatura.

Para investigar el papel de átomos de aluminio en el catalizador $CoFe_2O_2(Al_2O_3)_w$, se realizaron experimentos de mezcladora mecánica de $Co(AOC)_2$ + $Fe(NO_3)_3$ y $Al(OH)_3$ en un molino de bolas durante 30 minutos, seguido de una etapa de secado (120ºC, 30 minutos) y de calcinación (700ºC, 15 minutos). En la Tabla 10 se muestra la actividad de las diferentes muestras preparadas. De los resultados obtenidos, se concluye que tanto la composición de relación Co/Co + Fe como la presencia de $Al(OH)_3$ desempeñan un papel importante en el comportamiento del catalizador para la producción de nanotubos de carbono. Los resultados de la Tabla 10 también indican que la coimpregnación es el mejor método para preparar el catalizador $CoFe_2Al_tO_n$ para la producción de nanotubos de carbono.

Tabla 10: Actividad de los catalizadores preparados mediante diferentes métodos

Procedimiento de preparación del catalizador	Método de preparación del catalizador	Co/Co+Fe	Rendimiento de carbono (%)
$Co(AOC)_2$ + $Fe(NO_3)_3$	Mezcla mecánica	0,33	311
$Co(AOC)_2$ + $Fe(NO_3)_3$ + Al $(OH)_3$	Mezcla mecánica	0,50	894
$Co(AOC)_2$ + $Fe(NO_3)_3$ + Al $(OH)_3$	Mezcla mecánica	0,33	932
$Co(AOC)_2$ + $Fe(NO_3)_3$ + Al $(OH)_3$	Impregnación	0,33	1200

Ejemplo 6

En la Tabla 11 se muestra el efecto del tipo de soporte de hidróxido de aluminio sobre las propiedades catalíticas del catalizador $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{32}$. Estos compuestos de aluminio forman diferentes estructuras cristalográficas, y muestran diferencias en las propiedades de superficie específica y de ácido-base.

Tabla 11: Efecto de la naturaleza del soporte catalítico sobre el rendimiento de carbono

Tipo de soporte	gibbsita 1	gibbsita 2	gibbsita 3	bayerita (20-60 mm)	alúmina γ-Al_2O_3
pH en disolución (después de 24h)	7,8	7,9	8,1	9,0	7,5
Superficie específica m^2/g	186	193	238	198	250
Rendimiento de carbono (%)	140	177	1200	1130	283
VP (cc/g)	0,25	0,26	0,28	0,25	0,71
Diámetro medio de poro (A°)	39	39	37	38	74
Tamaño de partículas (nm) como se determina mediante XRD	>150	>150	48	120	--

Los resultados de la Tabla 11 muestran claramente que Al(OH)3 proporciona catalizadores más eficaces que los soportes AlOOH y γ-Al2O3 en la producción de nanotubos de carbono. El carácter básico del soporte Al(OH)3 potencia el rendimiento de carbono. Gibbsita y bayerita son soportes Al(OH)3 adecuados o agentes precipitantes para la preparación de los catalizadores CoFe2Oz(Al2O3)w de la presente invención. Tamaños más pequeños de partículas del soporte Al(OH)3 proporcionan mayores superficies específicas de BET, y por lo tanto dispersión metálica en la superficie de Co y Fe y rendimiento de los CNT.

Ejemplo 7

El diámetro del nanotubo de carbono está influido por diferentes parámetros, tal como la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y el tamaño de partículas metálicas. La Tabla 12 muestra la variación del diámetro del nanotubo de carbono MWNT, según se determina mediante técnica de microscopía electrónica de transmisión, como función del tiempo de reacción para dos formulaciones catalíticas. Los resultados muestran claramente que el diámetro del nanotubo de carbono aumenta progresivamente en función del tiempo de reacción.

La figura 5 muestra la variación de la distribución de tamaños de partículas del catalizador, determinada mediante técnica de dispersión de luz, para diferentes composiciones de $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_w$. Como se esperaba, los tamaños de partículas aumentan cuando aumenta la composición de Co y Fe en el catalizador, y por lo tanto se obtienen mayores diámetros del nanotubo de carbono.

Tabla 12: Variación del diámetro de nanotubo de carbono de múltiples paredes en función del tiempo de reacción y de la composición del catalizador $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_w$

Tiempo de reacción (min.)	10	20	30	60
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{4,5}$	13,0 nm	13,5 nm	14,7 nm	14,9 nm
$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{32}$	8,5 nm	10,6 nm	10,8 nm	12,3 nm

En la figura 6 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión del nanotubo de carbono de múltiples paredes sintetizado sobre el catalizador $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_w$ después de 20 minutos y 60 minutos de reacción.

