

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 056**

51 Int. Cl.:

C01B 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2008 E 08103248 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 1980530**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de nanotubos de carbono a partir de materias primas renovables**

30 Prioridad:

06.04.2007 FR 0702581

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

27.12.2016

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**BORDERE, SERGE;
COCHARD, DANIEL;
DUTILH, ERIC;
GAILLARD, PATRICE;
LOZOWSKI, ANDRÉ y
PLEE, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 595 056 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

Procedimiento de fabricación de nanotubos de carbono a partir de materias primas renovables

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento industrial de fabricación de nanotubos de carbono a partir de materias primas renovables.

10 De manera más precisa, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de nanotubos de carbono (NTC en abreviatura) que utiliza como fuente de carbono un alqueno como el etileno obtenido por deshidratación de un alcohol como el etanol procedente de la fermentación de materias vegetales. Las materias vegetales presentan la ventaja de poder cultivarse en grandes cantidades, de acuerdo con la demanda, en la mayor parte del mundo y de ser renovables.

Técnica anterior

15 Los NTC son objeto en los últimos años de una intensa investigación, con vistas a sustituir el negro de carbono volátil y difícil de manipular en todas sus aplicaciones. Los NTC presentan, además, la ventaja de conferirle unas propiedades mecánicas y unas propiedades de conducción eléctrica y/o térmica mejoradas a cualquier material compuesto que los contenga, al menos iguales a las del negro de carbono con unas cantidades más bajas. Sus buenas propiedades mecánicas y, en particular, de resistencia a la elongación están ligadas en parte a unos factores de forma (longitud/diámetro) muy altos.

20 Estos se componen de una o de varias láminas gráficas dispuestas de forma concéntrica alrededor de un eje longitudinal. Para unos nanotubos compuestos por una única lámina, se habla de SWNT (siglas en inglés de *Single Wall Nanotubes*, nanotubos de pared única en español) y para unos nanotubos compuestos por varias láminas concéntricas, se habla entonces de MWNT (siglas en inglés de *Multi Wall Nanotubes*, nanotubos de pared múltiple en español). Los SWNT son, en general, más difíciles de fabricar que los MWNT.

25 Los nanotubos de carbono pueden fabricarse de acuerdo con diferentes procedimientos como la descarga eléctrica, la ablación con láser, la deposición química de vapor (CVD, siglas en inglés de *Chemical Vapor Deposition*) o la deposición física de vapor (PVD, siglas en inglés de *Chemical Vapor Deposition*).

30 De acuerdo con la solicitante, el procedimiento de fabricación de los NTC más prometedor en términos de calidad de los NTC, de reproducibilidad de las características de los NTC y de productividad es el procedimiento CVD. Este procedimiento consiste en inyectar una fuente de gas rico en carbono, dentro de un reactor que contiene un catalizador metálico llevado a alta temperatura; en contacto con el metal, la fuente de gas se descompone en NTC de hoja gráfica y en hidrógeno. En general, el catalizador está constituido por un metal catalítico como el hierro, el cobalto, el níquel, el molibdeno, soportado por un sustrato sólido, en forma de gránulos, y químicamente inerte, como la alúmina, la sílice, la magnesia o incluso el carbono.

Las fuentes gaseosas de carbono utilizadas por lo general son el metano, el etano, el etileno, el acetileno y el benceno.

35 A título de ejemplo de documentos que describen este procedimiento CVD, se puede citar el documento WO 86/03455 de Hyperion Catalysis International Inc. que se puede considerar como una de las patentes básicas sobre la síntesis de los NTC; este documento describe unas fibrillas de carbono (antigua denominación de los NTC) casi cilíndricas, cuyo diámetro está comprendido entre 3,5 y 70 nm y cuyo factor de forma es superior o igual a 100, así como su procedimiento de preparación.

40 Los NTC se sintetizan mediante la puesta en contacto de un catalizador que contiene hierro (por ejemplo Fe_3O_4 , Fe sobre un soporte de carbón, Fe sobre un soporte de alúmina o Fe sobre un soporte de fibrilla de carbono) con un compuesto gaseoso rico en carbono, como un hidrocarburo, en presencia de otro gas capaz de reaccionar con el compuesto gaseoso rico en carbono; la síntesis se realiza a una temperatura seleccionada en la gama que va de 850 °C a 1.200 °C. El catalizador se prepara mediante impregnación en seco, mediante precipitación o mediante impregnación por vía húmeda.

