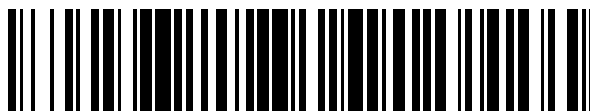


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 321**

51 Int. Cl.:

C01B 32/05 (2007.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
H01M 4/583 (2010.01)
H01M 4/96 (2006.01)
C01B 32/162 (2007.01)
C01B 32/164 (2007.01)
C01B 32/174 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2005 PCT/FI2005/000145**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2005 WO05085130**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2005 E 05717272 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 1727767**

54 Título: **Procedimiento para la producción de nanotubos de carbono**

30 Prioridad:

09.03.2004 FI 20040365

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2018

73 Titular/es:

CANATU OY (100.0%)
Konalankuja 5
00390 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

KAUPPINEN, ESKO;
BROWN, DAVID, P.;
NASIBULIN, ALBERT, G.;
JIANG, HUA y
MOISALA, ANNA

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 660 321 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 para la producción de nanotubos de carbono

5 1. ANTECEDENTES DE LA PRESENTE INVENCION

Sector de la presente invención

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis en aerosol de nanotubos de carbono de pared única y pared múltiple, nanotubos de carbono funcionalizados y materiales compuestos de nanotubos de carbono con propiedades controladas, a partir de partículas de catalizador prefabricadas y una fuente de carbono en presencia de reactivos y aditivos.

Descripción de la técnica relacionada

15 Los nanotubos de carbono son de gran interés ya que exhiben propiedades químicas y físicas únicas y útiles relacionadas, por ejemplo, con su morfología, dureza, conductividad eléctrica y térmica y propiedades magnéticas. Desde su descubrimiento, los CNT han sido objeto de intensas investigaciones y se han dedicado numerosas patentes, artículos científicos y libros a su síntesis, propiedades y aplicaciones. Los nanotubos se observaron por primera vez durante una descarga de arco de corriente continua entre electrodos de grafito en un ambiente de argón por Iijima (Nature 1991, 354, 56). Las temperaturas típicas para la producción de nanotubos de carbono por ese procedimiento son de, aproximadamente, 2000-3000°C. Desde entonces, varios autores han descrito medios alternativos de producción de nanotubos de carbono, que han permitido una mayor velocidad de producción y temperaturas significativamente menores, por ejemplo, [Jiao y Seraphin, J. Phys. & Chem. Solids 2000, 61, 1055; Hafner y otros, Chem. Phys. Lett. 1998, 296, 195]. Por ejemplo, se ha demostrado que la presencia de metales de transición disminuye la temperatura típica requerida para la producción de tubos (por ejemplo, Jung y otros, Diamond and Related Materials 2001, 10, 1235; Govindaraj y otros, Materials Research Bulletin 1998, 33, 663; Shyu y Hong, Diamond and Related Materials 2001, 10, 1241). Desde su descubrimiento, se han introducido varios procedimientos de producción diferentes para sintetizar CNT. Estos procedimientos se pueden dividir de forma general en químicos y físicos, según el procedimiento aplicado para liberar átomos de carbono de las moléculas precursoras que contienen carbono. En los procedimientos físicos, por ejemplo, descarga de arco (Iijima, Nature 1991, 354, 56) y ablación con láser (Guo y otros, Chem. Phys. Lett. 1995, 243 49), el aporte de alta energía se utiliza para liberar los átomos de carbono necesarios para la síntesis de tubos. Los procedimientos químicos se basan en la atomización de carbono a través de la descomposición catalítica de precursores de carbono en la superficie de partículas de metales de transición. Según el lugar en el que se produce el crecimiento de los CNT, los procedimientos químicos para su producción se pueden dividir en síntesis soportada por superficies, denominados CVD (deposición de vapor químico) [por ejemplo, Dai y otros, Chem. Phys. Lett. 1996, 260, 471] y en aerosol [por ejemplo, Bladh, Falk y Rohmund, Appl. Phys. A, 2000, 70 317; Nasibulin y otros, Carbon, 2003, 41, 2711]. En los procedimientos de CVD, la descomposición del precursor de carbono y la formación de CNT tienen lugar sobre la superficie de las partículas de catalizador que están soportadas sobre un sustrato. En la síntesis en aerosol, las partículas de catalizador están en fase gaseosa. Las expresiones "síntesis en fase gaseosa" y "procedimiento de catalizador flotante" también se han aplicado en la literatura para este proceso. Los presentes inventores utilizan la expresión "síntesis en aerosol" para especificar procesos que tienen lugar completamente en la fase gaseosa.

45 El documento WO 02/076887 A da a conocer un proceso para la síntesis de nanotubos que comprende las etapas de: ablación láser de un catalizador metálico en masa dentro de una solución de hidrocarburo para producir una materia prima que contiene nanopartículas de catalizador metálico; atomizar la materia prima (que contiene las nanopartículas de catalizador metálico) para formar un aerosol de materia prima; y calentar el aerosol de materia prima para formar nanotubos.

50 El documento US 2002/102203 A1 da a conocer un procedimiento para producir nanotubos de carbono de pared única utilizando grupos de catalizadores metálicos para iniciar y cultivar nanotubos de carbono de pared única.

55 El documento de Moisala A. y otros, J. Phys.: Condens. Matter, vol. 15, 2003, páginas 83011-83035, da a conocer procedimientos para producir nanotubos de carbono de pared única con la ayuda de nanopartículas metálicas.

El documento de Nasibulin A. G. y otros, Carbon, vol. 41, 2003, páginas 2711-2724, describe acetilacetatos de cobre y níquel como nuevos precursores de catalizadores para la síntesis de nanotubos de carbono y partículas tipo cebolla a partir de monóxido de carbono.

