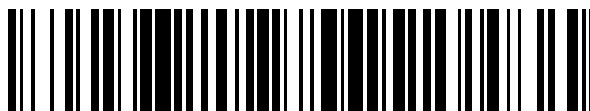


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 820**

51 Int. Cl.:

C01B 32/164 (2007.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2012 PCT/FR2012/050581**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12131225**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2012 E 12714815 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2688838**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de nanotubos de carbono**

30 Prioridad:

21.03.2011 FR 1152289

22.03.2011 US 201161466222 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2018

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**GAILLARD, PATRICE y
BORDERE, SERGE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 657 820 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

El invento se refiere a un procedimiento industrial de fabricación de nanotubos de carbono. Se refiere igualmente a un aparato para la puesta en práctica del procedimiento.

- 5 De una manera más precisa, el invento tiene por objetivo un procedimiento industrial de fabricación de nanotubos de carbono que consiste, por una parte, en producir nanotubos de carbono por síntesis por medio de una técnica de depósito químico en fase gaseosa (CVD), que utiliza un lecho fluido de un catalizador y, por otra parte, en recuperar los nanotubos de carbono producidos.

Técnica anterior

- 10 Los nanotubos de carbono son reconocidos hoy en día como materiales que presentan grandes ventajas, por el hecho de sus propiedades mecánicas, por sus proporciones en la forma (longitud/diámetro) muy elevadas, así como por sus propiedades eléctricas.

- 15 Se recuerda, en efecto, que los nanotubos de carbono (en lo sucesivo, NTC) poseen estructuras cristalinas particulares, de forma tubular, huecas y cerradas, compuestas por átomos situados regularmente en pentágonos, hexágonos y/o heptágonos, obtenidas a partir del carbono. Los NTC están constituidos en general por una o varias láminas de grafito enrolladas. Se distinguen de esta manera, los nanotubos mono-pared (Single Wall Nanotubes o SWNT) y los nanotubos multi-pared (Multi Wall Nanotubes o MWNT) .

- 20 Se recuerda, además, que los nanotubos de carbono tienen habitualmente un diámetro medio que va desde 0,1 a 200 nm, preferentemente de 0,1 a 100 nm, y más preferentemente de 0,4 a 50 nm y, mejor todavía, de 1 a 30 nm y ventajosamente una longitud de más de 0,1 μm y ventajosamente de 0,1 a 20 μm , por ejemplo, alrededor de 6 μm . De esta manera, su relación longitud/diámetro es ventajosamente superior a 10 y más a menudo superior a 100.

La producción de NTC puede obtenerse por diferentes procedimientos, sin embargo, aquí nos interesa el procedimiento de la síntesis por depósito químico en fase vapor (CVD) y en particular, la fase de recuperación de los NTC producidos en el reactor de síntesis.

- 25 De una manera general, los procedimientos de síntesis de NTC según la técnica CVD consisten en poner en contacto, a una temperatura comprendida entre 500 y 1500° C, una fuente de carbono con un catalizador, en general bajo la forma de granos de sustrato recubiertos de metal, colocados en un lecho fluido. Los NTC sintetizados se fijan sobre los granos del sustrato catalítico bajo la forma de una red tridimensional enrevesada, formando unos aglomerados de tamaño medio d_{50} superior a la centena de micrómetros, típicamente del orden de 300 a 600 micrómetros. El d_{50} representa el diámetro aparente del 50% de la población de aglomerados. Los NTC así obtenidos pueden ser utilizados tal y como se producen en la mayor parte de las aplicaciones; pero es igualmente posible someterlos a una etapa suplementaria ulterior de purificación, destinada a separar los NTC de los granos del sustrato catalítico y/o igualmente a disminuir el tamaño de los aglomerados de NTC.

- 35 Entre los metales utilizados para el catalizador, son citados de manera preferente el hierro Fe, el cobalto Co, el níquel Ni, el molibdeno Mo y entre los sustratos que soportan el metal catalítico, se encuentra la alúmina, la sílice, el magnesio o incluso el carbono.

Las fuentes gaseosas de carbono utilizadas generalmente son el metano, el etano, el butano, el propano, el etileno, el acetileno, el benceno, el metanol, el etanol, etc., solos o en mezcla.

- 40 Los nanotubos de carbono producidos en el reactor son recuperados. Dos técnicas conocidas a día de hoy pueden ser utilizadas.

- 45 Una primera técnica consiste en efectuar una fabricación y una recuperación por lotes, se habla igualmente de batch, se habla también de fabricación y recuperación en discontinuo. El carácter discontinuo es relativo a la parada en el funcionamiento del reactor hasta su enfriamiento. En efecto, el reactor se detiene después de la fabricación de cada lote, después se enfría y los agregados producidos son extraídos del reactor de tal manera que se recuperan los NTC producidos.

- 50 Se podrán recabar más detalles, en la solicitud de patente WO 03/002456 y en el esquema simplificado de la figura 1 que ilustran esta técnica. La técnica descrita consiste en colocar una masa MC definida de un polvo de composición granular catalítica procedente de un depósito 50, sobre un distribuidor 11 colocado en una columna de fluidificación de un reactor 40. La columna de fluidificación está conectada de manera estanca en la parte alta del reactor con una trampa recuperadora 13 destinada a recoger las eventuales partículas finas de la composición granular catalítica o de una mezcla de la composición granular catalítica y de los nanotubos. Cuando el reactor 40 alcanza la temperatura que permite la síntesis de los nanotubos de carbono a partir de los gases reactivos 60, el crecimiento de los nanotubos de carbono comienza y dura un tiempo predefinido. Al final del crecimiento, del

calentamiento, la fuente de carbono y el hidrógeno se detienen. La temperatura vuelve a la temperatura ambiente mediante un lento enfriamiento.

El polvo de aglomerados de los nanotubos es extraído del reactor mediante aspiración a partir de la línea 14 y almacenado.

5 Como ya ha sido definido anteriormente, la fabricación y la recuperación en discontinuo (batch) imponen una parada completa y una espera para que se enfríe el reactor.

Una segunda técnica consiste, al contrario que la primera, en una fabricación y una recuperación en continuo, no siendo detenido el reactor. La recuperación es continua y se hace mediante vertido en la cabeza del reactor.

10 Se podrán recabar más detalles del estado de la técnica constituida a través de la solicitud de patente publicada con el número EP 1 980 530, y del esquema simplificado de la figura 2 que ilustran esta técnica. El catalizador 50 en polvo es inyectado en forma de impulsiones, con una inyección en continuo de los gases reactivos 60 (fuente de carbono e hidrógeno) en el fondo del reactor 40 y la recuperación de los NTC producidos, mediante el vertido en continuo en la cabeza del reactor 40. Los NTC fijados sobre los granos del catalizador formando aglomerados, es decir, el polvo de los NTC, son recuperados mediante un vertido en un contenedor de enfriamiento 70 e inertizados del polvo de NTC mediante un barrido con nitrógeno 73 con el fin de purgar el polvo de NTC de los residuos de los gases combustibles. Esta operación permite recuperar los NTC brutos. Los NTC son acondicionados a continuación en los contenedores de transporte 90.