No se ofrece ninguna información sobre la productividad (que se expresaría como la masa de fibrillas formadas por gramo de catalizador y por unidad de tiempo), con la excepción del hecho de que es preciso trabajar, en el caso en el que el compuesto gaseoso que contiene carbono es el benceno, a más de 800 °C.

50 Otros documentos describen algunas mejoras de este procedimiento, como la utilización de un lecho fluidizado continuo de catalizador, que permite controlar el estado de agregación del catalizador y de los materiales

carbonosos formados (véase por ejemplo el documento WO 02/94713A1 en nombre de la Universidad de Tsinghua y el documento FR 2 826 646 INPT).

Los NTC fabricados se "fijan" sobre los gránulos del catalizador en forma de una red tridimensional enmarañada, formando unos agregados tradicionalmente del orden de entre 300 y 600 μm .

5 Los NTC así obtenidos se pueden utilizar tal cual en la mayoría de las aplicaciones; pero también se les puede someter a una etapa adicional posterior de purificación, destinada a separar los NTC de los gránulos del soporte catalítico.

10 El límite de tamaño de los agregados de NTC se consigue, por ejemplo, cuando todos los sitios catalíticos disponibles han reaccionado y/o cuando el enmarañamiento de los NTC alrededor del soporte reduce la difusión de los gases reactivos (de la fuente de carbono) hacia los sitios catalíticos así como la superficie de catalizador que puede reaccionar.

15 El procedimiento utilizado mayoritariamente para la fabricación de las fuentes gaseosas de carbono como los hidrocarburos gaseosos se basa en el craqueo a alta temperatura de fracciones de petróleo. Este procedimiento que exige unas temperaturas elevadas (al menos 800 °C) consume mucha energía. Además, implementa petróleo cuyos yacimientos se agotan rápidamente; su extracción es cada vez más difícil (pozos de grandes profundidades), necesitando unos equipos pesados y caros, que deben resistir a unas altas temperaturas (400-500 °C). El coste de fabricación de los gases de craqueo aumenta cada día, lo que va en contra de la producción en masa de NTC a bajo coste, condición esencial para garantizar las salidas comerciales en las aplicaciones que ponen en juego polímeros y resinas cargados con NTC.

20 A día de hoy, nadie se ha interesado en los procedimientos de fabricación industriales de las fuentes de carbono gaseosas aguas arriba de la producción de NTC.

25 El documento JP2007-070166 da a conocer, ciertamente, un procedimiento de producción de nanotubos de carbono a partir de una fuente de carbono de origen vegetal. Sin embargo, este procedimiento no se puede explotar a escala industrial. En efecto, la fuente de carbono procede de la gasificación de una biomasa mediante descomposición térmica a 700 °C seguida de un reformado a 1.150 °C. Este procedimiento genera una mezcla de diversas moléculas, rica en hidrocarburos líquidos pesados. Los nanotubos de carbono formados a partir de esta fuente de carbono son impuros y presentan un alto índice de coque. La obtención de nanotubos de carbono de calidad aceptable necesita unos elevados costes de purificación que, añadidos a los gastos energéticos asociados al procedimiento de gasificación a alta temperatura, afectan negativamente a la economía del procedimiento.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención permite liberarse del consumo de petróleo, reducir el consumo de energía y recurrir a unas fuentes gaseosas procedentes del cultivo de vegetales. También permite obtener unos nanotubos de carbono de buena calidad y, en particular, con una pureza adecuada a unas aplicaciones industriales exigentes, en particular en el campo de la electrónica.

35 Además de las ventajas mencionadas con anterioridad, el procedimiento de fabricación de los NTC de acuerdo con la invención permite mejorar significativamente la productividad del catalizador implementado y hacerlo sin que sea necesaria ninguna etapa adicional de purificación. Permite, además, el reciclado de subproductos sintetizados durante la fabricación de los NTC, un menor coste de fabricación y un balance energético favorable.