60 El procedimiento descrito en la presente patente es un nuevo enfoque para la producción de CNT de pared única y pared múltiple, CNT funcionalizados y materiales compuestos y matriciales de CNT de los mismos. Este nuevo procedimiento requiere partículas de catalizador prefabricadas o un procedimiento para producir partículas de catalizador prefabricadas con una estrecha distribución de propiedades, una fuente de carbono, un reactivo, cuando sea necesario, una fuente de energía, cuando sea necesaria y un sistema de control de flujo. Una ventaja principal del nuevo procedimiento sobre los procedimientos existentes es que permite el control separado de la introducción

de las partículas de catalizador y la síntesis de CNT. En otros procedimientos, las partículas de catalizador se forman mediante reacciones químicas gaseosas que conducen a la formación de vapor sobresaturado del material catalizador (por ejemplo, el documento WO 00/26138) o nucleación física directamente a partir de gas sobresaturado (por ejemplo, el documento WO 03/056078) simultáneamente con la síntesis de CNT y, de este modo, no pueden controlarse por separado. Esto conduce a la formación de CNT con una variación potencialmente grande en propiedades importantes, tales como la longitud, el diámetro y la quiralidad. El diámetro y la quiralidad de los CNT producidos mediante catalizadores están determinados en gran parte por las propiedades de las partículas de catalizador, en particular el tamaño del catalizador. Aunque la Patente US 2002/102193 A describe un medio para producir de forma separada partículas de catalizador y CNT, no especifica un medio para controlar la elevada falta de uniformidad de las partículas de catalizador producidas mediante el procedimiento de nucleación química propuesto y, de este modo, tenderá a producir CNT no uniformes. La presente invención, por otro lado, da a conocer un medio para introducir separadamente partículas de catalizador con propiedades bien controladas, ya sea directamente mediante un proceso que produce inherentemente catalizadores con distribuciones estrechas de tamaño de partículas (por ejemplo, los procesos físicos de nucleación de vapor descritos en el presente procedimiento), o proporcionando medios específicos para reducir la distribución de tamaño de los procesos (tal como el procedimiento de nucleación química al que se hace referencia en el documento US 2002/102193 A) que producen inherentemente distribuciones amplias de tamaño de partículas de catalizador y, de este modo, CNT no uniformes. Dado que la utilidad industrial y científica de los CNT producidos es una función de sus propiedades individuales y colectivas, existe una necesidad urgente de CNT y un procedimiento para la producción de CNT y formulaciones de materiales compuestos de CNT con propiedades más uniformes y controladas.

En el presente procedimiento, se utilizan partículas prefabricadas para la producción de CNT y formulaciones de materiales compuestos de CNT. Esas partículas prefabricadas pueden prepararse por procedimientos convencionales, tales como la descomposición química en fase vapor del precursor del catalizador [por ejemplo, Nasibulin y otros, J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 11067.], mediante el procedimiento de nucleación física de vapor, que implica una evaporación y posterior nucleación de vapor seguida del crecimiento de partículas debido a la condensación de vapor y la coagulación de agregados (por ejemplo, un generador de cable caliente calentado de forma resistiva, una expansión adiabática en una tobera o un procedimiento de descarga de arco), mediante descomposición térmica de gotas de solución precursora (por ejemplo, por descomposición térmica por electropulverización) o mediante cualquier procedimiento disponible que produzca inherentemente partículas con una distribución estrecha de propiedades o pueden preclasificarse antes de la síntesis de CNT para estrechar la distribución. A continuación, las partículas prefabricadas se introducen en un reactor de CNT en el que tiene lugar la síntesis de los CNT. De este modo, la presente invención separa la producción del catalizador de la síntesis de los CNT y permite el control de cada etapa en el proceso de producción. Para producir CNT con propiedades adicionales controladas, las partículas prefabricadas, ya sean producidas como parte del proceso o introducidas a partir de fuentes existentes, pueden clasificarse según tamaño, movilidad, morfología u otras propiedades antes de ser introducidas en uno o más reactores de CNT. Además, la presente invención permite la producción continua o por lotes de materiales compuestos de CNT revestidos o mezclados con materiales aditivos. Adicionalmente, la presente invención da a conocer un medio para producir dispersiones gaseosas, líquidas o sólidas, estructuras sólidas, polvos, pastas, suspensiones coloidales y deposiciones superficiales de CNT puros, funcionalizados o compuestos y se puede integrar directamente en un medio de fabricación de estructuras a partir de dichos materiales. Adicionalmente, cuando se utiliza junto con el procedimiento de nucleación física, la presente invención proporciona la ventaja adicional de permitir un mejor control de las condiciones en las condiciones del reactor de CNT, dado que la nucleación física no introduce compuestos químicos adicionales en el entorno que puedan interferir con la formación, el crecimiento, la purificación y/o la funcionalización de CNT.

2. CARACTERÍSTICAS DE LA PRESENTE INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir nanotubos de carbono a partir de una fase gaseosa, en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas:

producir partículas de catalizador de aerosol prefabricadas mediante nucleación física de vapor de material catalizador, lo que implica una evaporación y una posterior nucleación del vapor seguida del crecimiento de partículas debido a la condensación del vapor y a la coagulación de agregados;
introducir dichas partículas de catalizador en aerosol prefabricadas en un reactor;
introducir una o más fuentes de carbono en el reactor; y
utilizar dichas partículas de catalizador en aerosol prefabricadas y una o más fuentes de carbono en el reactor para producir nanotubos de carbono.

