

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 069**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 35/10</b>	(2006.01) <b>B01J 35/00</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/02</b>	(2006.01) <b>B82Y 30/00</b>	(2011.01)
<b>B01J 37/02</b>	(2006.01) <b>B82Y 40/00</b>	(2011.01)
<b>B01J 23/745</b>	(2006.01) <b>C01B 32/162</b>	(2007.01)
<b>C30B 7/00</b>	(2006.01)	
<b>C30B 29/60</b>	(2006.01)	
<b>C08K 3/04</b>	(2006.01)	
<b>C08K 7/24</b>	(2006.01)	
<b>B01J 8/24</b>	(2006.01)	
<b>B01J 21/04</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2006 PCT/FR2006/000250**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.08.2006 WO06082325**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2006 E 06709240 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 1846157**

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

30 Prioridad:

**07.02.2005 FR 0501197**  
**20.10.2005 FR 0510699**  
**24.10.2005 US 729650 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.03.2018**

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 y**  
**PLEE, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 658 069 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 síntesis de nanotubos de carbono

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono (NTC) en fase gaseosa y en presencia de un catalizador metálico soportado por un sustrato inorgánico específico.

5 **Técnica previa**

En la actualidad, los nanotubos de carbono se consideran materiales que presentan grandes ventajas, habida cuenta de sus propiedades mecánicas, sus relaciones de forma (longitud/diámetro) muy elevadas y sus propiedades eléctricas.

10 Se componen de hojillas de grafito enrolladas y terminadas por hemisferios formados de pentágonos y hexágonos de estructura similar a los fullerenos.

Se conocen nanotubos compuestos de una sola hojilla: en ese caso se habla de SWNT (sigla del inglés correspondiente a Single Wall Nanotubes) o de nanotubos compuestos de diversas hojillas concéntricas, denominados MWNT (sigla del inglés correspondiente a Multi Wall Nanotubes). En general, los SWNT son más difíciles de fabricar que los MWNT.

15 La producción de nanotubos de carbono puede realizarse mediante diferentes procedimientos, como la descarga eléctrica, la ablación láser o el depósito químico en fase de vapor (CVD)

Entre estas técnicas, la última parece ser la única capaz de asegurar una cantidad importante de nanotubos de carbono, condición esencial para asegurar un precio de costo que sea viable de manera masiva en las aplicaciones de polímeros y resinas.

20 De conformidad con este procedimiento, se inyecta una fuente de carbono a temperatura relativamente elevada sobre un catalizador, donde dicho catalizador puede estar formado por un metal soportado en un sólido inorgánico. Entre los metales se incluyen de manera preferente hierro, cobalto, níquel y molibdeno, y entre los soportes a menudo se encuentran alúmina, sílice o magnesio.

25 Las fuentes de carbono posibles son el metano, el etano, el etileno, el acetileno, el etanol, el metanol, la acetona, e incluso el gas de síntesis CO + H<sub>2</sub> (procedimiento HIPCO).

30 Entre los documentos que presentan la síntesis de nanotubos de carbono, cabe citar WO 86/03455A1, de Hyperion Catalysis International Inc., correspondiente a EP 225.556 B1, que se puede considerar una de las patentes básicas sobre la síntesis de los NTC, reivindica fibrillas de carbono (antigua denominación de los NTC) cuasi cilíndricas cuyo diámetro está comprendida entre 3,5 y 70 nm, la relación de forma superior o igual a 100, así como su procedimiento de preparación.

35 La síntesis se realiza poniendo en contacto un catalizador que contiene hierro (por ejemplo, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe sobre un soporte de carbón, Fe sobre un soporte de alúmina o Fe sobre un soporte en fibrilla carbonada) con un compuesto gaseoso que contiene carbono (preferentemente CO o hidrocarburo(s)), de manera ventajosa en presencia de un compuesto capaz de reaccionar con carbono para proporcionar productos gaseosos, (por ejemplo, CO, H<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O). En los ejemplos, los catalizadores se preparan mediante impregnación en seco, precipitación o impregnación en vía húmeda. En WO 87/07559, correspondiente a EP 270.666 B1, del mismo solicitante, se reivindica un procedimiento para fabricar fibrillas de diámetro comprendido entre 3,5 y 70 nm, pero una relación de forma L/D comprendida entre 5 y 100, a partir de los mismos reactivos y catalizadores.