Resumen de la invención

40 De forma más precisa, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de nanotubos de carbono, que comprende las siguientes etapas:

a) la síntesis de alcohol(es) por fermentación de al menos una materia vegetal y eventualmente la purificación del producto obtenido;

b) la deshidratación del o de los alcohol(es) obtenido(s) en a) para producir, en un primer reactor, una mezcla de alqueno(s) y de agua y eventualmente la purificación del producto obtenido;

45 c) la introducción, en particular colocación en un lecho fluidizado, dentro de un segundo reactor, de un catalizador en polvo a una temperatura que va de 450 a 850 °C, comprendiendo este catalizador al menos un metal catalítico soportado por un sustrato sólido inerte, presentando los gránulos de catalizador un d_{50} inferior a 300 μm ;

50 d) la puesta en contacto del alqueno producido en b) con el catalizador en polvo, eventualmente en lecho fluidizado, de la etapa c) para formar en superficie de dicho catalizador unos nanotubos de carbono e hidrógeno mediante la descomposición catalítica de dicho alqueno;

e) la recuperación de los nanotubos de carbono producidos en d).

La primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención comprende la fermentación de al menos una materia vegetal para producir alcohol. Esta materia vegetal puede, en particular, seleccionarse entre los azúcares, el almidón y los extractos de plantas que los contienen, entre los cuales se puede citar la remolacha, la caña de azúcar, los cereales como el trigo, la cebada, el sorgo o el maíz, así como la patata, sin que esta lista sea limitativa. Como alternativa, puede tratarse de biomasa (mezcla de celulosa, hemicelulosa y lignina). Se obtiene entonces por fermentación, por ejemplo utilizando *Saccharomyces cerevisiae* o su mutante, el etanol. En una variante menos preferente, la materia vegetal puede ser una fuente de celulosa, como paja, madera o papel, que puede conducir por fermentación, en particular utilizando *Clostridium thyrobutylicum* o *acetobutylicum* o sus mutantes, a la producción de propanol y/o de butanol. La materia vegetal implementada se encuentra por lo general en forma hidrolizada antes de la etapa de fermentación. De este modo, esta etapa preliminar de hidrólisis permite, por ejemplo, la sacarificación del almidón para transformarlo en glucosa, o la transformación de la sucrosa en glucosa.

Estos procedimientos de fermentación los conoce bien el experto en la materia. Comprenden, por ejemplo, la fermentación de las materias vegetales en presencia de una o varias levaduras o de mutantes de estas levaduras (microorganismos naturalmente modificados como respuesta a un estrés químico o físico), seguida de una destilación que permite recuperar el alcohol, en particular el etanol, en forma de solución acuosa más concentrada que se trata a continuación con vistas a aumentar aun más su concentración molar en alcohol como el etanol.

El alcohol obtenido en esta primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención puede eventualmente purificarse. En particular, el etanol se obtiene por lo general mezclado con alcoholes más pesados, denominados alcoholes de Fusel, cuya composición depende de la materia vegetal utilizada y del proceso de fermentación. Estos comprenden por lo general aproximadamente un 50 % de alcohol isoamílico (C5) y algunos porcentajes de alcoholes en C3 y en C4 (isobutanol). Por lo tanto, se prefiere de acuerdo con la invención proceder a una purificación del alcohol producido por fermentación, por ejemplo mediante la absorción en unos filtros de tipo tamices moleculares, negro de carbono o ceolitas.

En la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, el alcohol obtenido por fermentación se deshidrata en un primer reactor en una mezcla de alqueno y de agua. Se prefiere que el alcohol se inyecte en la parte superior del primer reactor. Esta etapa de deshidratación es conduce, por lo general, en presencia de un catalizador, que puede ser en particular a base de silicalita en el caso del propanol o de γ -alúmina en el caso del etanol. Un ejemplo de catalizador adaptado a la deshidratación del etanol lo comercializa en particular la empresa EUROSUPPORT con el nombre comercial ESM 110®. Se trata de una alúmina trilóbica no dopada que contiene poco Na_2O residual (habitualmente un 0,04 %). El experto en la materia sabrá seleccionar las condiciones operativas óptimas para esta etapa de deshidratación. A título de ejemplo, se ha demostrado que un ratio entre el caudal volumétrico de etanol líquido y un volumen de catalizador de 1h^{-1} y una temperatura media del lecho catalítico de 400 °C conducían a una conversión casi total del etanol con una selectividad de etileno del orden de un 98 %.