La presente invención se refiere a nanotubos de carbono de pared única y pared múltiple, nanotubos de carbono funcionalizados y materiales compuestos de nanotubos de carbono con propiedades controladas, a un procedimiento para la síntesis en aerosol de nanotubos de carbono de pared única y pared múltiple, nanotubos de carbono funcionalizados y materiales compuestos de nanotubos de carbono con propiedades controladas a partir de partículas de catalizador prefabricadas y una fuente de carbono, en presencia de cero o más reactivos y cero o más aditivos, a materiales funcionales, compuestos y matriciales que se componen de los mismos y a estructuras y

dispositivos fabricados a partir de los mismos en uno o más reactores de CNT continuos o discontinuos. Este procedimiento comprende las etapas de:

- 5 (a) formación de partículas de catalizador (denominadas partículas prefabricadas), si es necesario;
- (b) clasificación por tamaño de las partículas de catalizador prefabricadas, si es necesario;
- (c) introducción de las partículas de catalizador prefabricadas en el reactor de CNT;
- (d) introducción de una o más fuentes de carbono en el reactor de CNT;
- (e) descomposición catalítica de las una o más fuentes de carbono;
- 10 (f) formación de los CNT;
- (g) introducción de cero o más reactivos, que puede realizarse junto con las fuentes de carbono o por separado antes de la formación de los CNT, durante o después de la misma, para promover la formación de los CNT, la purificación de los CNT, el dopaje de los CNT, y/o la funcionalización de los CNT producidos cuando se desee;
- (h) introducción de cero o más aditivos en el aerosol de CNT para producir un material compuesto de CNT, cuando se desee;
- 15 (i) recolección de los CNT y/o las formulaciones de CNT en una dispersión sólida, líquida o gaseosa, una estructura sólida, un polvo, una pasta, una suspensión coloidal y/o una deposición superficial, cuando se desee;
- (j) depósito de las dispersiones de gas de los CNT producidos y/o las formulaciones de materiales compuestos de CNT sobre superficies y/o en estructuras y/o dispositivos de matriz y/o capas, cuando se desee.
- 20 La presente invención incluye uno o más reactores de CNT, que pueden permitir la producción continua o por lotes de CNT, CNT funcionalizados, CNT dopados y materiales compuestos de los mismos. El presente procedimiento permite que todo o parte de los procesos de síntesis de los CNT, su purificación, dopaje, funcionalización, revestimiento, mezcla y deposición se combinen en un procedimiento continuo y en el que la síntesis del catalizador, la síntesis de los CNT y su funcionalización, dopaje, revestimiento, mezcla y deposición se pueden controlar por
- 25 separado. La presente invención da a conocer además una composición de materia que comprende CNT de pared única y pared múltiple y estructuras y dispositivos fabricados a partir de los mismos.

3. DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

- 30 La **figura 1** muestra un diagrama de bloques de una disposición para el procedimiento para la producción de CNT. La **figura 2** muestra los cálculos termodinámicos de la energía libre de Gibbs de las descomposiciones de las fuentes de carbono de ejemplo a diferentes temperaturas.
- La **figura 3** muestra una realización preferente de la presente invención para la producción de CNT, en la que las partículas de catalizador prefabricadas se formaron mediante un procedimiento de nucleación física de vapor a partir de un generador de cable caliente (a) separado en el espacio del reactor de CNT y (b) integrado de forma fluida con el reactor de CNT.
- 35 La **figura 4** muestra los cálculos de CFD de los contornos de temperatura en la proximidad de un cable calentado de forma resistiva (velocidad de entrada $U = 1$ m/s, $T_{\text{gas}} = 273$ K, $T_{\text{cable}} = 1273$ K. La gravedad apunta hacia la izquierda).
- 40 La **figura 5** muestra cálculos de CFD de (a) el perfil de temperatura y (b) vectores de velocidad en una realización preferente de la presente invención. (T_{pared} máxima de pared = 1273 K, caudal interno = 0,4 LPM, caudal externo = 0,8 LPM. La gravedad apunta hacia la izquierda).
- La **figura 6(a)** muestra una realización alternativa de la presente invención para la producción de CNT de pared única y pared múltiple, en la que las partículas de catalizador prefabricadas se forman descomponiendo uno o más precursores de partículas de catalizador.
- 45 La **figura 6(b)** muestra una realización alternativa de la presente invención para la producción de CNT de pared única y pared múltiple, en la que las partículas de catalizador prefabricadas se forman mediante un procedimiento de nucleación física de vapor (por ejemplo, mediante una descarga de arco) o mediante un procedimiento de descomposición térmica por electropulverización (no según la presente invención).
- 50 La **figura 6(c)** muestra una realización alternativa de la presente invención para la producción por lotes de partículas de catalizador prefabricadas en combinación con la producción continua de CNT de pared única y de pared múltiple y materiales compuestos de CNT.
- La **figura 6(d)** muestra una realización alternativa de la presente invención para la producción por lotes de partículas de catalizador prefabricadas en combinación con la producción por lotes de CNT de pared única y pared múltiple y materiales compuestos de CNT.
- 55 La **figura 6(e)** muestra una realización alternativa de la presente invención para un reactor de CNT de pared única para la producción de partículas de catalizador prefabricadas y CNT de pared única y de pared múltiple y materiales compuestos de CNT.
- La **figura 6(f)** muestra una realización alternativa de la presente invención para la producción continua de CNT, en la que se utiliza gas de envoltura para asegurar que partículas de catalizador y los CNT no se depositan en las paredes del reactor de CNT, evitando de este modo el crecimiento superficial de CNT y compuestos de CNT.
- 60 La **figura 6(g)** muestra una realización alternativa de la presente invención para la producción continua de CNT, en la que se utiliza un gradiente de temperatura controlado en el reactor de CNT para separar la síntesis de partículas de catalizador de la síntesis de CNT.