Ejemplo 8

A fin de caracterizar las fases de Co y Fe presentes en los catalizadores $CoFe_2O_z(Al_2O_3)$, se llevaron a cabo análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X sobre $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{4,5}$, $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{7,5}$, $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{10,5}$ y sobre los compuestos modelo Co_3O_4, Fe_2O_3 y $CoFe_2O_4$. Estos resultados se muestran en las figuras 7-10, respectivamente. A partir de estas figuras, está claro que la posición del pico y la forma de las señales de XPS son similares para las tres composiciones catalíticas $CoFe_2O_z(Al_2O_3)_w$. También corresponden al compuesto modelo $CoFe_2O_4$, que está de acuerdo con los resultados de XRD mostrados en las figuras 2-4.

Ejemplo 9

Se examinó el efecto de la temperatura de reacción (intervalo de temperaturas de 600-800ºC) sobre el rendimiento de nanotubo de carbono y el diámetro exterior usando la formulación catalítica $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{32}$. Los resultados de estos experimentos se muestran en las figuras 11 y 12, respectivamente. El rendimiento óptimo de carbono se obtiene a 700ºC (1400%). En esta condición de reacción, el diámetro de CNT es de aproximadamente 9 nm. Se producen CNT de múltiples paredes muy delgadas, que tienen un diámetro exterior entre 6-7 nm, a temperaturas de reacción entre 650-675ºC. A T > 700ºC, el diámetro del CNT aumenta mientras que el rendimiento de CNT disminuye de forma continua debido a la sinterización tanto de la fase activa como del soporte catalítico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la síntesis de un sistema de catalizador para la conversión selectiva de hidrocarburos en nanotubos de carbono de paredes múltiples e hidrógeno, comprendiendo dicho catalizador un compuesto de fórmula:

$$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_w$$

en la que $4,5 \leq w \leq 32$

comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:

- sintetizar un precursor de hidróxido de la fórmula $CoFe_2(OH)_8(Al(OH)_3)_q$, en la que q está comprendido entre 9 y 64, mediante una reacción entre compuestos de cobalto, de hierro y de aluminio llevada a cabo según un procedimiento seleccionado de entre el grupo que consiste en impregnación, coprecipitación, sol-gel y complejación con citrato;

- tratar térmicamente dicho precursor de hidróxido para formar el compuesto.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto es $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{4,5}$, $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{16}$ o $CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{32}$.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto se obtiene mediante un tratamiento térmico de un precursor de hidróxido de la fórmula

$$CoFe_2(OH)_8(Al(OH)_3)_{32} \text{ o } CoFe_2(OH)_8(Al(OH)_3)_{64}.$$

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha impregnación es una impregnación simultánea.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha disolución metálica comprende acetato de cobalto o nitrato de cobalto, acetato de hierro o nitrato de hierro.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende la etapa adicional de secar el hidróxido mixto impregnado o coprecipitado a temperaturas entre 60ºC-120ºC durante 1 a 4 horas.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de calcinar el hidróxido mixto impregnado o coprecipitado a temperaturas entre 350ºC y 800ºC durante 10 minutos a 1 hora.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la calcinación comprende dos etapas, comprendiendo una primera etapa calentar en un flujo de nitrógeno a una temperatura comprendida entre 120ºC y 350ºC a una velocidad de calentamiento entre 5ºC y 20ºC por minuto y permanecer isotérmicamente a las mismas condiciones entre 0,5 y 4 horas, y comprendiendo una segunda etapa calentar en un flujo de nitrógeno entre 450ºC y 700ºC a una velocidad de calentamiento entre 5ºC y 20ºC por minuto, y permanecer isotérmicamente entre 0,5 y 2 horas.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la primera etapa comprende calentar en un flujo de nitrógeno a una temperatura comprendida entre 120ºC y 350ºC a una velocidad de calentamiento entre 5ºC y 20ºC por minuto y permanecer isotérmicamente en las mismas condiciones entre 1 y 2 horas, y comprendiendo la segunda etapa un calentamiento en un flujo de nitrógeno entre 500ºC y 600ºC a una velocidad de calentamiento entre 5ºC y 20ºC por minuto, y permanecer isotérmicamente entre 0,5 y 2 horas.