El alqueno obtenido en esta etapa del procedimiento de acuerdo con la invención puede eventualmente estar constituido por una mezcla de alquenos, en particular en el caso de que el alcohol producido por fermentación estuviera constituido por una mezcla de etanol y de alcoholes de Fusel y no se haya purificado al final de la etapa (a). Por lo tanto resulta ventajoso en este caso prever una etapa de purificación de los alquenos obtenidos al final de la etapa (b), por ejemplo mediante la absorción en unos filtros de tipo tamices moleculares, negro de carbono o ceolitas.

El alqueno obtenido en esta segunda etapa está de preferencia constituido únicamente o mayoritariamente por etileno. Está destinado a transformarse en nanotubos de carbono mediante su paso por un catalizador en polvo, de manera ventajosa en lecho fluidizado.

Este catalizador comprende al menos un metal catalítico, de preferencia el hierro, soportado por un sustrato sólido inerte. Este catalizador en polvo puede, en particular, fabricarse mediante impregnación del sustrato sólido con una solución acuosa de dicho metal catalítico, de preferencia con agitación mecánica y por ejemplo a una temperatura de entre 100 y 150 °C, y a continuación calcinación del sustrato sólido así impregnado, en particular a una temperatura de entre 200 °C y 400 °C. El d50 de los gránulos de catalizador es inferior a 300 μm , de preferencia inferior a 200 μm y de manera preferente superior a 100 μm . Por "d50" se entiende en esta descripción el diámetro en el que es inferior al del 50 % en volumen de las partículas, medido por granulometría láser, en particular utilizando un aparato de tipo Malvern.

En la tercera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, este catalizador se pone de manera ventajosa (de preferencia sin haberse sometido a ningún tratamiento adicional) en lecho fluidizado dentro de un segundo reactor a una temperatura de entre 450 y 850 °C y, de preferencia, entre 500 y 700 °C. El tiempo de permanencia del catalizador en el lecho fluidizado puede, en particular, estar comprendido entre 30 minutos y 3 horas y ser, por ejemplo, de aproximadamente una hora.

En una variante, la etapa (c) se puede implementar en lecho fijo, en un reactor tubular horizontal o inclinado, introduciéndose el catalizador en uno de los extremos (en la parte superior en el caso de un reactor inclinado) y el gas en el otro extremo. El reactor tubular puede eventualmente ponerse en rotación en su eje longitudinal, como se describe en particular en el documento FR 1 445 236.

5 A continuación se realiza, en una cuarta etapa, la puesta en contacto del alqueno producido en b) con el catalizador en polvo, eventualmente en lecho fluidizado, de la etapa c) para formar en superficie de dicho catalizador unos nanotubos de carbono e hidrógeno por descomposición catalítica de dicho alqueno. El hecho de operar en lecho fluidizado permite optimizar el contacto entre los gases, en particular el alqueno, y el catalizador.

10 En esta etapa, se prefiere que el alqueno se mezcle con un flujo de hidrógeno y/o con al menos una parte del agua producida durante la deshidratación del alcohol en b), que puede en este caso inyectarse dentro del segundo reactor al mismo tiempo que el alqueno producido. Por otra parte, se prefiere que esta mezcla gaseosa se inyecte en la parte inferior del segundo reactor.

El índice de conversión del alqueno como el etileno se puede medir mediante cromatografía de manera continua, de forma que se evalúe el final de la reacción.

15 El hidrógeno producido por la reacción y los gases usados pueden evacuarse por la parte de arriba del reactor y quemarse con la antorcha, o el hidrógeno producido en esta etapa se puede enviar al menos en parte a un oxidador térmico para la combustión de los gases producidos durante las etapas a) a e) y/o reciclar al menos en parte en el segundo reactor. En una variante, el hidrógeno producido a lo largo de esta cuarta etapa se puede reinyectar en el segundo reactor.

20 Los nanotubos de carbono producidos en esta cuarta etapa se recuperan en la quinta etapa del procedimiento de acuerdo con la invención. Se encuentran, por tanto, fijados en los gránulos de catalizador y se pueden utilizar tal cual en sus diferentes aplicaciones. En una variante, sin embargo se puede prever una etapa adicional que permite separar los nanotubos de carbono de los gránulos de catalizador. Se prefiere, de acuerdo con la invención, que se secuencie la recuperación de los nanotubos de carbono.