20 Nos podremos, igualmente, referir al estado de la técnica que constituye la patente US 5 500 200. Esta patente se refiere a un procedimiento de síntesis de NTC en el cual la recuperación de los NTC se realiza en continuo. Sin embargo, este documento no sugiere ni describe una solución práctica para realizar esta recuperación en continuo. Además, los ejemplos descritos en esta patente, son relativos a un gran número de ensayos que, en todos los casos, corresponden a la formación de lotes y muestran que las operaciones utilizadas corresponden a una síntesis por lote con un enfriamiento sistemático del reactor.

25 El Depositante ha constatado que las dos técnicas de recuperación de los NTC citados anteriormente, presentan inconvenientes en los dos casos. En el primer caso, el vaciado del reactor en discontinuo requiere un tiempo de enfriamiento que penaliza la productividad de una instalación industrial. En el segundo caso, la recuperación por vertido no permite recuperar los aglomerados más gruesos que se concentran sobre el distribuidor y entorpecen la buena fluidificación del lecho necesaria para trabajar en condiciones de producción industrial. El Depositante ha buscado resolver el problema de la recuperación de los NTC sin tener en cuenta los inconvenientes de las técnicas citadas anteriormente.

30 Se conoce igualmente el estado de la técnica constituida por los siguientes documentos:

- El documento EP 1 391 425 en el cual se describe un sistema de producción en continuo de nanotubos de carbono NTC para una producción en masa. La producción es continua, cuando el catalizador y los gases reactivos son introducidos continuamente y cuando los NTC salen en continuo del reactor. Según esta técnica, la recuperación se hace por una salida 5 baja lateral del reactor situada por encima del distribuidor de los gases reactivos 2 y conectada a una unidad de desgasificación 9.

40 - El documento US 2009/0169465 en el cual se describe igualmente un sistema de producción en continuo de nanotubos de carbono para una producción en masa. Como en el documento precedente, la recuperación de los NTC se hace por una salida lateral baja 122 del reactor por medio de una unidad 700 que utiliza un generador de presiones negativa 720, un contenedor de recuperación 710 con enfriamiento 740 que mantiene los NTC a unos 400° C o por debajo de esta temperatura. El esquema del sistema muestra que la salida lateral 122 de recuperación de los productos de síntesis está situada por encima de la rejilla de dispersión 126 de los gases reactivos. La rejilla de dispersión 126 corresponde al distribuidor de los gases descrito en el documento precedente. La recuperación de los NTC se efectúa abriendo una válvula situada en la línea de salida de los NTC, cuando se ha llevado a cabo la síntesis. Un dispositivo de detección de los gases residuales permite detectar el nivel de estos gases. El final de la síntesis se determina mediante este dispositivo de detección del nivel de los gases residuales desde el momento en el que el nivel alcanza un valor predeterminado.

50 - El documento KR 2009 0073341 en el cual se describe una unidad de recuperación para nanotubos de carbono que proceden de un reactor. La unidad incluye un tanque (contenedor) 710 y un tanque (contenedor) 750 para almacenar los NTC procedentes del recuperador. Este documento retoma el principio de recogida de los NTC descrito y esquematizado en el documento US 2009/0169465. La recuperación de los NTC se efectúa por una salida lateral baja del reactor a través de una unidad 700 que utiliza un generador de presiones negativas 720, un contenedor de recuperación 710 con enfriamiento 740. Los NTC proceden del conducto 711 conectado por encima del distribuidor de gas reactivo (placa 126).

55 - La publicación CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB. Vol 41 nº 14, 1 janvier 2003 (2003-01-01), pages 2855-2863, XP004465016. ISSN: 0008-6223 "Agglomerated CNTs syntherized in a fluidized bed reactor" en la cual se describe