40 No se proporciona ninguna información sobre la productividad (que se expresaría como la masa de fibrillas formadas por gramo de catalizador y por unidad de tiempo) salvo el hecho de que hay que trabajar, en caso en que el compuesto gaseoso que contiene carbono sea benceno, a más de 800°C.

45 En otros documentos se reivindican mejoras de procedimiento, como que el lecho fluidizado continuo que permite controlar el estado de acumulación del catalizador y de los materiales carbonados formados (ver, por ejemplo, WO 02/94713A1, a nombre de la Universidad de Tsinghua) o mejoras de productos como WO 02/095097 A1, a nombre de Trustees Of Boston College, que permite elaborar nanotubos de morfología variada y no alineados, jugando con la naturaleza del catalizador y las condiciones de reacción.

50 En US 2001 /0036549 A1, de Hyperion Catalysis International Inc., se describe un procedimiento mejorado de preparación de NTC por descomposición de una fuente de carbono en contacto con un metal de transición multivalente o preferentemente una mezcla de metales (como Fe y Mo, Cr, Mn y/o Ce), cuya mejora consiste en que el metal de transición, que forma una multiplicidad de sitios catalíticos de talla comprendida entre 3,5 y 70 nm, está soportado por un sustrato inorgánico de talla inferior a 400 µm.

- En los ejemplos, la fuente de carbono es una mezcla hidrógeno/etileno que tiene presiones parciales respectivas de 0,66 y 0,33, el tiempo de reacción a 650°C es de 30 minutos y el catalizador se prepara mediante impregnación de una alúmina de pirólisis (no se brinda la tasa de hierro, estimada en el 15%) con nitrato de hierro en presencia de metanol en cantidad suficiente para obtener una pasta; la productividad es de 6,9 g/g en 30 minutos mientras alcanza entre 10,9 y 11,8 cuando se agrega sal de molibdeno para tasas de hierro del orden del 9 al 10% y de molibdeno del 1 al 2%. Cuando el co-metal es cerio, cromo o manganeso, la productividad en nanotubos es respectivamente de 8,3, 9,7 y 11.
- También se constata que el acetilacetato de hierro es menos eficaz que el nitrato de hierro.
- En el ejemplo 16, la impregnación se realiza en vía acuosa mediante precipitación a un pH sensiblemente igual a 6 mediante adición simultánea de soluciones de nitrato de hierro y de bicarbonato de sodio. El catalizador conduce a una selectividad de 10,5 para una tasa de hierro del 15% y una introducción semicontinua en el reactor.
- Otro ejemplo de impregnación en vía acuosa de hierro y de molibdeno produce resultados tan buenos como la vía de metanol.
- En este documento también se demuestra que reemplazar hierro por molibdeno en proporciones superiores al 2,5% en Mo tiene un efecto más bien desfavorable, dado que se logra una productividad de 8,8 en 30 minutos para una mezcla en proporciones iguales de Fe y Mo (total = 16,7%).
- Cuando se utiliza un soporte no poroso como alúmina de pirólisis Degussa, utilizada por Hyperion de superficie específica = 100 m<sup>2</sup>/g, se constata que es difícil impregnar grandes cantidades de hierro porque sólo la capa externa es accesible al gas y las capas inferiores no tendrán actividad catalítica suficiente.
- Además, la técnica que utiliza este tipo de soporte es complicada porque la talla de las partículas es de 20 nm y la densidad a granel es de 0,06, lo cual complica la aplicación industrial.
- Ph. Mouron et al, en *Diamond and Related Materials* 12 (2003) págs. 780-785, describen la síntesis de NTC según un procedimiento por CVD en lecho fluidizado a partir de acetileno o de iso-pentano como fuente de carbono. Los catalizadores estudiados se preparan mezclando un sustrato de tipo MgO (BET: 100 m<sup>2</sup>/g) con una disolución de nitrato de hierro en etanol de forma que se obtiene un precursor que después se seca y se tritura en forma de polvo. El contenido másico en Fe en los catalizadores estudiados es siempre inferior a 15%.
- La presente invención tiene como objeto un procedimiento de síntesis de NTC por descomposición de una fuente de carbono que se pone en contacto en un reactor, preferentemente de lecho fluidizado, a una temperatura comprendida entre 500 y 1.500 °C con uno o varios metales de transición multivalentes a un grado de oxidación nulo y/o en forma de óxidos (grado de oxidación positivo) y recuperación de dichos NTC, caracterizado por que el o los metales de transición y/o su(s) óxido(s) son soportados sobre un sustrato de superficie específica BET superior a 50 m<sup>2</sup>/g, y, preferentemente, comprendida entre 70 m<sup>2</sup>/g y 300 m<sup>2</sup>/g, seleccionado entre los soportes inorgánicos, y de manera ventajosa las alúminas de tipo gama o theta.
- la cantidad de metal(es) de transición representa del 15 al 50% del peso del catalizador final, y
  - el catalizador se prepara por impregnación de un sustrato con una disolución de impregnación que contiene al menos una sal de metal(es) de transición, la cantidad de disolución de impregnación se elige para que en cualquier momento, las partículas del soporte estén en contacto sólo con la cantidad de disolución necesaria para asegurar la formación de una película en la superficie de dichas partículas de soporte,
  - las partículas del sustrato tienen un diámetro comprendido entre 20 y 500 µm.
- De conformidad con un modo de realización preferido, los soportes son susceptibles de impregnarse por una cantidad de metal(es) de transición y/o de óxido(s) de metal(es) de transición, de forma que la masa de metal(es) de transición puede representar entre el 30 y el 40% en peso del catalizador final.
- La talla de las partículas del soporte se selecciona para permitir una buena fluidización del catalizador al realizarse la reacción de síntesis de los NTC. En la práctica, para asegurar una productividad correcta, las partículas de soporte tienen un diámetro comprendido en general entre aproximadamente 20 y aproximadamente 500 µm. Se entiende que no se quedará fuera del marco de la invención si la talla de las partículas del soporte no se ajusta a los límites indicados anteriormente.
- La impregnación de las partículas de soporte se realiza de manera ventajosa bajo barrido con gas en seco, por ejemplo, mediante una solución acuosa de nitrato de hierro cuando el metal de transición es el hierro, a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición de la solución; se elige la cantidad de solución de impregnación para que en todo momento las partículas de soporte estén en contacto con una cantidad de solución suficiente para asegurar la formación de una película de superficie sobre dichas partículas de soporte.