25 En una forma preferente de realización de la invención, las anteriores etapas c) a e) se implementan simultáneamente de forma continua dentro del segundo reactor. De acuerdo con una forma preferente de la invención, el catalizador en polvo se inyecta dentro del segundo reactor en forma de impulsos, con inyección continua de los gases en la parte inferior y recuperación de los NTC producidos por desbordamiento en la parte superior del reactor.

30 De manera ventajosa, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende una etapa de molienda de los NTC obtenidos durante la etapa d) y/o e) con el fin de desaglomerar los NTC eventualmente enmarañados, formados sobre el catalizador, y de este modo reducir su granulometría. Esta etapa de molienda también permite hacer accesibles los sitios catalíticos activos del catalizador; en efecto, el enmarañado de los NTC alrededor del catalizador reduce la difusión de la mezcla reactiva gaseosa (mezcla de alqueno y de agua) hacia los sitios catalíticos así como la superficie reactiva del catalizador. De esto se deriva una productividad mejorada del catalizador gracias a esta etapa de molienda.

35 Esta etapa de molienda se puede implementar en frío o en caliente y realizarse de acuerdo con las técnicas conocidas operadas en aparatos tales como molino de bolas, de martillo, de muelas, de cuchillas, chorro de gas o cualquier otro sistema de molienda que pueda reducir el tamaño de la red enmarañada de NTC. De acuerdo con la invención, esta etapa de molienda es tal que permita reducir el tamaño de las partículas a un d_{50} de menos de $200 \mu\text{m}$, permitiendo al mismo tiempo su implementación posterior (etapa c) de acuerdo con una técnica de CVD (de preferencia en lecho fluidizado), lo que no sería posible si el d_{50} de los NTC al salir de la etapa de molienda fuera inferior a $100 \mu\text{m}$.

40 De manera preferente, la etapa de molienda se practica de acuerdo con una técnica de molienda por chorro de gas. Los gases utilizados como aporte de energía pueden de manera ventajosa ser los gases reactivos entrantes.

El dispositivo de molienda puede estar situado bien en un bucle externo que permite el reciclado eventual, total o parcial de los NTC molidos en el interior del reactor (molienda ex-situ), o bien de manera ventajosa situado en el interior del propio reactor de síntesis de los NTC (segundo reactor).

45 De este modo, al menos una parte de los NTC, resultante de la etapa d) se puede extraer del reactor de fabricación de los NTC hacia un dispositivo de molienda que opera de forma continua, y a continuación inyectarse en el segundo reactor.

También se puede realizar la molienda dentro del reactor de fabricación de los NTC, lo que evita extraer el polvo del

reactor y, por lo tanto, limita las pérdidas de carga y los riesgos de volatilización del polvo; por lo tanto la productividad se ve mejorada.

5 El dispositivo de molienda utiliza por lo general un sistema de chorros de gas a gran velocidad generados a través de inyectores que arrastran el polvo de NTC sobre unos blancos mantenidos por un soporte, permitiendo de este modo reducir la granulometría por impacto. La fluidización se puede realizar mediante estos únicos inyectores y/o asociarse a un flujo gaseoso difundido por un distribuidor dispuesto alrededor de estos inyectores. Las dimensiones del sistema de molienda y los caudales de entrada de gas utilizados se adaptan para obtener una buena fluidización y la granulometría deseada, según la dureza y la densidad del soporte catalítico.

10 Los nanotubos de carbono que pueden obtenerse según el procedimiento descrito se caracterizan por que comprenden carbono de origen renovable, es decir ^{14}C . En efecto, todas las muestras de carbono extraídas de organismos vivos, y en particular de la materia vegetal utilizada en la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, son una mezcla de tres isótopos: ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C en una relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ mantenida constante mediante el intercambio continuo del carbono con el entorno y que es igual a $1,2 \times 10^{-12}$. Aunque el ^{14}C sea radioactivo y su concentración decrezca por lo tanto con el paso del tiempo, su vida media es de 5.730 años, de modo que se estima que el contenido en ^{14}C es constante desde la extracción de la materia vegetal hasta la fabricación de los NTC e incluso hasta el final de su utilización.