- un sistema experimental para la síntesis de nanotubos de carbono en lecho fluido. El dispositivo experimental incluye un reactor provisto de una salida lateral de recuperación de los NTC en su parte baja. Se trata de un sistema experimental utilizado para estudiar el proceso de aglomeración, por crecimiento de los NTC. La publicación trata sobre el estudio de la evolución de los aglomerados de los NTC durante la descomposición del propileno sobre un catalizador de Fe/Mo/Al₂O₃ en un reactor de lecho fluido de 196 mm. Este documento describe únicamente la fase de síntesis a partir de una cantidad predefinida 4 de granos catalíticos hasta que se consigue el crecimiento de los NTC. El modo operativo de recuperación de los NTC producidos no está ni descrito, ni evocado. En todos los casos, el esquema experimental muestra que la salida de los productos de síntesis está situada por encima del distribuidor de los gases reactivos y no al pie del reactor.
- 5
- 10 El Depositante ha encontrado de forma sorprendente, una solución industrial que permite fabricar los NTC por síntesis según la técnica CVD en un reactor con recuperación de los NTC producidos sin que esta operación de recuperación penalice la productividad de la instalación industrial como es el caso con las técnicas que acaban de ser recordadas.
- 15 La solución propuesta consiste en realizar un vaciado secuencial del reactor en caliente procediendo a una recuperación de los aglomerados por debajo del reactor. De esta manera, por vaciado se entiende una extracción por el fondo del reactor, es decir por abajo del reactor, de los citados aglomerados que incluyen los NTC denominados a partir de ahora polvo de NTC. El carácter secuencial se refiere a la frecuencia de vaciado del reactor. Este vaciado tiene lugar a la frecuencia de llenado del reactor. Se efectúa entonces una parada en la inyección del catalizador mientras que la inyección de los gases reactivos puede mantenerse permanentemente, es decir sin ninguna parada. En una variante de realización puede preverse un mantenimiento de la inyección de los gases reactivos únicamente durante una duración predeterminada, y a continuación su parada, sin, por lo tanto, detener el calentamiento del reactor ni a fortiori esperar su enfriamiento para extraer el polvo de NTC (los aglomerados que incluyen los NTC).
- 20
- 25 De esta manera, en el presente invento, la recuperación de los NTC se realiza por extracción en caliente por el fondo del reactor, es decir por la parte de abajo del reactor y no por una salida lateral situada por encima del distribuidor de gas como en el estado de la técnica citada.
- 30 El reactor se considera lleno, cuando la altura del nivel del lecho fluido en el interior del reactor alcanza un nivel predeterminado llamado de llenado del reactor. Para conocer la altura del nivel del lecho fluido, el llenado del reactor está controlado, por ejemplo, por una sonda multi-puntos 10 situada en el interior del reactor, y los diferentes puntos de medida M1...M10 están situados a diferentes alturas y permiten conocer la evolución del nivel del lecho fluido en el reactor hasta que alcance el nivel de llenado deseado, el punto más alto M10 o un punto más bajo. La medida es, por ejemplo, una medida de la temperatura.
- 35 El vaciado por el pie del reactor es eficaz pues los aglomerados caen por gravedad (bajo el efecto de su peso) y pueden ser, de esta manera, fácilmente recuperados, sin tener que detener el calentamiento del reactor ni tener que esperar a que se enfríe. La duración del contacto de los granos catalíticos con los gases reactivos está optimizada al contrario que en una extracción en continuo. La extracción en continuo arrastra obligatoriamente a unos aglomerados para los cuales las reacciones en todos los lugares catalíticos no se han alcanzado completamente.
- 40 Ninguno de los documentos del estado de la técnica sugiere efectuar la recuperación de los NTC por el fondo del reactor a través de una salida en el fondo del reactor, es decir por la parte de abajo del citado reactor. Sin embargo, la realización de la extracción por el fondo del reactor a través de una salida en el fondo del reactor, es decir, por la parte de abajo del citado reactor permite extraer la totalidad del polvo de NTC incluyendo los aglomerados gruesos.
- 45 Por el contrario, en los documentos de la técnica anterior y en particular en el documento US 2009/0169465 considerado como el estado de la técnica más cercano, la recuperación de los NTC se efectúa a través de una salida lateral del reactor y no permite recuperar la totalidad de los NTC. El volumen acumulado por debajo de la citada salida de recuperación no puede ser recuperado. Para mejorar la recuperación y limpiar las paredes del reactor, este documento describe un reactor equipado con un sistema pivotante (162, 166). Tal sistema hace el funcionamiento y la realización del reactor más complejos. Además, el principio de una recuperación a través de una salida lateral discrimina la recuperación según el tamaño de los aglomerados. Los aglomerados más gruesos pueden, de esta manera, difícilmente ser recuperados.
- 50 El Depositante propone de una manera más particular, un procedimiento de fabricación de los NTC por síntesis según la técnica CVD en lecho fluido en el cual, la recuperación del polvo de NTC se realiza de manera secuencial en caliente. Durante una fase de síntesis, el catalizador se introduce por impulsión en el reactor, la fuente de carbono se introduce de manera continua. Antes de la fase de recuperación de los NTC, se detiene la introducción del catalizador, y prosigue la introducción de los gases reactivos todavía durante una duración determinada.
- 55 El polvo de NTC se extrae ahora en caliente, por el pie del reactor y se introduce en un contenedor de enfriamiento.
- No hay ninguna pérdida del tiempo de explotación, la fase de recuperación de los NTC producidos es compatible con una industrialización de la fabricación de los NTC. La solución propuesta permite optimizar los tiempos de

fabricación y los volúmenes fabricados, y, en consecuencia, la productividad de la instalación industrial de fabricación de nanotubos de carbono. Además, el aparato de puesta en marcha del procedimiento no necesita ningún sistema de limpieza de las paredes internas de la cuba del reactor como en el documento US 2009/0169465.

Resumen del invento

- 5 De una manera más precisa, el invento tiene por objetivo un procedimiento industrial de fabricación de nanotubos de carbono (NTC) que incluye una síntesis de los nanotubos de carbono por la descomposición de una fuente de carbono puesta en contacto en un reactor de lecho fluido a una temperatura de reacción comprendida entre 500° C y 1500° C con un catalizador bajo la forma de granos de sustrato recubiertos con un metal con recuperación de los nanotubos producidos, en el cual la recuperación de los nanotubos de carbono sintetizados en el reactor y fijados
- 10 sobre los granos del sustrato catalítico bajo la forma de una red tridimensional enrevesada, formando unos aglomerados que constituyen el polvo de los NTC, se realiza secuencialmente por sustracción en caliente, es decir, a la temperatura de reacción para la síntesis de los NTC, caracterizado principalmente por que la secuencia a la cual se realizan las sustracciones de los NTC corresponde a la frecuencia de llenado del reactor y, se realiza por el fondo del reactor a través de una salida en el fondo del reactor, es decir por la parte de abajo del citado reactor.
- 15 De una manera ventajosa, los NTC son extraídos a través de la salida del fondo del reactor, correspondiendo la citada salida a una salida de vaciado del reactor provista de un sistema obturador del tipo válvula, abierta de manera secuencial, estando conectada la salida de este sistema a un contenedor de enfriamiento y de almacenamiento apto para recibir el polvo de los NTC.

Las etapas puestas en marcha según el procedimiento son las siguientes:

- 20 1) Llevar la temperatura del reactor al valor deseado para la síntesis entre 500° C y 1500° C, preferentemente entre 600° C y 900° C, preferentemente 700° C durante una fase de inicialización y mantener esta temperatura, preferentemente con una carga de polvo de nanotubos de carbono en el reactor,
- 2) Una fase de síntesis de NTC durante una duración T1 determinada que consiste en:
- inyectar el catalizador por impulsión en el reactor por medio de un gas inerte,
- 25 - inyectar en continuo unos gases reactivos que incluyen la fuente de carbono en el reactor,
- 3) Una fase de recuperación en caliente de los NTC durante una duración T2 que consiste en:
- detener la inyección del catalizador,
 - continuar inyectando los gases reactivos que incluyen la fuente de carbono, o detener la inyección después de su mantenimiento durante una duración predeterminada tr,
- 30 - extraer el polvo de NTC por el fondo del reactor para introducirlo en un contenedor de enfriamiento.
- detener la extracción,
 - volver a comenzar una nueva fase 2).

Ventajosamente, el procedimiento se pone en marcha con una presión en el reactor pequeña, a saber, una presión correspondiente a la presión atmosférica.

- 35 La recuperación secuencial de los nanotubos de carbono (NTC) se realiza por extracción a través de una salida en el fondo del reactor provista de un sistema obturador del tipo válvula, que puede ser abierto de manera secuencial. La salida de este sistema está conectada a un contenedor de enfriamiento y de almacenamiento y apto para recibir el polvo de los NTC.

- 40 El catalizador está constituido por al menos un metal catalítico tal como el hierro, el cobalto, el níquel, el molibdeno, soportado por un sustrato sólido, bajo la forma de granos, y químicamente inerte, tal como la alúmina, la sílice, el magnesio o incluso el carbono.