10. Procedimiento para la conversión selectiva de hidrocarburos en nanotubos de carbono de paredes múltiples e hidrógeno, que comprende las etapas siguientes:

- proporcionar un sistema de catalizador según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;

- poner en contacto el sistema de catalizador con una fuente de carbono en condiciones de producción de nanotubos de carbono de paredes múltiples definidas por una temperatura de reacción entre 600ºC y 1100ºC, preferentemente entre 650ºC y 950ºC;

- extraer los nanotubos de paredes múltiples.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la fuente de carbono es una olefina, un alcano o una mezcla de los mismos.

12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la olefina es etileno y/o propileno.

13. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el alcano es metano y/o etano o gas natural.

14. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la conversión selectiva de hidrocarburos en nanotubos de carbono de paredes múltiples e hidrógeno se lleva a cabo según un procedimiento de lecho catalítico de película delgada, un procedimiento de lecho móvil o un procedimiento de horno giratorio.

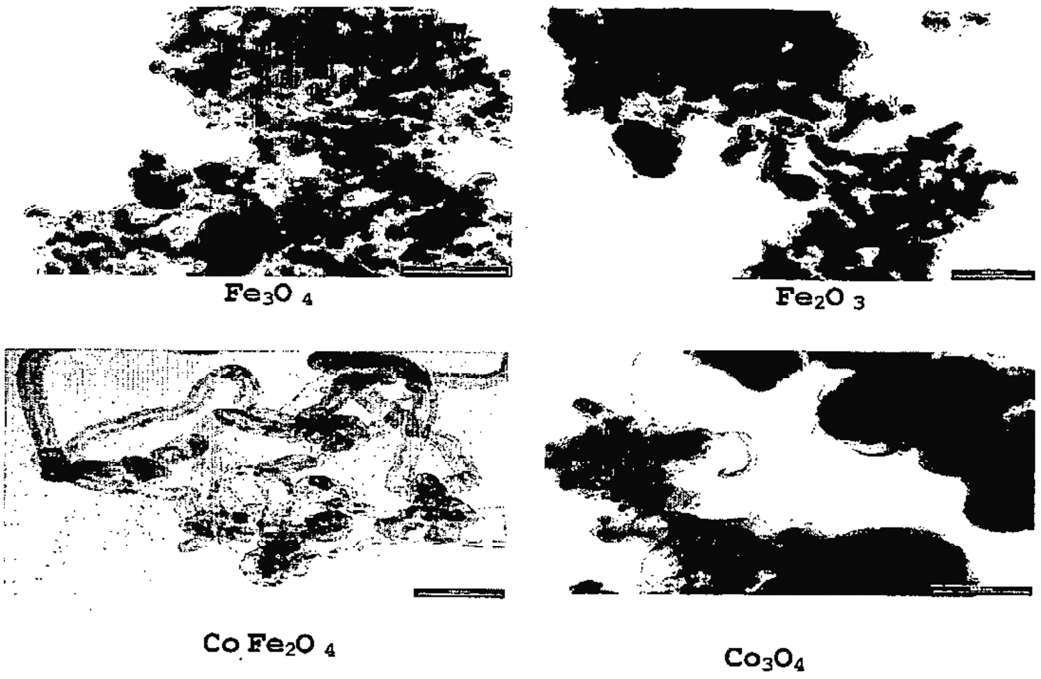

Fe3O 4
Fe2O 3
Co Fe2O 4
Co3O4

Fig. 1

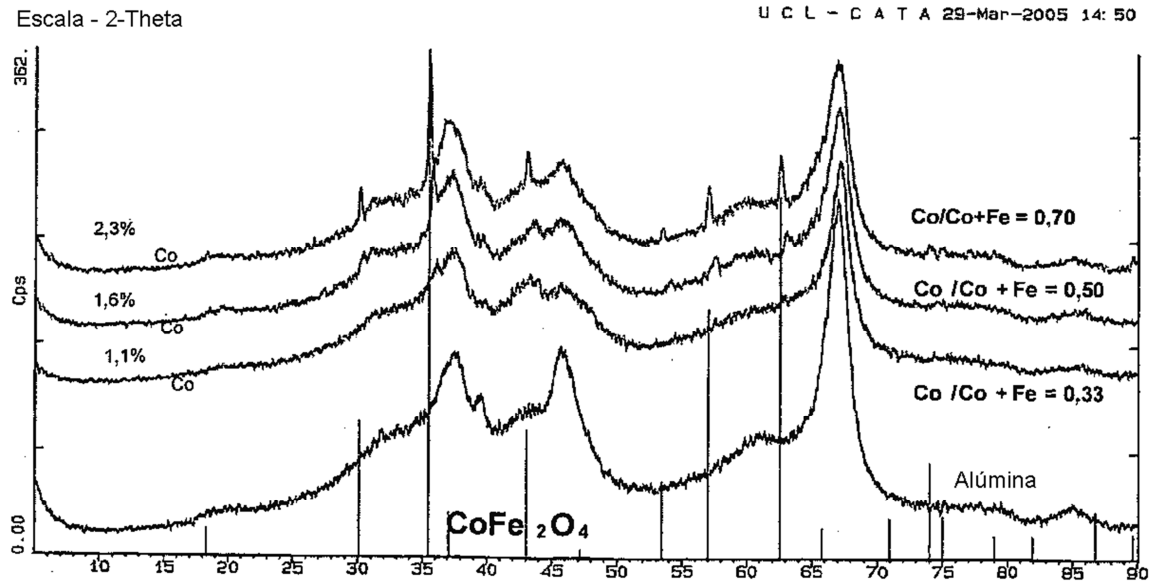

Escala - 2-Theta
U C L - C A T A 29-Mar-2005 14: 50
362.
Cps
0.00
2,3%
Co
1,6%
Co
1,1%
Co
Co/Co+Fe = 0,70
Co /Co + Fe = 0,50
Co /Co + Fe = 0,33
Alúmina
CoFe 2O4
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90

Fig. 2

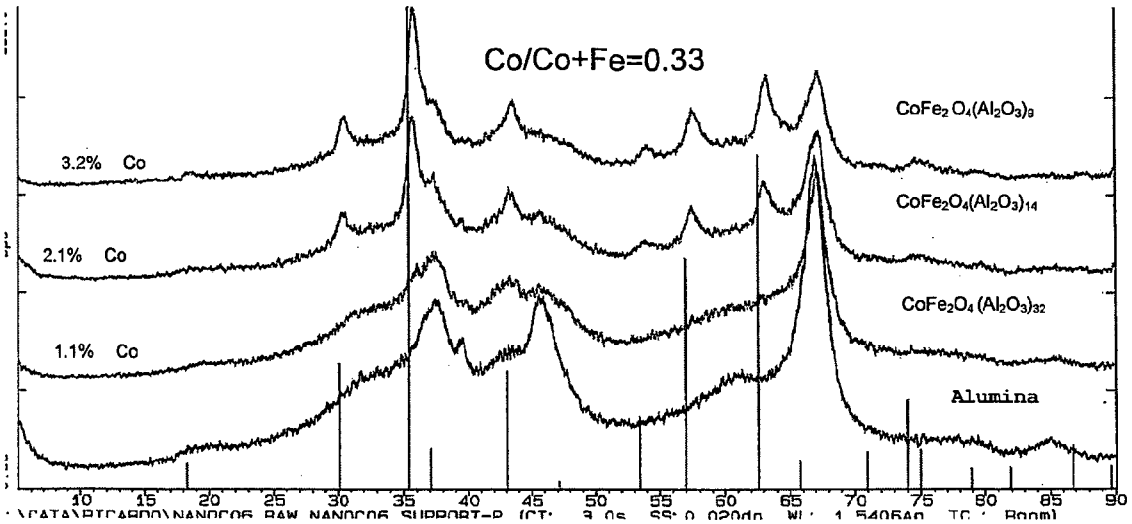

Co/Co+Fe=0.33
3.2% Co
2.1% Co
1.1% Co
CoFe2 O4(Al2O3)9
CoFe2O4(Al2O3)14
CoFe2O4 (Al2O3)32
Alumina
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90