15 De manera más precisa, se considera que los NTC obtenidos de acuerdo con la invención contienen al menos un 20 % en masa, de preferencia al menos un 50 % en masa, de carbono de origen renovable de la masa total de carbono. Dicho de otro modo, estos contienen al menos $0,2 \times 10^{-10}$ % en masa de ^{14}C , de preferencia al menos $0,6 \times 10^{-10}$ % en masa de ^{14}C .

El contenido en ^{14}C de los NTC se puede medir, por ejemplo, según las siguientes técnicas:

– Mediante espectrometría con centelleo líquido: este método consiste en contar unas partículas “Beta” resultantes de la desintegración del ^{14}C . Se mide la radiación Beta resultante de una muestra de masa conocida (número de átomos de carbono conocido) durante un cierto tiempo. Esta “radioactividad” es proporcional al número de átomos de ^{14}C , que de este modo se puede determinar. El ^{14}C presente en la muestra emite unas radiaciones β^- , que en contacto con el líquido centelleante (centelleador) dan nacimiento a unos fotones. Estos fotones tienen diferentes energías (comprendidas entre 0 y 156 keV) y forman lo que se llama un espectro de ^{14}C . De acuerdo con dos variantes de este método, el análisis trata bien sobre el CO_2 previamente producido por la muestra carbonada en una solución absorbente adecuada, o bien sobre el benceno tras la conversión previa de la muestra carbonosa en benceno.

– Mediante espectrometría de masa: la muestra se reduce en grafito o en CO_2 gaseoso, analizado en un espectrómetro de masa. Esta técnica utiliza un acelerador y un espectrómetro de masa para separar los iones ^{14}C de los ^{12}C y, por lo tanto, determinar la relación entre los dos isótopos.

35 Estos métodos de medición del contenido en ^{14}C de los materiales se describen de forma precisa en las normas ASTM D 6866 (en particular D6866-06) y en las normas ASTM D 7026 (en particular 7026-04). Estos métodos miden la relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de una muestra y la comparan con la relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de una muestra de referencia de origen 100 % renovable, para dar un porcentaje relativo de carbono de origen renovable en la muestra.

El método de medición utilizado de manera preferente en el caso de los NTC es la espectrometría de masa descrita en la norma ASTM D6866-06 (“accelerator mass spectroscopy”).

40 Los NTC preparados de acuerdo con la invención se pueden utilizar en todas las aplicaciones en las que los NTC se implementan, en particular en los campos en los que se buscan sus propiedades eléctricas (de acuerdo con la temperatura y su estructura, pueden ser conductores, semiconductores o aislantes), y/o en los campos en los que se buscan sus propiedades mecánicas, por ejemplo para el refuerzo de los materiales compuestos (los NTC son cien veces más resistentes y seis veces más ligeros que el acero). Por ejemplo, se puede citar la utilización de NTC en las composiciones macromoleculares destinadas, por ejemplo, al embalaje de componentes electrónicos, a la fabricación de conductos de gasolina (*fuel line*), de revestimientos (*coating*) antiestáticos, en los termistores, los electrodos para supercapacidades, etc.

Se describe la invención con más detalle en referencia a los ejemplos siguientes que se dan a título meramente ilustrativo y en modo alguno limitativo, y haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

50 La figura 1 es una vista de conjunto del procedimiento de acuerdo con la invención; y

La figura 2 ilustra un dispositivo de molienda instalado en el interior del propio reactor de síntesis de los NTC.

Ejemplos**Ejemplo 1:** Procedimiento de síntesis de NTC

5 Como se ilustra en la figura 1, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede implementar en una instalación que comprende una zona de deshidratación de etanol, una zona de síntesis de NTC y una zona de tratamiento de los efluentes gaseosos, permitiendo el conjunto producir NTC de forma continua.

10 En esta instalación, se vaporiza etanol al 96 % en una vaporizador **1**, a continuación se precalienta en un intercambiador térmico **2**, antes de inyectarlo en la parte superior de un primer reactor **3** de 127 mm de diámetro que contiene un lecho catalítico llevado a 300-400 °C y constituido por una capa de alúmina ESM110® de EUROSUPPORT, que representa un volumen de 12.700 cm³ y una masa de 6.500 g, siendo la relación de caudal volumétrico de etanol en el volumen de catalizador de 1h⁻¹. La mezcla de agua y de etileno producido dentro del reactor se enfría en el intercambiador térmico **4**, antes de enviarla hacia un separador gas-líquido **5** en el que se separan el etileno y el agua (mezclada eventualmente con algunos subproductos).