La **figura 6(h)** muestra una realización alternativa de la presente invención para la producción de materiales compuestos de CNT, en la que se introduce un flujo adicional de material de revestimiento o partículas en el flujo de aerosol de CNT y se mezcla para crear una formulación de material compuesto.

La **figura 6(i)** muestra un cálculo de CFD de una realización alternativa de la presente invención para la producción de CNT y/o formulaciones de material compuesto de CNT, en la que se utiliza el muestreo controlado del producto en aerosol para aislar una parte del flujo de aerosol que ha experimentado condiciones esencialmente uniformes, ya que ha pasado a través del o de los reactores y/o prerreactor o prerreactores.

La **figura 7** muestra imágenes de TEM de CNT de pared única sintetizados a 1200°C a partir de monóxido de carbono como una fuente de carbono que utiliza hierro como material catalizador.

La **figura 8** muestra imágenes de TEM y SEM de CNT de pared múltiple raspadas desde las paredes del reactor de CNT.

La **figura 9(a)** muestra los cálculos termodinámicos de la dependencia de la temperatura con la fracción molar del producto después de mezclar 1 mol de CO y 1 mol de H₂.

La **figura 9(b)** muestra los datos termodinámicos para la desproporción de CO: dependencias del cambio de energía libre, ΔG y fracción molar de CO en fase gaseosa respecto a la temperatura. Datos cinéticos: concentración de CO después de la desproporción en la superficie de partículas de hierro nanométricas.

La **figura 9(c)** muestra los cálculos termodinámicos de la dependencia de la temperatura con la fracción molar de los átomos de hidrógeno.

La **figura 9(d)** muestra las dependencias de la temperatura termodinámica del cambio de energía libre, ΔG , de la reacción, que conduce a la liberación de carbono.

La **figura 10(a)** muestra las distribuciones de longitud numérica de los CNT producidos en diversas condiciones.

La **figura 10(b)** muestra las distribuciones de diámetro numérico de los CNT producidos en diversas condiciones.

La **figura 10(c)** muestra la correlación entre los diámetros de las partículas de catalizador y los CNT producidos.

La **figura 10(d)** muestra la dependencia de la longitud de los CNT producidos sobre el caudal de CO.

La **figura 11** muestra imágenes de TEM de CNT de pared única sintetizados dentro de un tubo de acero inoxidable a una temperatura de horno establecida de 900°C ($t_{max} = 1070^\circ\text{C}$).

La **figura 12** muestra imágenes de TEM de CNT de pared única sintetizados a 1200°C a partir de mezcla de monóxido de carbono y etanol/tiofeno como fuentes de carbono y reactivos, que utiliza níquel como material catalizador.

La **figura 13** muestra imágenes TEM de CNT de pared única sintetizados a 1200°C a partir de etanol como fuente de carbono y reactivo, que utiliza hierro como material catalizador.

La **figura 14** muestra imágenes TEM de CNT de pared única sintetizados a 1200°C a partir de una mezcla de etanol/tiofeno como fuentes de carbono y reactivos, que utiliza hierro como material catalizador.

La **figura 15** muestra imágenes TEM de CNT de pared múltiple sintetizados a 1200°C a partir de una mezcla de etanol/tiofeno como fuentes de carbono y reactivos, que utiliza hierro como material catalizador.

La **figura 16** muestra imágenes de TEM de CNT funcionalizados con fullereno sintetizados a 900°C a partir de CO como fuente de carbono e hidrógeno puro como reactivo que fluye a través del generador de cable caliente, utilizando hierro como material catalizador y utilizando un reactor tubular de acero inoxidable.

La **figura 17** muestra imágenes de TEM de CNT funcionalizados con fullereno sintetizados a 900°C a partir de CO como fuente de carbono y vapor de agua como reactivo, utilizando hierro como material catalizador y utilizando un reactor tubular de acero inoxidable.

4. DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a nanotubos de carbono de pared única y pared múltiple, nanotubos de carbono funcionalizados y materiales compuestos de nanotubos de carbono con propiedades controladas, a un procedimiento para la síntesis en aerosol de nanotubos de carbono de pared única y pared múltiple, nanotubos de carbono funcionalizados y materiales compuestos de nanotubos de carbono con propiedades controladas, a partir de partículas de catalizador prefabricadas y una fuente de carbono en presencia de cero o más reactivos y cero o más aditivos, para materiales funcionales, compuestos y matriciales de los mismos y estructuras y dispositivos fabricados a partir de los mismos en uno o más reactores de CNT continuos o discontinuos. Una vez que se forman los CNT, adicionalmente pueden purificarse, funcionalizarse y/o doparse y/o revestirse con materiales adicionales, por ejemplo, mediante la condensación de gas sobresaturado en la superficie de los CNT o mezclándose con una fuente en aerosol adicional, creando de este modo materiales compuestos de CNT.

La figura 1 muestra un diagrama de bloques de una disposición de la presente invención para la producción de CNT de pared única y pared múltiple. El procedimiento puede ser un flujo continuo, por lotes o una combinación de subprocesos continuos y por lotes. La primera etapa del procedimiento es obtener partículas de catalizador prefabricadas en aerosol. Estas partículas se pueden producir como parte del proceso o pueden provenir de una fuente existente. Esas partículas pueden clasificarse de acuerdo con propiedades importantes (por ejemplo, tamaño, masa, forma, cristalinidad, carga o movilidad) o, cuando la distribución de propiedades es suficientemente estrecha, pueden introducirse directamente en el reactor de CNT. En el reactor de CNT, se mezclan las partículas de catalizador prefabricadas y se calientan junto con una o más fuentes de carbono y con cero o más reactivos. A continuación, la fuente de carbono se descompone catalíticamente. Los reactivos se pueden añadir al reactor de CNT para la reacción química con partículas de catalizador y/o la fuente de carbono y/o con los CNT. De este modo, los reactivos se pueden añadir junto con una o más fuentes de carbono, después de la descomposición de la fuente

de carbono, y/o después de la formación de los CNT. Durante la formación de los CNT o después de la misma, puede seleccionarse el producto completo o alguna parte muestreada del producto para etapas de procesamiento adicionales tales como funcionalización, purificación, dopaje, revestimiento y mezclado. Toda o una parte muestreada del producto de CNT crudo resultante puede recogerse directamente o incorporarse en un material de producto funcional que posteriormente puede incorporarse en dispositivos.