Fig. 3

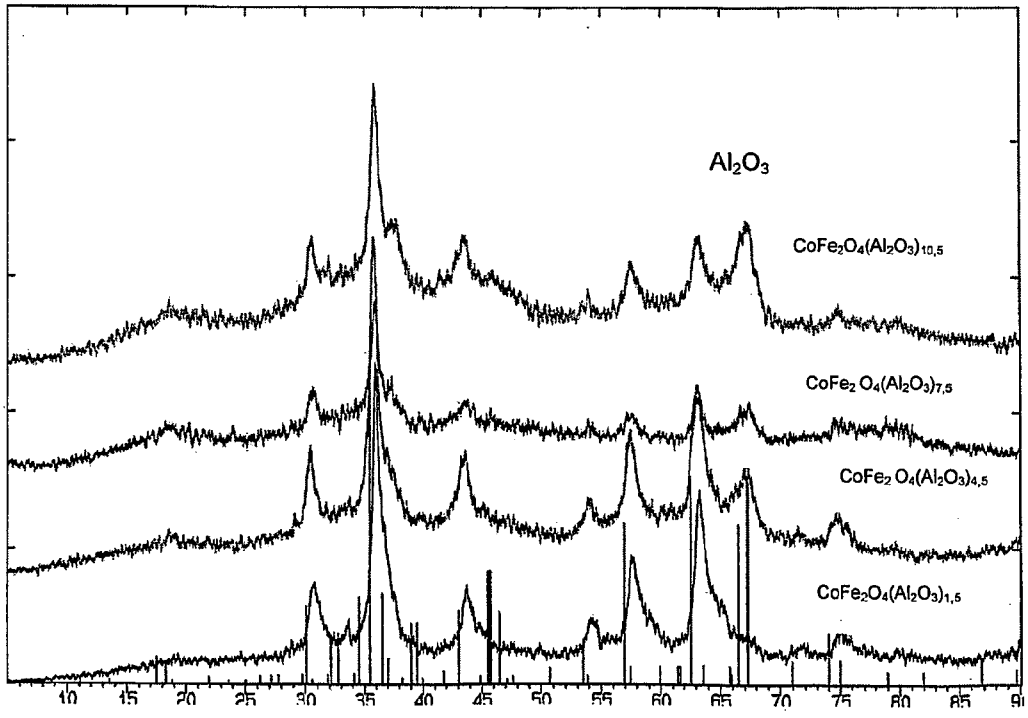

Al2O3
CoFe2O4(Al2O3)10,5
CoFe2 O4(Al2O3)7,5
CoFe2 O4(Al2O3)4,5
CoFe2O4(Al2O3)1,5
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85

Fig. 4

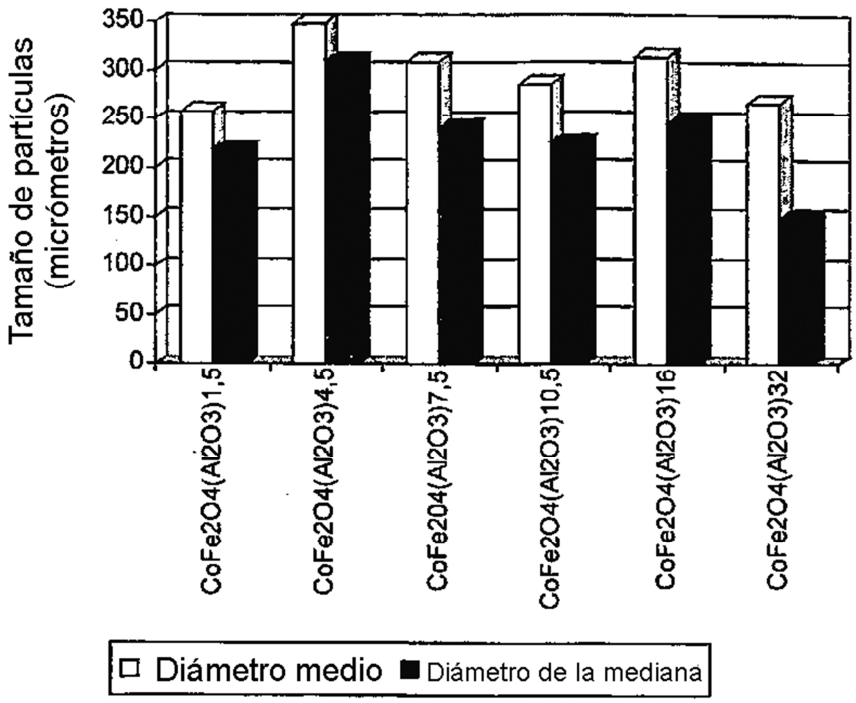
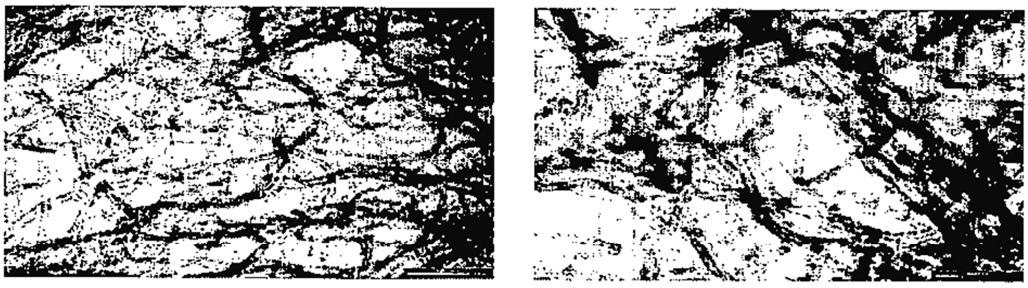