Se precalienta entonces el etileno así separado dentro de un intercambiador térmico **6**, y a continuación se envía a la parte inferior de un segundo reactor **7** de 25 cm de diámetro y 1 m de altura eficaz calentado a 700 °C.

15 El catalizador se ha preparado mediante impregnación de una solución de nitrato de hierro sobre una alúmina gamma Puralox SCCA 5-150 de diámetro central igual a aproximadamente 85 μm; la impregnación se ha realizado en lecho fluidizado bajo flujo de aire a 100 °C para conservar el polvo seco a lo largo de toda la operación. Al final de la impregnación, el polvo obtenido se ha calcinado con aire a 200 °C en lecho fluidizado durante 8 horas y a continuación en lecho fijo a 400 °C durante 16 horas.

20 Este catalizador en polvo se introduce a continuación por impulsos de aproximadamente 50 g dentro del reactor 7 que se alimenta simultáneamente con el etileno con un caudal de 4.000 NI/h, y de hidrógeno con un caudal de 1.000 NI/h, lo que corresponde a una presión parcial de etileno de 0,80.

Un análisis cromatográfico de los gases de salida del reactor 7 permite continuar la conversión del etileno en NTC.

25 Estos gases están mayoritariamente constituidos por hidrógeno y contienen también una pequeña proporción de etileno y eventualmente de metano y de etano.

Cuando la conversión del etileno en NTC es inferior al 70 %, se lleva a cabo de nuevo una inyección de catalizador dentro del reactor.

30 Los NTC (fijados en los gránulos de catalizador) se recuperan mediante desbordamiento dentro de un separador gas/sólido enfriado **9** en el que se les somete a un barrido con nitrógeno destinado a purgar el polvo de NTC de los residuos de gas combustibles. Esta operación permite recuperar, por una parte, los NTC brutos que tienen un d50 de 420 μm y una pureza del 93 % aproximadamente y, por otra parte, el nitrógeno usado que se envía como los gases de salida hacia un oxidador térmico **8**.

Ejemplo 2: Procedimiento de síntesis de NTC que comprende una etapa de molienda *in situ*

35 Se retoma el ejemplo descrito en el ejemplo 1, con la excepción de que se realiza una molienda con chorro de gas de los NTC dentro del reactor de síntesis.

40 La molienda se realiza a la temperatura de síntesis dentro de un reactor de síntesis de NTC 7 de acuerdo con la figura 2 provisto de un distribuidor poroso 71 equipado con una rampa de buses 72 que permite la inyección de gases 75 a gran velocidad impactando el polvo de NTC sobre unos blancos macizos 76 fijados sobre el distribuidor. El medio 73 se fluidiza gracias a esta corriente de gas 75, así como a una corriente de gas complementaria (de preferencia compuesta por gases reactivos) 74 que atraviesan el distribuidor 71.

El caudal de los diferentes flujos de gas y la dureza de inyección en los buses se regula para que el medio se mantenga fluidizado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de nanotubos de carbono, que comprende las siguientes etapas:
- a) la síntesis de alcohol(es) por fermentación de al menos una materia vegetal y eventualmente la purificación del producto obtenido;
- 5 b) la deshidratación del o de los alcohol(es) obtenido(s) en a) para producir, dentro de un primer reactor, una mezcla de alqueno(s) y de agua y eventualmente la purificación del producto obtenido;
- c) la introducción, en particular colocación en lecho fluidizado, dentro de un segundo reactor, de un catalizador en polvo a una temperatura que va de 450 a 850 °C, comprendiendo este catalizador al menos un metal catalítico soportado por un sustrato sólido inerte, presentando los gránulos de catalizador un d50 inferior a 300 µm;
- 10 d) la puesta en contacto del alqueno producido en b) con el catalizador en polvo, eventualmente en lecho fluidizado, de la etapa c) para formar en superficie de dicho catalizador unos nanotubos de carbono e hidrógeno por descomposición catalítica de dicho alqueno;
- e) la recuperación de los nanotubos de carbono producidos en d).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las etapas c) a e) se implementan simultáneamente de forma continua dentro del segundo reactor.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la materia vegetal se selecciona entre la remolacha; la caña de azúcar; los cereales como el maíz, el trigo, la cebada y el sorgo; la patata; la biomasa; y una fuente de celulosa.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** el cereal es el maíz.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el alcohol es el etanol.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la etapa b) se realiza por medio de un catalizador a base de γ -alúmina.
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la etapa c) se realiza a una temperatura de entre 500 °C y 700 °C.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el alqueno se mezcla en la etapa c) con un flujo de hidrógeno y/o con al menos una parte del agua producida durante la deshidratación del alcohol en b).
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el hidrógeno producido en d) se recicla al menos en parte dentro del segundo reactor.
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el metal catalítico es el hierro.
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador en polvo se fabrica mediante impregnación del sustrato sólido con una solución acuosa de dicho metal catalítico y a continuación calcinación del sustrato sólido así impregnado.
- 35 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de entre 200 °C y 400 °C.
13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el d50 de los gránulos de catalizador en polvo es inferior a 200 µm y de preferencia superior a 100 µm.