Fuentes de carbono

Según la presente invención, como fuente de carbono, pueden utilizarse diversos precursores que contienen carbono. Entre las fuentes de carbono se incluyen, sin que constituyan limitación, compuestos de carbono gaseoso, tales como metano, etano, propano, etileno, acetileno, así como fuentes de carbono líquidas volátiles, tales como benceno, tolueno, xilenos, trimetilbencenos, metanol, etanol y/u octanol. De forma alternativa y, preferentemente, puede utilizarse el gas de monóxido de carbono solo o en presencia de hidrógeno como una fuente de carbono. Son posibles otras fuentes de carbono y estos ejemplos no pretenden limitar en modo alguno el alcance de la presente invención.

Los cálculos termodinámicos para descomposiciones de diversas fuentes de carbono se presentan en la figura 2. Esta figura se proporciona para ilustrar la variedad de posibles fuentes de carbono deseables y, en modo alguno, no limita las fuentes para las cuales se puede aplicar el presente procedimiento. Téngase en cuenta que el aumento de la temperatura en el sistema generalmente hace que las fuentes de carbono potenciales sean menos estables, a excepción de las reacciones relacionadas con el monóxido de carbono: la desproporción del CO y la reacción entre el CO y el H₂. Esas reacciones se discutirán adicionalmente en relación con la descripción de la realización preferente y en el ejemplo 1.

Para otras fuentes de carbono, aumentar el número de átomos en hidrocarburos saturados (CH₄, C₂H₆, C₃H₈) conduce generalmente a una disminución en la estabilidad de las sustancias. El comportamiento de estabilidad de los sistemas con enlaces de carbono saturados de C₂H₂ vía C₂H₄ a C₂H₆ es más complejo, debido a su dependencia compleja con la temperatura. Algunas fuentes de carbono líquido también se incluyen en esta figura. Se puede observar una tendencia de los compuestos aromáticos (benceno C₆H₆, tolueno C₆H₅-CH₃, o-xileno C₆H₄-(CH₃)₂, 1,2,4-trimetilbenceno C₆H₃-(CH₃)₃). La más estable es la molécula de benceno. Aumentar la cantidad de grupos metilo en el compuesto hace que los compuestos sean menos estables. Para controlar las propiedades de los CNT producidos, como la quiralidad, también se pueden utilizar moléculas de fullereno como fuente de carbono. Sin embargo, todos los compuestos presentados y muchas otras moléculas que contienen carbono se pueden utilizar como fuente de carbono en la presente invención. Cabe señalar que la descomposición de las fuentes de carbono puede ocurrir incluso sin la presencia de partículas de catalizador, pero debido a que la descomposición es un proceso cinéticamente limitado, se puede obtener una velocidad de descomposición razonable a temperaturas moderadas y tiempos de residencia relativamente bajos en presencia de partículas de catalizador.

Adicionalmente, se pueden utilizar otros procedimientos para activar precursores de carbono en ubicaciones deseadas en los reactores utilizando, por ejemplo, filamentos calentados.

Partículas de catalizador

Como material catalizador, se pueden utilizar diversos metales de transición, que catalizan el proceso de descomposición/desproporción de la fuente de carbono conocida en la técnica. Una partícula de catalizador preferente comprende metales de transición y combinaciones de los mismos, pero son posibles otros materiales. Generalmente, son preferentes para la producción de CNT catalizadores basados en hierro, cobalto, níquel, cromo, molibdeno, paladio. Según la presente invención, son posibles otros materiales metálicos y no metálicos y los ejemplos anteriores no pretenden limitar en modo alguno el alcance de la presente invención.

Las partículas de catalizador que van a introducirse en el reactor de CNT se producen mediante nucleación física de vapor. Además, las partículas de catalizador prefabricadas pueden sintetizarse de antemano y posteriormente introducirse en el reactor de CNT, aunque, en general, las partículas del intervalo de tamaño necesario para la producción de CNT son difíciles de manipular y almacenar, por lo que es preferente producirlas en la cercanía del reactor de CNT como una etapa integrada en el proceso de producción de CNT y materiales compuestos de CNT.

Para el procedimiento químico de producción de partículas de catalizador prefabricadas, pueden utilizarse compuestos metalorgánicos, organometálicos o inorgánicos, tales como compuestos de metaloceno, carbonilo y quelato conocidos en la técnica como precursores del catalizador. En general, sin embargo, debido a la reacción de descomposición relativamente lenta para estos precursores, con estos procedimientos se obtienen distribuciones de tamaño de partícula relativamente amplias, de este modo, para lograr el control deseado de tamaños de partículas de catalizador, estos procedimientos deben utilizarse junto con un preclasificador. Otros compuestos son posibles según la presente invención y estos ejemplos no pretenden limitar en modo alguno los compuestos disponibles según la presente invención.