Fig. 5



$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{32}$ t_r= 20 min

$CoFe_2O_4(Al_2O_3)_{32}$ t_r= 60

Fig. 6

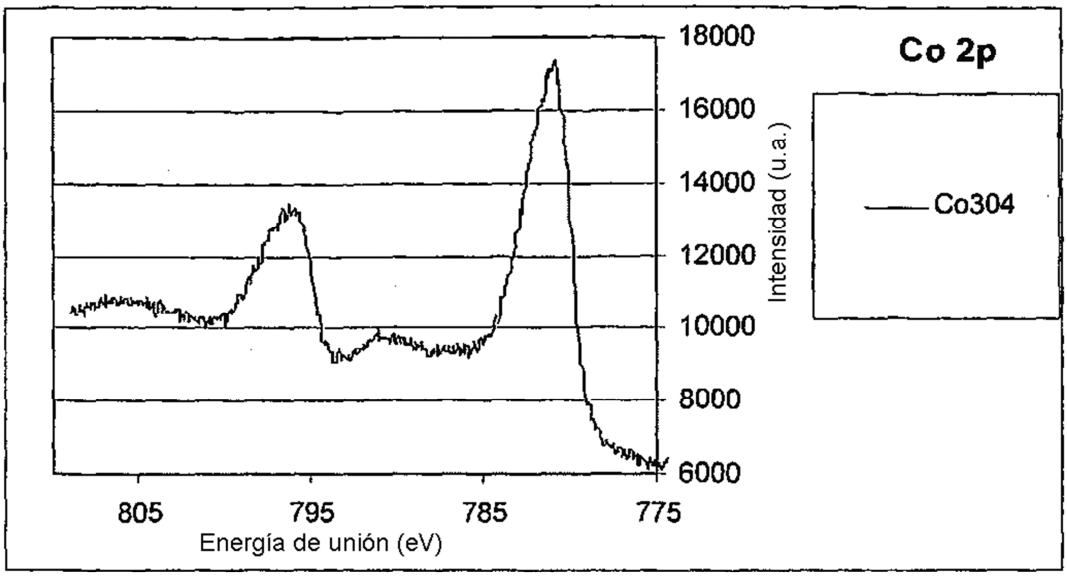

Co 2p
Co304
Intensidad (u.a.)
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
805
795
785
775
Energía de unión (eV)

Fig. 7

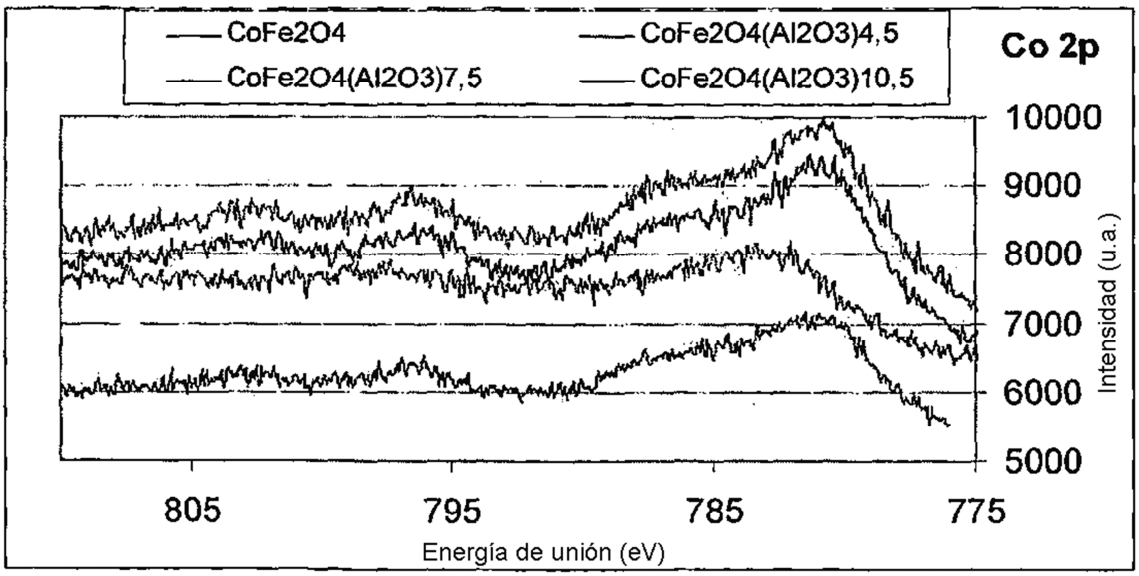

CoFe2O4
CoFe2O4(Al2O3)4,5
CoFe2O4(Al2O3)7,5
CoFe2O4(Al2O3)10,5
Co 2p
Intensidad (u.a.)
10000
9000
8000
7000
6000
5000
805
795
785
775
Energía de unión (eV)