FIGURA 1

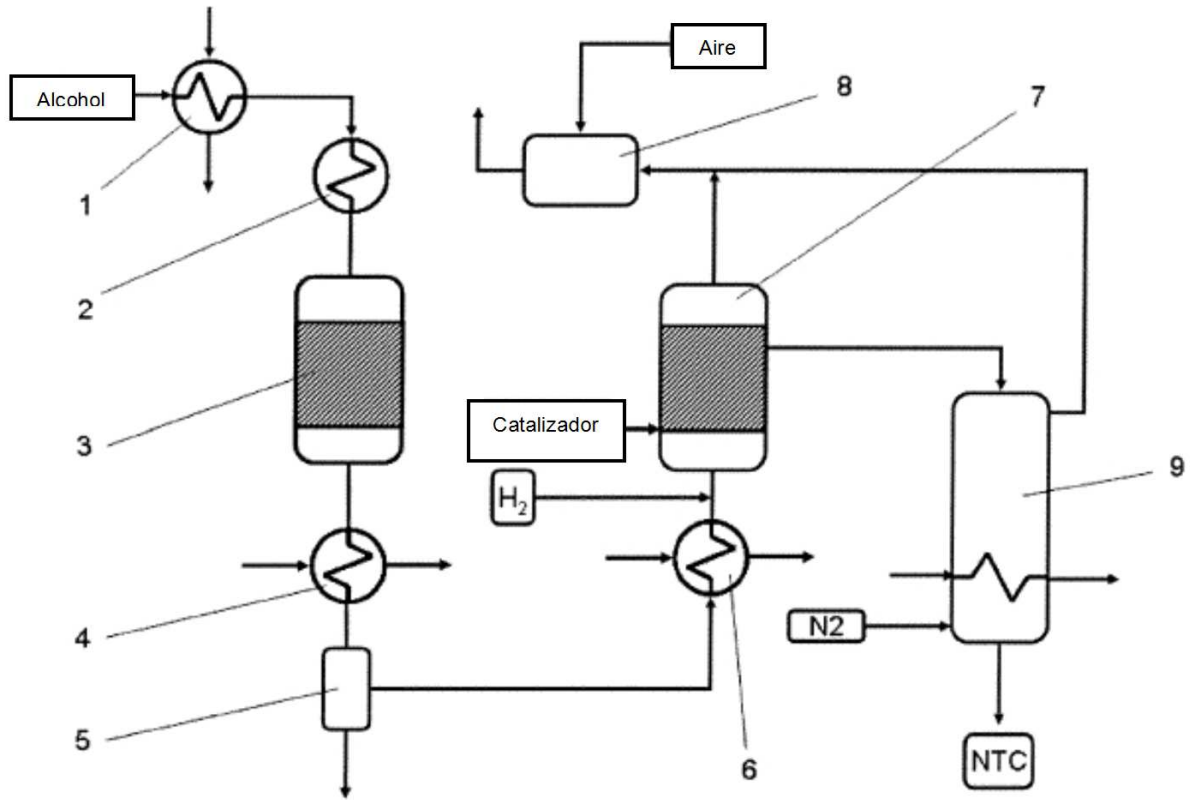


FIGURA 2