Para el procedimiento físico de producción de partículas de catalizador prefabricadas, se pueden evaporar los metales puros o sus aleaciones utilizando diversas fuentes de energía, tales como calentamiento resistivo, conductivo o radiactivo o reacción química (en la que la concentración de vapor de catalizador producido está por debajo del nivel necesario para la nucleación en el lugar de la liberación) y posteriormente nuclearlos, condensarlos y coagularlos a partir de vapor sobresaturado. Entre los medios para crear vapor sobresaturado que conducen a la formación de partículas de catalizador en el procedimiento físico se incluyen refrigeración por gas mediante transferencia de calor convectiva, conductora y/o radiactiva alrededor, por ejemplo, de un cable calentado de forma resistiva y/o expansión adiabática en, por ejemplo, una tobera. Sin embargo, el procedimiento de cable caliente desarrollado en la presente invención es preferente, porque inherentemente produce partículas de catalizador con una distribución de tamaño estrecha y, por lo tanto, no requiere una etapa de preclasificación para producir CNT con una distribución estrecha de propiedades.

Para el procedimiento de descomposición térmica de la producción de partículas de catalizador prefabricadas, se pueden utilizar sales inorgánicas tales como nitratos, carbonatos, cloruros, fluoruros de diversos metales.

Para estabilizar la producción de CNT y potenciar la descomposición del precursor de carbono en la superficie de la partícula de catalizador, de forma preferente, aunque no necesaria, las paredes del reactor deben estar saturadas con el material catalizador. La saturación de la pared se puede realizar mediante cualquier procedimiento disponible. Como ejemplo, se puede realizar una deposición de vapor químico del material sobre las paredes utilizando un compuesto de material catalizador como precursor o mediante evaporación del material catalizador y permitiendo su condensación en las paredes del reactor. Otra posibilidad de tener condiciones saturadas es utilizar un reactor tubular producido del material que contiene el catalizador, tal como se muestra en el ejemplo 3.

Para la producción de CNT con propiedades controladas adicionales, las partículas prefabricadas se pueden clasificar según, por ejemplo, movilidad o tamaño y, por ejemplo, mediante analizadores de movilidad diferencial (DMA) o espectrómetros de masas. Otros procedimientos y criterios para la clasificación son posibles según la presente invención y los ejemplos anteriores no pretenden en modo alguno limitar el alcance de la presente invención. Además, se puede utilizar el control de flujo con, por ejemplo, gas de envoltura y muestreo isocinético para, por ejemplo, proporcionar condiciones uniformes para la formación y crecimiento de partículas y CNT y/o clasificar el producto de acuerdo con las condiciones del reactor para lograr propiedades de los CNT y materiales compuestos de CNT uniformes.

Promoción, purificación, funcionalización y dopaje de CNT

Se necesitan reactivos para participar en la reacción química con el precursor de partículas de catalizador y/o con las partículas de catalizador y/o con la fuente de carbono y/o con el carbono amorfo y/o con los CNT. El propósito del reactivo es ser un promotor para la formación de los CNT y/o aumentar (o disminuir) la velocidad de descomposición de la fuente de carbono y/o reaccionar con el carbono amorfo durante la producción de los CNT o después de la misma para la purificación y/o reaccionar con los CNT para la funcionalización y/o el dopaje de los CNT. Según la presente invención, los reactivos también pueden comportarse como una fuente de carbono.

Como un promotor para la formación de los CNT, se pueden utilizar preferentemente elementos de azufre, fósforo o nitrógeno o sus compuestos tales como tiofeno, PH_3 , NH_3 . Entre los promotores adicionales se incluyen H_2O , CO_2 y NO . Según la presente invención, son posibles otros compuestos promotores conocidos en la técnica y estos ejemplos no pretenden limitar en modo alguno el alcance de la presente invención.

Generalmente, se necesitan procesos de purificación para eliminar revestimientos de carbono amorfo indeseables y/o partículas de catalizador encapsuladas en los CNT. Por lo general, este procedimiento requiere mucho tiempo y energía, a menudo más de lo requerido para la producción de los CNT. En la presente invención, es posible tener uno o más reactores/secciones de reactor de CNT calentados separados, en los que un reactor de CNT o sección del reactor de CNT se utiliza para producir los CNT y el o los otros se utilizan para, por ejemplo, purificación, funcionalización y/o dopaje. Es posible también combinar las etapas de crecimiento y funcionalización, tal como se muestra en los ejemplos 7 y 8. El carbono amorfo, depositado sobre la superficie de los CNT, puede eliminarse en uno o más reactores/secciones del reactor de CNT mediante, por ejemplo, tratamiento térmico y/o adición de compuestos especiales que, por ejemplo, forman radicales reactivos (por ejemplo, OH), que reaccionan con productos indeseables en lugar de con los CNT. Se pueden utilizar uno o más reactores/secciones de CNT posteriores para, por ejemplo, la eliminación de partículas de catalizador de los CNT creando las condiciones en las que se evaporan las partículas de catalizador, tal como se muestra en [Nasibulin y otros, Carbon 2003, 412, 2711 y el documento FI-20035120]. Otras etapas de procesamiento son posibles según la presente invención.

Como reactivo para la reacción con una fuente de carbono, para alterar su velocidad de descomposición, se puede utilizar hidrógeno. Como ejemplo, el monóxido de carbono reacciona con hidrógeno, es decir, con átomos de hidrógeno, que se forman a altas temperaturas debido a la descomposición de las moléculas de hidrógeno.

Como un producto químico para la eliminación de carbono amorfo, se puede utilizar cualquier compuesto o sus derivados o sus productos de descomposición formados in situ en el reactor de CNT, que preferentemente

reaccionan con carbono amorfo en lugar de carbono grafitizado. Como ejemplo de estos reactivos conocidos en la técnica, se pueden utilizar alcoholes, cetonas, ácidos orgánicos e inorgánicos. Además, se pueden utilizar agentes oxidantes tales como H_2O , CO_2 o NO . Según la presente invención, son posibles otros reactivos y estos ejemplos no pretenden limitar en modo alguno el alcance de la presente invención.