5 El hecho de trabajar “en seco”, es decir manteniendo en todo momento sólo la cantidad de líquido necesaria para crear una película líquida en la superficie de las partículas de soporte catalítico, es una ventaja porque permite, al calentar bajo barrido de aire seco, evitar los desechos acuosos (por ejemplo, desechos acuosos de nitratos cuando la solución de impregnación contiene nitrato de hierro; después de la impregnación, el producto obtenido se calienta a 300°C bajo gas inerte o no para eliminar los nitratos).

De conformidad con un modo de realización preferido, la reducción del catalizador tiene lugar *in situ* en el reactor de síntesis, de manera ventajosa en lecho fluidizado, el catalizador no vuelve a estar en contacto con el aire y, de esta forma, el o los metales de transición, preferentemente hierro, queda en forma de metal.

10 En el caso de una síntesis de NTC de manera continua con un catalizador bajo forma de óxido(s) metálico(s), preferentemente bajo forma de óxido de hierro, el catalizador puede inyectarse directamente en el medio de reacción sin pasar por una etapa de reducción. De esta forma, se evita de manera ventajosa la instalación de un reactor de reducción y/o el almacenamiento del catalizador en forma reducida, que debería realizarse bajo gas inerte.

15 La fuente de carbono puede seleccionarse de cualquier tipo de material carbonado, como metano, etano, propano, butano, otro alcano alifático superior, benceno, ciclohexano, etileno, propileno, buteno, isobuteno, otro alqueno alifático superior, tolueno, xileno, cumeno, etil benceno, naftaleno, fenantreno, antraceno, acetileno y alquino superior, formaldehído, acetaldehído, acetona, metanol, etanol, monóxido de carbono, etc., solos o en mezcla.

20 Los NTC obtenidos de conformidad con el procedimiento descrito pueden utilizarse en diversos ámbitos, principalmente en el electrónico (en función de la temperatura y su estructura, pueden ser conductores, semiconductores o aislantes), en el mecánico, por ejemplo, para reforzar materiales compuestos (los NTC son 100 veces más resistentes y seis veces más livianos que el acero) y el electromecánico (pueden expandirse o contraerse mediante inyección de carga). Por ejemplo, puede mencionarse el uso de los NTC en composiciones macromoleculares destinadas, por ejemplo, al embalaje de componentes electrónicos, la fabricación de tuberías de combustible (*fuel line*), revestimientos antiestáticos, termistores, electrodos para sobrecapacidad, etc.