- 45 El catalizador está bajo la forma de un polvo e incluye de una manera ventajosa al menos un metal catalítico, como, por ejemplo, el hierro, soportado por un sustrato sólido inerte, preferentemente un sustrato inorgánico y preferentemente un sustrato poroso tal como la alúmina del tipo gamma o thêta. Este catalizador polvoriento puede estar fabricado especialmente por impregnación del sustrato sólido con una solución acuosa del citado metal catalítico, preferentemente con agitación mecánica y, por ejemplo, a una temperatura de 100° C a 150° C, y a continuación una calcinación del sustrato sólido así impregnado, en particular a una temperatura de 200° C a 400° C. El diámetro medio d50 de los granos del catalizador está comprendido entre 50 micrómetros y 400 micrómetros.

- 50 La fuente gaseosa de carbono utilizada puede ser elegida entre el metano, el etano, el propano, el butano, el etileno, el acetileno, el benceno, el metanol, el etanol solos o mezclados. Esta fuente de carbono puede ser de origen

renovable como se describe en la solicitud de patente EP 1 980 530, a saber, de etileno obtenido por deshidratación de un alcohol tal como el etanol procedente de la fermentación de materias vegetales.

5 La fuente de carbono está de una manera ventajosa mezclada con un flujo de un agente reductor en estado gaseoso, por ejemplo, con un flujo de hidrógeno o de amoníaco, preferentemente con un flujo de hidrógeno. La relación fuente de carbono/hidrógeno está comprendida entre 90/10 y 60/40, preferentemente entre 70/30 y 80/20. De manera ventajosa, se utiliza la síntesis de los NTC con una mezcla de etileno/hidrógeno en una relación de 80/20.

En enfriamiento de los NTC en el contenedor se realiza con la ayuda de un gas inerte tal como el nitrógeno.

10 El invento describe igualmente un aparato para la puesta en marcha del procedimiento que incluye un reactor de lecho fluido que incluye a su vez una salida de vaciado para la extracción de los NTC en el pie del reactor, es decir por la parte de abajo del reactor, y un sistema obturador del tipo válvula para la recuperación de los NTC, situado a la salida de la extracción del reactor y apto para permitir una recuperación del polvo de NTC, de manera secuencial, a la temperatura de reacción para la síntesis.

15 El sistema obturador se realiza de manera ventajosa, mediante una válvula de recuperación de los NTC, elegida entre las válvulas mecánicas y de una manera más particular las válvulas mecánicas adaptadas a las condiciones de temperatura o entre las válvulas mecánicas como las válvulas en L o en J, adaptadas a las condiciones de temperatura. Preferentemente, la válvula se elige para poder funcionar al menos a la temperatura del polvo de NTC a la salida del reactor. Las válvulas en L o en J están constituidas por un tubo en L (L- válvulas) o en J (J- válvulas).
20 Con este tipo de válvulas, la parte más larga del tubo está conectada por su extremo con la salida de vaciado del reactor. De esta manera, el tubo se llena de polvo y sirve de tapón. Los tubos que constituyen este tipo de válvulas están dotados, en la parte acodada de la L o de la J, de unas entradas para permitir una inyección de gas inerte. De esta manera, para el vaciado del reactor, se inyecta el gas inerte y éste arrastra el polvo. Las válvulas en L o en J, están particularmente adaptadas a las instalaciones con transporte neumático.

De manera ventajosa,

25 El reactor incluye:

- un distribuidor que sustenta el lecho de polvo y que permite difundir los gases que entran de tal manera que se obtiene un lecho fluido,

- una entrada para el catalizador en la parte media y lateral de la cuba,

- una entrada para la fuente de carbono en la parte baja de la cuba,

30 - unos medios de detección del llenado de la cuba,

- la salida de recuperación de los nanotubos de carbono obtenidos por síntesis en el citado reactor, situada al pie del reactor en el fondo de la cuba conectada directamente con un orificio del distribuidor permitiendo el paso del polvo

Y el aparato incluye, además:

35 - un depósito-tapón del catalizador conectado a la entrada del catalizador de la cuba del reactor a través de una primera válvula,

- una reserva de la fuente de carbono o una instalación que permite la producción de la fuente de carbono, conectada a la entrada de la fuente de carbono a través de una segunda válvula,

40 - un contenedor de enfriamiento conectado a la válvula de recuperación para recoger secuencialmente los nanotubos de carbono sintetizados en el reactor bajo la forma de polvo,

- una línea de extracción de los NTC entre la salida de vaciado del reactor para la extracción de los NTC y el contenedor de enfriamiento, sobre la que está situada la válvula de recuperación,

Otras particularidades y ventajas del invento aparecerán claramente con la lectura de la descripción que se hace a continuación y que está dada a título de ejemplo ilustrativo y no limitativo y con respecto a las figuras en las cuales:

45 - la figura 1, represente un esquema de un aparato de fabricación de nanotubos de carbono por medio de un reactor de síntesis y de recuperación de los NTC producidos en el reactor según una primera técnica de la técnica anterior,

- la figura 2, representa el esquema de un aparato de fabricación de NTC por medio de un reactor de síntesis y de un contenedor de recuperación de los NTC según una segunda técnica de la técnica anterior,

La figura 3, representa el esquema de una primera instalación que incluye un aparato de fabricación de NTC y de recuperación de los NTC producidos mediante la puesta en marcha del procedimiento según el presente invento.

La figura 4, representa el esquema de una segunda instalación que incluye un aparato de fabricación de NTC y de recuperación de los NTC producidos mediante la puesta en marcha del procedimiento según el presente invento.

5 - La figura 5 representa el esquema de una tercera instalación que incluye un aparato de fabricación de NTC y de recuperación de los NTC producidos mediante el procedimiento según el presente invento,

- la figura 6, representa de manera más detallada, una realización preferida del distribuidor para la puesta en marcha del procedimiento según el invento.

Los mismos elementos llevan las mismas referencias.

10 Los reactores de síntesis de NTC ilustrados en las figuras 3, 4 y 5 son denominados, a partir de ahora "reactor".

Las instalaciones representadas en las figuras 3, 4 y 5, ilustran unos aparatos que incluyen unos reactores 40 de síntesis de nanotubos de carbono, unos medios de recuperación de los nanotubos sintetizados en los reactores 40, unos medios de enfriamiento y de almacenamiento y en los casos de las figuras 4 y 5, unos medios de transporte de los NTC para su enfriamiento y almacenamiento.

15 Como ha sido descrito anteriormente, en la práctica, se recuperan los aglomerados, estando fijados los NTC sobre los granos del sustrato catalítico bajo la forma de una red tridimensional enrevesada, formando los citados aglomerados. Se hablará, igualmente a continuación de la descripción del polvo de NTC, bien entendido que se trata de aglomerados formados en el reactor 40.