Otro papel del reactivo es funcionalizar los CNT. Los grupos químicos unidos a los CNT alteran las propiedades de los CNT producidos. La funcionalización y el dopaje de los CNT pueden cambiar radicalmente propiedades tales como la solubilidad y la estructura electrónica (que varían desde una banda prohibida amplia vía semiconductores sin banda prohibida hasta CNT con propiedades metálicas). Como ejemplo, el dopaje de CNT por elementos de litio, sodio o potasio conduce al cambio de la conductividad de los CNT, es decir, para obtener CNT que poseen propiedades superconductoras. La funcionalización de los CNT con fulerenos produce CNT semiconductores y permite la funcionalización adicional de los CNT a través de los fulerenos unidos por procedimientos conocidos en la técnica. En la presente invención, se pueden conseguir la funcionalización y/o el dopaje in situ mediante la introducción de un reactivo apropiado antes de la formación de los CNT, durante o después de la misma.

Además, el reactivo, que puede utilizarse para la promoción, la purificación, la funcionalización y/o el dopaje de los CNT, también puede ser una fuente de carbono. También una fuente de carbono, que puede utilizarse para la producción de CNT, también puede ser un reactivo.

Materiales compuestos de CNT por revestimiento y mezcla

Se pueden utilizar uno o más aditivos para revestir y/o mezclar con los CNT producidos para crear formulaciones de materiales compuestos de CNT. El propósito de los aditivos es, por ejemplo, aumentar la eficacia catalítica de partículas depositadas en una matriz o controlar las propiedades de la matriz tales como la dureza, la rigidez y la conductividad térmica y eléctrica o el coeficiente de expansión. Como un revestimiento o aditivo de partículas para materiales compuestos de CNT, se puede utilizar preferentemente uno o más materiales que contienen metales u orgánicos, tales como polímeros o materiales cerámicos. Otros compuestos aditivos son posibles según la presente invención y estos ejemplos no pretenden limitar en modo alguno el alcance de la presente invención. Estos pueden depositarse como un revestimiento superficial sobre los CNT a través, por ejemplo, de la condensación de vapor sobresaturado, reacción química con capas previamente depositadas, agentes dopantes o grupos funcionales o por otros medios conocidos en la técnica o, en el caso de que el aditivo sea una partícula, mezclar y aglomerar en la fase gaseosa. Además, puede combinarse la deposición de gas y partículas sobre los CNT.

Clasificación

Para producir CNT con propiedades adicionales controladas, las partículas prefabricadas, ya sean producidas como parte del proceso o introducidas a partir de fuentes existentes, pueden clasificarse según su tamaño, movilidad, morfología u otras propiedades antes de ser introducidas en el reactor o reactores de CNT, en los que ocurre la formación de los CNT. Por ejemplo, un analizador de movilidad diferencial de alta resolución (HR-DMA) [Nasibulin y otros, J. Nanoparticle Res. 2002, 4, 449], que permite una selección de tamaño de partícula de resolución muy elevada con una desviación estándar de $\sigma < 1,025$ a un tamaño de partícula de 1 nm, se puede utilizar como un clasificador. Entre otros ejemplos se incluyen, pero sin que constituyan limitación, espectroscopía de masas, sedimentación, difusión, centrifugación, solvatación y reacción química, según la presente invención. Además, controlar el campo de flujo y la distribución de la temperatura en el reactor se puede utilizar como un medio para controlar y/o clasificar las propiedades de las partículas del catalizador.

Fuentes de energía

Se pueden utilizar diversas fuentes de energía, cuando se desee, para promover o impedir, por ejemplo, reacciones químicas y la síntesis de CNT según la presente invención. Entre los ejemplos se incluyen, sin que constituyan limitación, reactores y/o prerreactores de CNT calentados de forma resistiva, conductiva, radiactiva o nuclear o reactiva química.

Muestreo controlado y deposición de producto en aerosol

Se pueden utilizar varios medios, cuando se desee, para controlar o muestrear selectivamente los CNT y los materiales compuestos de CNT antes de la funcionalización, purificación, revestimiento, mezcla y/o dopaje y/o después de los mismos. Dichos dispositivos de control reducen la variación de las propiedades del producto al seleccionar solo aquellos productos que han estado expuestos a condiciones ambientales similares. Según la presente invención, son posibles diversos medios de muestreo controlado del producto en aerosol, entre los que se incluyen, sin que constituyan limitación, muestreo selectivo de regiones del reactor con condiciones uniformes y enfoque de aerosol a través de lentes de partículas, dispositivos de enfoque acústico y campos de enfoque eléctrico. De forma similar, estas técnicas pueden combinarse por aquellos técnicos en la materia para mejorar aún más sus efectos de control.

La deposición controlada de materiales sintetizados se puede conseguir por diversos medios, entre los que se incluyen, sin que constituyan limitación, impactación inercial, termoforesis y/o migración en un campo eléctrico para formar geometrías deseadas (por ejemplo, líneas, puntos o películas) con propiedades deseadas, tales como conductividad eléctrica o térmica, opacidad o resistencia mecánica, dureza o ductilidad.