Fig. 8

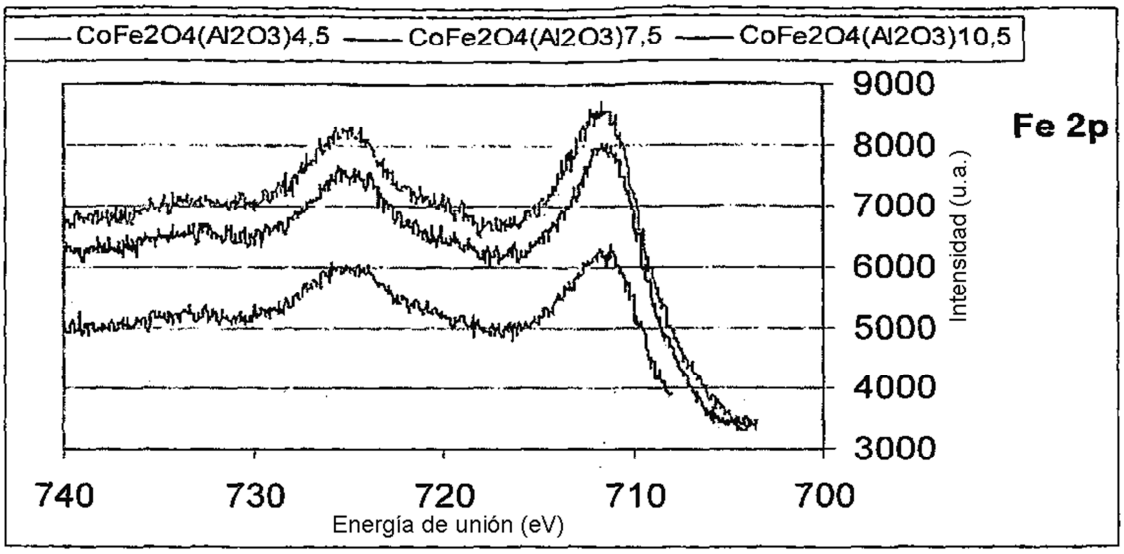

CoFe2O4(Al2O3)4,5
CoFe2O4(Al2O3)7,5
CoFe2O4(Al2O3)10,5
Fe 2p
Intensidad (u.a.)
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
740
730
720
710
700
Energía de unión (eV)

Fig. 9

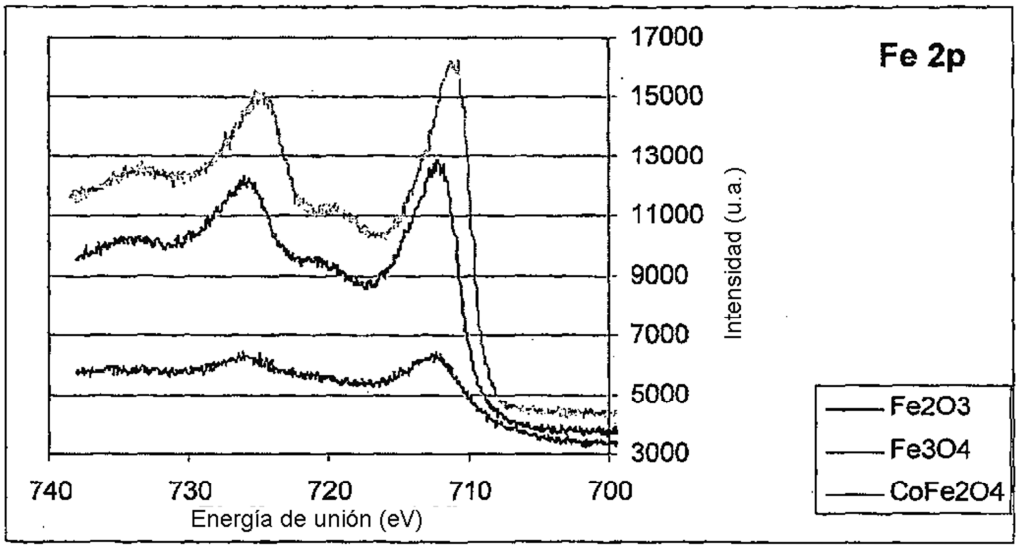

Fe 2p
Intensidad (u.a.)
17000
15000
13000
11000
9000
7000
5000
3000
740
730
720
710
700
Energía de unión (eV)
Fe2O3
Fe3O4
CoFe2O4