20 Nos vamos a referir a continuación de la descripción, a estas figuras 3, 4 y 5 que corresponden respectivamente a unos aparatos, que permiten poner en marcha el procedimiento de síntesis de los NTC y de recuperación según el invento. En todos los ejemplos, los reactores 40 son verticales. La extracción de los NTC se realiza conforme al invento al pie 41 del reactor 40, es decir por la parte de abajo del reactor. Los reactores están equipados de un medio de detección del llenado de la cuba. Estos medios están realizados con una sonda multi-puntos 10 que se presentan bajo la forma de un tubo que penetra en la cuba del reactor partiendo de la parte de arriba del reactor y
25 llegando a la parte de arriba del distribuidor de difusión 11 de los gases reactivos.

En un primer ejemplo de realización ilustrado en la figura 3, el reactor 40 se sitúa por encima del contenedor de enfriamiento 70. En esta configuración, una línea de extracción 400 de los NTC está prevista entre la salida de vaciado 42 del reactor y el contenedor de enfriamiento 70 que se encuentra al pie del reactor. Esta línea de extracción 400 incluye una tubería 401 provista de la válvula de recuperación 402. La válvula 402 es una válvula
30 mecánica resistente al calor de salida del polvo de NTC.

En un segundo ejemplo de realización, el contenedor de enfriamiento 70 está alejado del reactor 40 y se encuentra, por ejemplo, en otro edificio o en otro piso o se encuentra a un nivel superior, por ejemplo.

La instalación que resulta de ello está ilustrada en la figura 4. Esta instalación permite integrar fácilmente un aparato para la puesta en marcha del procedimiento según el invento, cualquiera que sea la configuración del edificio
35 industrial. En este caso, una línea de extracción 450 incluye un circuito de transporte neumático 451 en la fase densa preferentemente con el fin de preservar la calidad del polvo de NTC y de no generar finas partículas. La válvula de recuperación 402 está situada bajo el reactor 40 en el comienzo de la tubería descendente 401, en la parte del circuito de transporte neumático del polvo de NTC. Un primer contenedor llamado de expedición 72 está situado sobre el circuito de transporte 450. El gas utilizado 71 para el transporte es un gas inerte inyectado en el
40 puesto de expedición 72. El circuito de transporte 451 permite llevar el polvo de NTC que sale de este contenedor 72 al contenedor de enfriamiento 70.

En un tercer ejemplo de realización, el contenedor de enfriamiento 70 está alejado del reactor 40 y se encuentra, por ejemplo, en otro edificio o en otro piso o se encuentra en un nivel superior.

45 La instalación que resulta de ello está ilustrada en la figura 5. Esta instalación permite integrar fácilmente un aparato para la puesta en marcha del procedimiento según el invento, cualquiera que sea la configuración del edificio industrial. En este caso, la línea de sustracción 450 incluye un circuito de transporte neumático 451 que no necesita ninguna válvula mecánica. El polvo presente en la línea de extracción descendente 401 sirve de tapón durante la reacción. Durante el vaciado, el polvo es transportado neumáticamente por el gas inerte 71. El gas inerte es inyectado en la línea por medio de un eyector 403 que forma parte de la válvula en L o en J. El circuito de transporte
50 450 permite llevar el polvo de NTC que sale del eyector 403 al contenedor de enfriamiento 70 equipado con una línea de equilibrado 73 que permite evacuar en gas de transporte.

La utilización de una válvula no mecánica para la recuperación del polvo de NTC presenta la ventaja de simplificar el mantenimiento pues al no ser mecánica, no tiene ninguna pieza en movimiento, y las válvulas no se gripan.

El procedimiento según el invento, se describe a continuación con la instalación de la figura 3, a partir de un ejemplo según el cual, los gases reactivos escogidos son el etileno y el hidrógeno. El etileno puede ser reemplazado por supuesto de manera ventajosa por el etanol o el metanol. El gas inerte utilizado es el nitrógeno.

5 El catalizador utilizado es de la forma de granos de un diámetro medio d_{50} del orden de 50 a 400 μm , constituidos por alúmina del tipo gamma recubierto de una capa de óxido de hierro.

El procedimiento de síntesis de los NTC y de recuperación secuencial (correspondiente a la frecuencia de llenado del reactor) a la temperatura de reacción (reactor caliente) se detalla a continuación:

10 Se mantiene una masa definida MC de catalizador y de nanotubos de carbono en el reactor formando un lecho. Esta masa representa del 20% al 40% del volumen del reactor. Este lecho catalítico está situado sobre la rejilla de fluidización o el distribuidor 11 situado en el fondo de la cuba 41 del reactor 40.

La válvula 402, situada en el pie del reactor sobre la salida de recuperación de los NTC e igualmente denominada válvula de vaciado, está cerrada durante la duración T1 de llenado del reactor. Esta duración T1 corresponde a la fase de síntesis de los NTC.

15 La temperatura del reactor es llevada hasta el valor deseado para la síntesis entre 500° C y 1500°, en particular a 700° C y se mantiene.

Se introduce el catalizador en polvo, procedente del depósito 50, por impulsos en la cuba del reactor a través de la entrada 52 situada en la parte lateral de la cuba 43. El depósito 50 está conectado a la entrada 52 a través de una válvula 51.

20 Se inyectan en continuo los gases reactivos, a saber, la fuente de carbono y el hidrógeno por la entrada 62 situada en el fondo de la cuba y situada debajo de la rejilla de fluidización 11 de tal manera que produce un lecho fluido en la cuba del reactor. La alimentación del gas 60 está conectada a la entrada 62 a través de la válvula 61.

El crecimiento de los nanotubos de carbono comienza entonces y dura durante una duración determinada T1 que lleva a la producción de NTC y de hidrógeno por descomposición catalítica de la fuente de carbono.

Cuando el reactor 40 está lleno, se detiene la llegada del catalizador mediante el cierre de la válvula 51.

25 La llegada de los gases reactivos permanece abierta.

La válvula de recuperación 402 situada a la salida de vaciado 42 en el pie del reactor está abierta para permitir la recuperación de los nanotubos de carbono obtenidos por síntesis en el reactor.

30 Es posible en otra variante, no mantener la llegada de los gases reactivos nada más que durante una duración determinada t_r , correspondiente a la caída de la conversión en NTC del gas entrante, y a continuación cerrarla mediante el cierre de la válvula 61.

Para facilitar la recuperación de los NTC, la rejilla de fluidización 11 situada en el fondo de la cuba tiene una forma adaptada ilustrada en el esquema de la figura 6. Esta rejilla tiene una forma de embudo 142 cuyo tubo 140 está conectado a la salida de vaciado 42 del reactor. Esta salida permite la recuperación de los aglomerados que vuelven a caer por gravedad sobre la rejilla 11.