#### Ejemplo 1

25 Se prepara un catalizador a partir de alúmina gama Puralox NWA 155, en el que menos del 5% en peso de las partículas son inferiores a 100 µm y menos del 2% son superiores a 500 µm y cuyo diámetro medio tiene aproximadamente 250 µm. Las características de superficie y porosidad se indican a continuación:

Superficie BET (m<sup>2</sup>/g) 154

Volumen poroso total (cm<sup>3</sup>/g) 0,45 (poros de 0 a 200 nm, medido por DFT)

30 Volumen de microporos (cm<sup>3</sup>/g) 0,005 (poros de 0 a 2 nm, medido por t-plot)

35 En un reactor de 3 L provisto de una doble cobertura calentado a 100 °C se introducen 300 g de alúmina y se barre con aire. Mediante una bomba se inyectan en continuo 700 ml una solución de hierro que contiene 545 g/l de nitrato de hierro no anhidro. Dado que se apunta a alcanzar una proporción (masa de metal/masa de catalizador) del 15% en hierro metálico, la duración de la adición de la solución de hierro es de 10 h y la velocidad de adición del líquido es igual a la velocidad de evaporación del agua.

El catalizador se deja entonces a 100 °C en estufa durante 16 h.

#### Ejemplo 2

Se prepara un catalizador a partir de alúmina gama Puralox SCCA 5-150 de diámetro medio igual a aproximadamente 85 µm. Las características de superficie y porosidad se indican a continuación:

40 Superficie BET (m<sup>2</sup>/g) 148

Volumen poroso total (cm<sup>3</sup>/g) 0,47 (poros de 0 a 200 nm, medido por DFT)

Volumen microporos (cm<sup>3</sup>/g) 0,0036 (poros de 0 a 2 nm, medido por t-plot)

La preparación del catalizador y la impregnación se realizan de la misma manera que en el ejemplo 1.

#### Ejemplo 3

45 Se prepara un catalizador con un 25% de hierro por impregnación en condiciones similares a las del ejemplo 2 con la misma alúmina SCCA 5-150: la duración de adición y el volumen de solución simplemente se ajustan a prorrata respecto de la proporción en hierro que se desea fijar, en este caso 16h.

El catalizador luego se deja a 100 °C en estufa durante 16h.

**Ejemplo 4**

Se prepara un catalizador con un 35% de hierro por impregnación de alúmina SCCA 5-150. La duración de adición y el volumen de solución simplemente se ajustan a prorrata respecto de la proporción en hierro que se desea fijar, en este caso 23h. El catalizador se deja a 100 °C en estufa durante 16h.

5 **Ejemplo 5**

Se prepara un catalizador con un 50% de hierro por impregnación de alúmina SCCA 5-150. La duración de adición y el volumen de solución simplemente se ajustan a prorrata respecto de la proporción en hierro que se desea fijar, en este caso 32h. El catalizador se mantiene a 100°C en estufa durante 16h.

**Ejemplo 6**

10 Se prepara un catalizador a partir de alúmina gama C 500-511 de Engelhard, con diámetro medio de 150 µm. Las características de superficie y porosidad se indican a continuación:

Superficie BET (m<sup>2</sup>/g) 206

Volumen poroso total (cm<sup>3</sup>/g) 0,48 (poros de 0 a 200 nm, medido por DFT)

Volumen microporos (cm<sup>3</sup>/g) 0 (poros de 0 a 2 nm, medido por t-plot)

15 Se prepara un catalizador con un 25% de hierro utilizando las condiciones del ejemplo 3. El catalizador se mantiene a 100 °C durante 16 h.

**Ejemplo 7**

Se prepara un catalizador a partir de alúmina theta C 500-512 de Engelhard, con un diámetro medio de 70 µm.

Las características de superficie y porosidad se indican a continuación:

20 S BET (m<sup>2</sup>/g) 93

Volumen poroso total (cm<sup>3</sup>/g) 0,37 (poros de 0 a 200 nm, medido por DFT)

Volumen microporos (cm<sup>3</sup>/g) 0,003 (poros de 0 a 2 nm, medido por t-plot)

Se prepara un catalizador con un 25% de hierro por impregnación en las mismas condiciones que en el ejemplo 3.

**Ejemplo 8**

25 Se realiza una prueba catalítica añadiendo una masa de aproximadamente 150 g de catalizador en capa en un reactor de 25 cm de diámetro y 1 m de altura eficaz, equipado de un desvío destinado a evitar que se cuelen partículas finas aguas abajo. Se calienta a 300 °C bajo nitrógeno para descomponer los nitratos y se aumenta la temperatura bajo hidrógeno y nitrógeno (20%/80% vol./vol.) hasta 650 °C. A esta temperatura, se coloca un caudal de etileno de 3000 NL/h y un caudal de hidrógeno de 1000 NL/h, lo cual corresponde a una presión parcial en etileno de 0,75.