Fig. 10

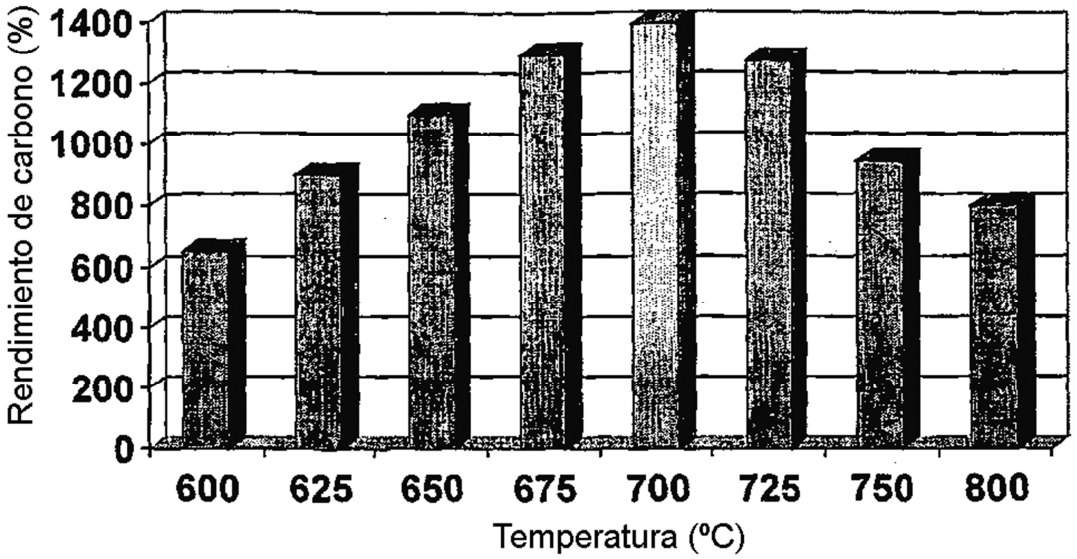

Rendimiento de carbono (%)
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
600
625
650
675
700
725
750
800
Temperatura (ºC)

Fig. 11

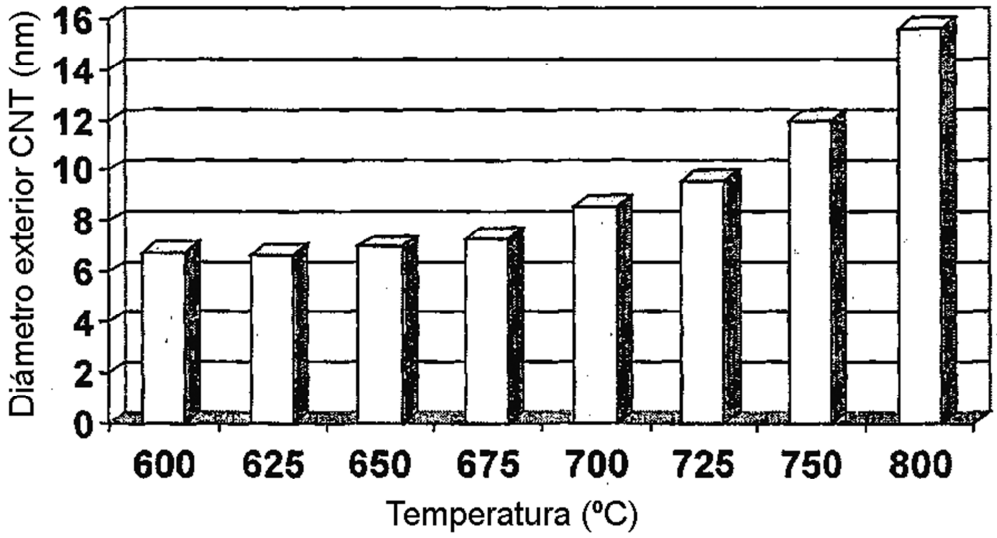

Diámetro exterior CNT (nm)
16
14
12
10
8
6
4
2
0
600
625
650
675
700
725
750
800
Temperatura (ºC)

Fig. 12