35 La válvula 402 en el pie del reactor está abierta durante una duración determinada T2 con el fin de permitir la recuperación del 60 al 80% del volumen de llenado del reactor y el mantenimiento de un lecho que representa del 20% al 40% de este volumen. La duración T2 corresponde a una fase de recuperación de los NTC que tiene lugar a la temperatura de síntesis que es en el ejemplo de 700° C.

40 Esta operación de vaciado será realizada en una o en varias veces según la capacidad del contenedor de inertización 70 que recibe el polvo.

45 La válvula 402 se elige entre las válvulas resistentes al calor para permitir la recuperación de los nanotubos de carbono a la temperatura de reacción. La válvula es elegida, además, preferentemente, entre las válvulas que pueden tener una apertura y un cierre pilotados de manera automática como respuesta a una secuencia predeterminada. La válvula será elegida, por ejemplo, entre las válvulas de pilotaje electrónico. Un contenedor de enfriamiento y de inertización 70 de los nanotubos de carbono está conectado a la válvula de recuperación 402. Los nanotubos de carbono son inertizados por el nitrógeno 71 en el contenedor de enfriamiento.

50 De esta manera, la extracción de los NTC por el fondo del reactor a través de la válvula 402 se realiza de manera secuencial. La frecuencia de apertura de la válvula está regulada, preferentemente, en el arranque. Las duraciones de llenado T1 y de recuperación de los NTC T2 están predeterminados. Estas duraciones pueden ser medidas durante una primera fase que consiste en la inicialización del procedimiento de síntesis.

Un barrido del gas inerte tal como el nitrógeno, el argón en continuo o de manera secuencial puede estar previsto con el fin de enfriar y de hacer más fluida la salida del polvo formado de aglomerados. La inyección de gas inerte puede realizarse en la tubería que conecta la recuperación 402 con la salida de vaciado del reactor, por ejemplo.

5 De esta manera, el calentamiento del reactor no se detiene, no es necesario esperar a que se enfríe para recuperar los NTC. Además, un vaciado del reactor y la recuperación del polvo de NTC se efectúa en una sola y la misma operación.

El procedimiento de fabricación de los nanotubos de carbono según el invento conduce, de esta manera, a una productividad netamente superior a la de los procedimientos de la técnica anterior.

10 Además, la presión en el reactor es pequeña. En efecto, el procedimiento se pone en marcha en unas condiciones de presión que corresponden a la presión atmosférica. De manera práctica, la presión corresponde a la presión atmosférica aumentada con las pérdidas de carga de las líneas, o sea, una presión inferior a 1,1 bar absoluto o a una presión regulada inferior a 1,5 bar absoluto.

15 Las condiciones de trabajo con presión pequeña permiten tener unos equipos de menor tamaño y, en consecuencia, menos caros, pues no hay ninguna necesidad de utilizar unos equipos resistentes a la presión que son generalmente más costosos,

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento industrial de fabricación de nanotubos de carbono (NTC) que incluye una síntesis de los nanotubos de carbono por descomposición de una fuente de carbono puesta en contacto en un reactor de lecho fluido a una temperatura de reacción comprendida entre 500° C y 1500° C con un catalizador bajo la forma de granos de sustrato recubiertos de un metal con recuperación de los nanotubos sintetizados, en el cual la recuperación de los nanotubos de carbono sintetizados en el reactor y fijados sobre los granos del sustrato catalítico bajo la forma de una red tridimensional enrevesada, formando unos aglomerados que constituyen el polvo de NTC, se realiza secuencialmente por sustracción en caliente, es decir, a la temperatura de reacción para la síntesis de los NTC, caracterizado por que la secuencia a la cual se realizan las sustracciones de los NTC corresponde a la frecuencia de llenado del reactor y, se realiza por el fondo del reactor a través de una salida en el fondo del reactor, es decir por la parte de abajo del citado reactor.
2. Procedimiento industrial de fabricación de nanotubos de carbono (NTC) según la reivindicación 1, caracterizado por que los NTC son extraídos a través de la salida en el fondo del reactor, correspondiendo la citada salida a una salida de vaciado del reactor provista de un sistema obturador del tipo válvula, abierta de manera secuencial, estando conectada la salida de este sistema a un contenedor de enfriamiento y de almacenamiento apto para recibir el polvo de los NTC.
3. Procedimiento industrial de fabricación de nanotubos de carbono (NTC) según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que incluye las siguientes etapas:
- 1) Llevar la temperatura del reactor al valor deseado para la síntesis entre 500° C y 1500° C, preferentemente entre 600° C y 900° C, preferentemente 700° C, durante una fase de inicialización y mantener esta temperatura, preferentemente con una carga de polvo de nanotubos de carbono en el reactor,
 - 2) Una fase de síntesis de NTC durante una duración T1 determinada que consiste en:
 - inyectar el catalizador por impulsión en el reactor por medio de un gas inerte,
 - inyectar en continuo el gas llamado gas reactivo que incluye la fuente de carbono en el reactor,
 - 3) Una fase de recuperación en caliente de los NTC durante una duración T2 que consiste en:
 - detener la inyección del catalizador,
 - continuar inyectando los gases reactivos que incluyen la fuente de carbono, o detener la inyección después de su mantenimiento durante una duración predeterminada tr,
 - extraer el polvo de NTC por el fondo del reactor para introducirlo en un contenedor de enfriamiento,
 - detener la extracción,
 - volver a comenzar una nueva fase 2,
4. Procedimiento industrial de fabricación de nanotubos de carbono (NTC) según la reivindicación 1, caracterizado por que la presión en el interior del reactor es pequeña, a saber, una presión correspondiente a la presión atmosférica.
5. Procedimiento industrial de fabricación de nanotubos de carbono según la reivindicación 1, caracterizado por que el catalizador incluye al menos un metal catalítico elegido entre el hierro, el cobalto, el níquel, el molibdeno, soportado por un sustrato sólido, bajo la forma de granos, y químicamente inerte, elegido entre la alúmina, la sílice, el magnesio, el carbono.
6. Procedimiento industrial de fabricación de nanotubos según la reivindicación 1, caracterizado por que la fuente de carbono es una fuente gaseosa elegida entre el metano, el etano, el propano, el butano el etileno el acetileno el benceno solos o mezclados y preferentemente el etileno obtenido por deshidratación de un alcohol tal como el etanol procedente de la fermentación de materias vegetales.