30 El caudal gaseoso es suficiente para que el sólido supere con creces la velocidad límite de fluidización, manteniéndose por debajo de la velocidad de volado.

Después de 60 minutos, se interrumpe el calentamiento y se evalúa el resultado de la cantidad de producto formado. En paralelo, se realiza por microscopio una estimación de la calidad de los nanotubos producidos (tipo de NTC formado: SWNT o MWNT; .Ø; presencia de otras formas de C).

35 Los resultados se incluyen en la siguiente tabla:

Catalizador del ejemplo	Productividad	Tipo de NTC formado
1	6,6	MWNT / Ø: 10-30 nm sin otras formas de C
2	8	MWNT / Ø: 10-30 nm sin otras formas de C
3	11,4	MWNT / Ø: 10-30 nm sin otras formas de C
4	20	MWNT / Ø: 10-30 nm sin otras formas de C

Catalizador del ejemplo	Productividad	Tipo de NTC formado
5	15	MWNT / Ø: 10-30 nm sin otras formas de C
6	10	MWNT / Ø: 10-30 nm sin otras formas de C
7	9	MWNT / Ø: 10-30 nm sin otras formas de C

A modo de comparación, en el ejemplo 10 de US 2001/0036549 se describe la síntesis de NTC a partir de una mezcla hidrógeno/etileno en contacto con un catalizador de un 12% de hierro preparado a partir de alúmina de pirólisis impregnada con nitrato de hierro; la productividad en NTC es de 5,5 para un catalizador en 30 minutos.

#### 5 **Ejemplo 9**

Un catalizador preparado de conformidad con el ejemplo 4 se introduce en un reactor de conformidad con el ejemplo 8 y se calienta a 300°C para descomponer los nitratos. Se enfría el reactor y se recupera el catalizador al aire. El catalizador que no se sometió a una etapa de reducción y se encuentra en forma de óxido de hierro se reintroduce en el reactor calentado a 650°C de conformidad con el ejemplo 8 directamente en un flujo de etileno e hidrógeno con una presión parcial de etileno de 0,8. Después de 60 min de reacción, se detiene el calentamiento y se evalúa el resultado de la cantidad y la calidad del producto formado. Se obtiene una productividad de 14,6 comparable a los resultados obtenidos con un catalizador reducido; los NTC formados son de tipo MWNT/Ø: 10-30 nm y no contienen otras formas de carbono.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de síntesis de NTC mediante descomposición de una fuente de carbono que se pone en contacto en un reactor de lecho fluidizado, a una temperatura comprendida entre 500 y 1500°C, con un o varios metales de transición multivalentes a un grado de oxidación nulo y/o bajo forma de óxidos (grado de oxidación positivo) y recuperación de estos NTC, caracterizado por que:
- la o las metatas de transición y/o su(s) óxido(s) se soportan en un sustrato de superficie específica BET comprendida entre 70 m<sup>2</sup>/g y 300 m<sup>2</sup>/g, seleccionado entre los soportes inorgánicos,
  - la cantidad de metal(es) de transición representa del 15 al 50% del peso del catalizador final, y
  - 10 -el catalizador se prepara mediante impregnación del sustrato con una solución de impregnación que contiene al menos una sal de metal(es) de transición, en el cual la cantidad de solución de impregnación se selecciona para que en todo momento las partículas de soporte estén en contacto con sólo la cantidad de solución necesaria para asegurar la formación de una película de superficie sobre dichas partículas de soporte.
  - las partículas de sustrato tienen un diámetro comprendido entre 20 y 500 µm.
- 15 2. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por que el soporte inorgánico se selecciona entre las alúminas de tipo gama o theta.
3. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la cantidad de metal(es) de transición representa de manera ventajosa del 30 al 40% del peso del catalizador final.
- 20 4. Procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador está bajo barrido de gas seco.
5. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la utilización de un catalizador de hierro.
- 25 6. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, que utiliza un catalizador en base a hierro, caracterizado por que dicho catalizador se prepara mediante impregnación del sustrato mediante una solución acuosa de nitrato de hierro, preferentemente a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición de la solución de impregnación.
7. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por ser continuo.
8. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador está basado en óxido(s) metálico(s), preferentemente óxido de hierro.