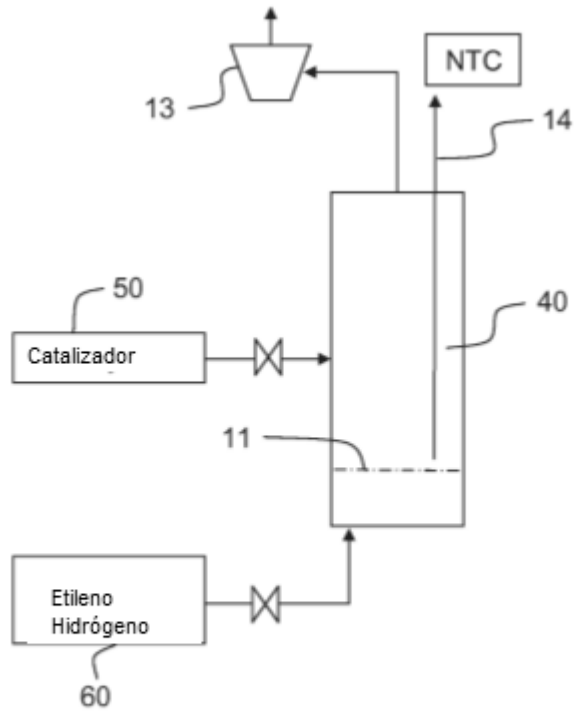


FIG.1

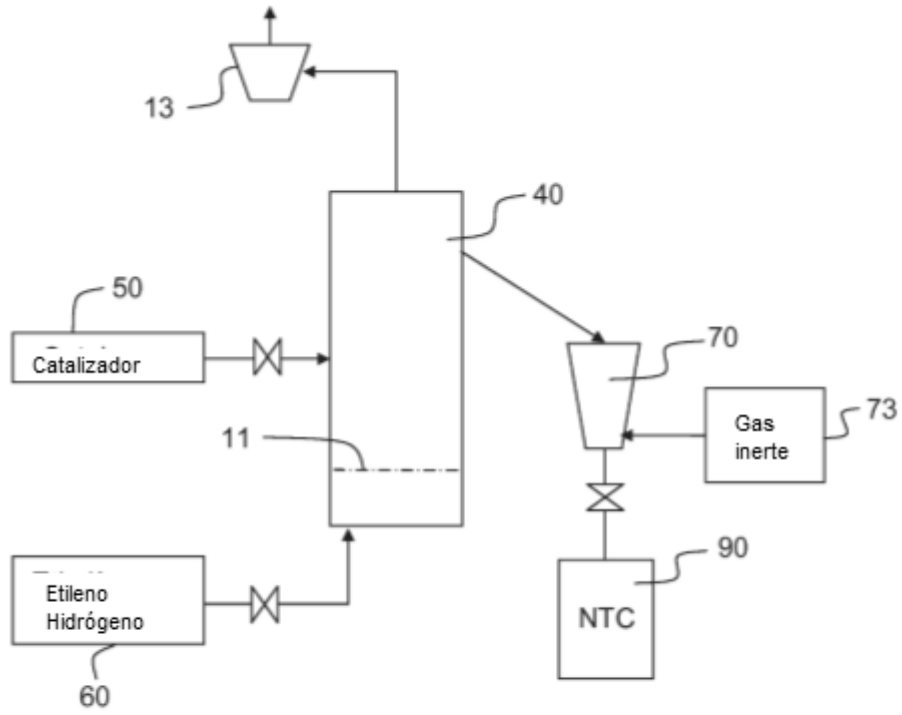


FIG.2

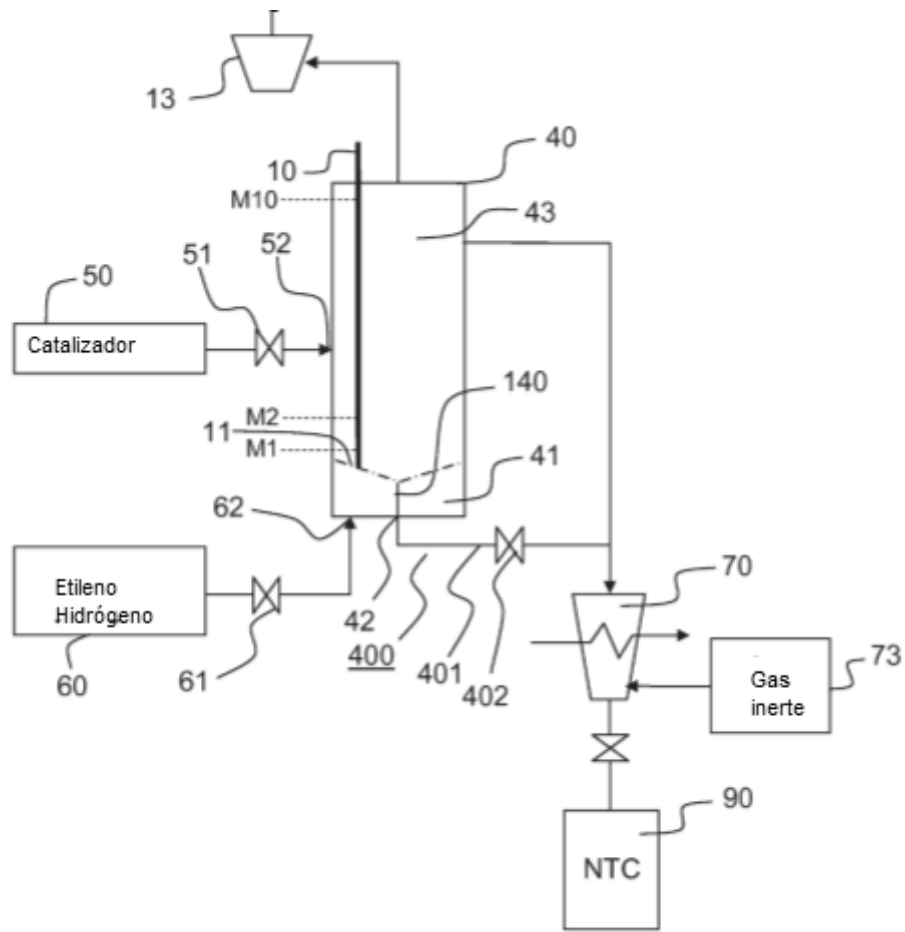


FIG.3

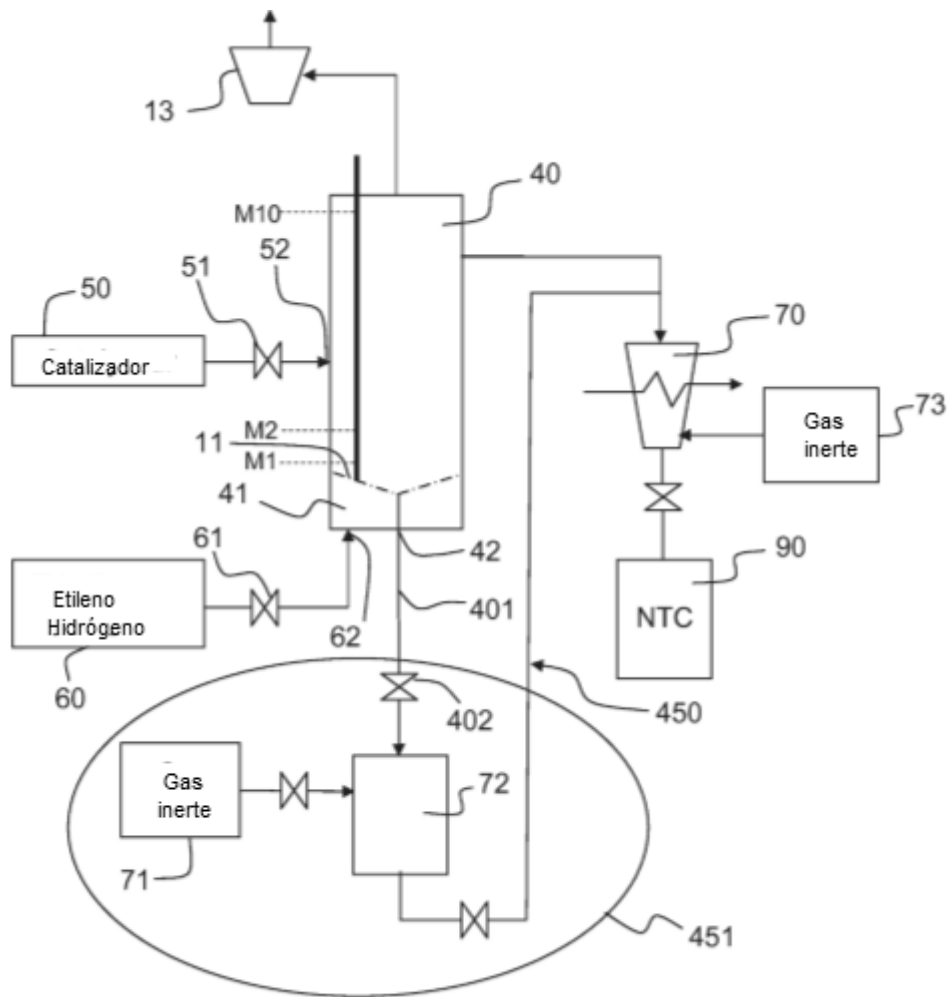


FIG. 4

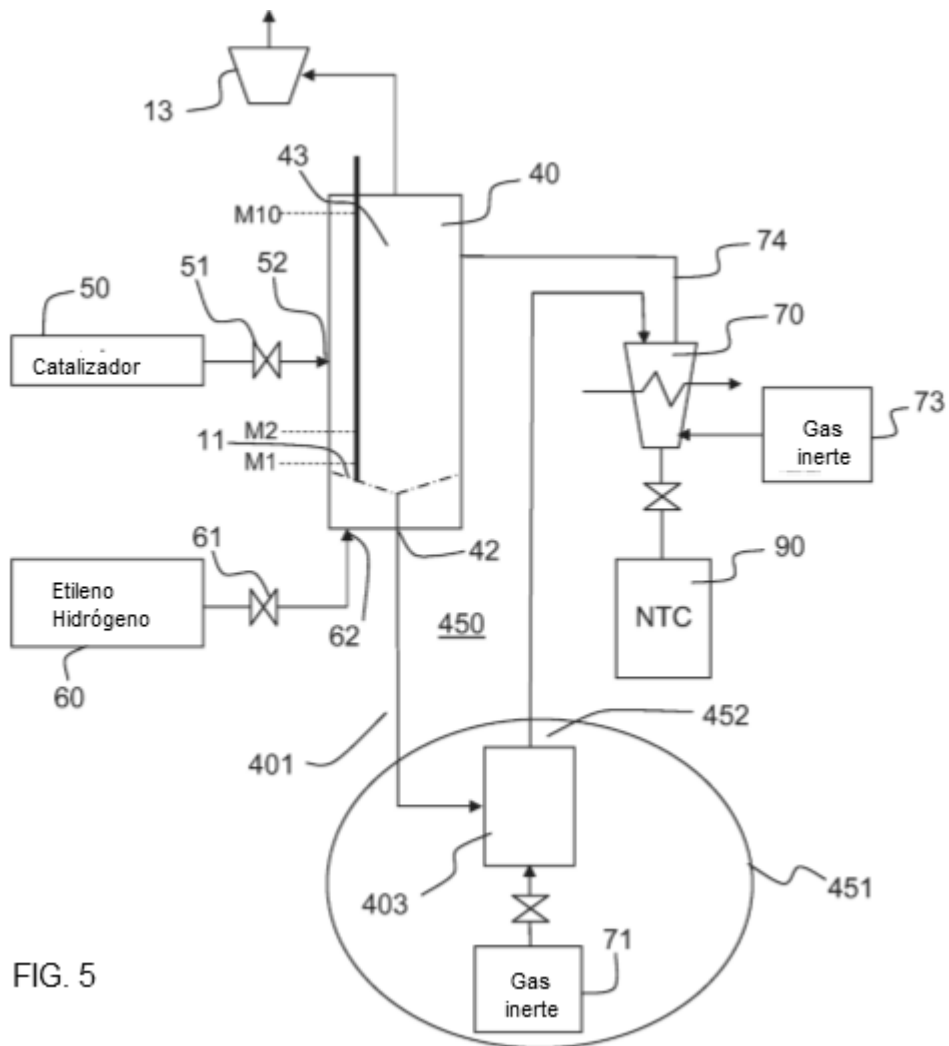


FIG. 5

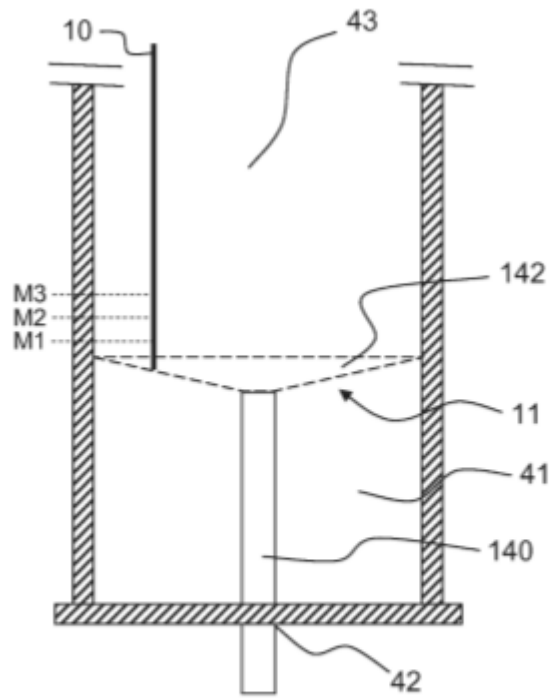


FIG.6