Se dan a conocer las siguientes realizaciones:

Un procedimiento para producir nanotubos de carbono (CNT) de pared única y múltiple y materiales compuestos CNT a partir de una fase gaseosa que comprende uno o más reactores de CNT; una o más fuentes que suministran energía a dicho o dichos reactores de CNT; una o más fuentes de partículas de catalizador en aerosol prefabricadas introducidas en dicho o dichos reactores de CNT, en las que las partículas de catalizador son producidas mediante la nucleación física del vapor del material del catalizador o mediante la descomposición térmica de las gotitas de la solución del precursor de catalizador o se convierten en aerosol a partir de un polvo o suspensión o en el que las partículas de catalizador son producidas mediante un procedimiento químico y posteriormente son preclasificadas según una o más propiedades de las partículas; una o más fuentes de carbono introducidas en dicho o dichos reactores de CNT.

Un procedimiento que incluye adicionalmente uno o más de: uno o más prerreactores para producir partículas de catalizador prefabricadas; uno o más clasificadores de partículas de catalizador; uno o más muestreadores de CNT; uno o más clasificadores de CNT; una o más fuentes que suministran energía a dicho o dichos prerreactores; uno o más reactivos suministrados a dicho o dichos reactores/prerreactores de CNT; uno o más muestreadores y/o clasificadores de aerosoles que extraen la totalidad o parte de dicho flujo de aerosol de CNT; uno o más aditivos a dicho o dichos reactores/prerreactores de CNT para producir un aerosol de material compuesto de CNT; uno o más muestreadores de aerosoles y/o clasificadores que extraen todo o parte de dicho flujo de aerosol de material compuesto de CNT.

Un procedimiento, en el que el precursor de catalizador contiene uno o más metales.

Un procedimiento, en el que las partículas de catalizador se forman debido a la nucleación de vapor sobresaturado en el que el vapor es evaporación de uno o más cables calentados de forma resistiva que comprenden uno o más metales o aleaciones de metal, debido a la ablación con láser de metal o aleación, debido a arco, chispa o descarga electrostática de metal o aleación, debido a la evaporación de un metal o aleación calentados conductivamente o debido a la evaporación de metal o aleación calentados radiactivamente.

Un procedimiento, en el que la sobresaturación se crea por medio de enfriamiento con gas mediante transferencia de calor convectiva, conductora y/o radiactiva y/o expansión adiabática.

Un procedimiento, en el que el precursor del catalizador es un compuesto que contiene un catalizador metálico orgánico, organometálico o inorgánico.

Un procedimiento, en el que las partículas de catalizador prefabricadas se clasifican según una o más propiedades de las partículas.

Un procedimiento, en el que las partículas de catalizador prefabricadas están clasificadas por tamaño de movilidad, clasificadas por masa, clasificadas por solubilidad, clasificadas por reactividad, clasificadas por inercia, clasificadas por termoforesis, clasificadas por difusión, clasificadas por carga, clasificadas por cristalinidad y/o clasificadas gravitacionalmente.

Un procedimiento, en el que las partículas de catalizador prefabricadas se clasifican mediante un analizador de movilidad diferencial o mediante un espectrómetro de masas.

Un procedimiento, en el que la fuente de carbono es un compuesto que contiene carbono orgánico o inorgánico.

Un procedimiento, en el que el compuesto orgánico es un hidrocarburo.

Un procedimiento, en el que el hidrocarburo es metano, etano, propano, acetileno, etileno, benceno, tolueno, o-xileno, p-xileno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, $C_{15}H_{32}$, C_6H_{34} , $C_{17}H_{36}$ o $C_{18}H_{38}$.

Un procedimiento, en el que el compuesto orgánico es un compuesto que contiene oxígeno.

Un procedimiento, en el que el compuesto que contiene oxígeno es metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, acetona, metiletilcetona, ácido fórmico o ácido acético.

Un procedimiento, en el que el compuesto inorgánico es monóxido de carbono CO.

Un procedimiento, en el que los historiales del tiempo de residencia y/o la temperatura y/o las propiedades de las partículas de catalizador y/o la concentración de partículas de catalizador y/o la concentración de reactivo y/o la concentración de la fuente de carbono están controlados en uno o más reactores de CNT y las partículas de catalizador prefabricadas, las fuentes de carbono, los reactivos y los gases portadores se introducen continuamente en el reactor de CNT que se mantiene en condiciones estables y los productos se evacúan continuamente del o de los reactores y/o prerreactores de CNT para comprender una producción continua de producto, o las partículas de catalizador prefabricadas, las fuentes de carbono, los reactivos y los gases portadores se introducen periódicamente en el reactor de CNT en el que las condiciones se controlan durante un período de tiempo y los productos se evacúan periódicamente del o de los reactores y/o prerreactores de CNT para comprender una producción por lotes de producto.

Un procedimiento, en el que la longitud del reactor, el volumen y/o la temperatura de la pared y/o el caudal de las fuentes de carbono y/o los reactivos y/o los gases portadores se utilizan para controlar el tiempo de residencia y/o el historial de temperatura de las partículas de catalizador y/o los CNT y/o los materiales compuestos de CNT en el o los reactores y/o prerreactores de CNT.

Un procedimiento, en el que dicho o dichos reactores/prerreactores de CNT utilizan gas de envoltura introducido a través de una pared porosa o perforada, un canal de coflujo o un puerto de inyección para controlar el flujo de aerosol a fin de minimizar la deposición y/o controlar el tiempo de residencia, el ambiente gaseoso y/o el historial de temperatura de las partículas de catalizador y/o los CNT y/o los compuestos de nanotubos de carbono dentro del o de los reactores y/o prerreactores de CNT.

Un procedimiento, en el que dicho muestreador de CNT en aerosol y/o muestreador de materiales compuestos de CNT extrae selectivamente una parte de nanotubos de carbono y/o compuestos de nanotubos de carbono desde el interior del reactor o reactores de CNT.

Un procedimiento, en el que dicho muestreo está en forma de una o más sondas de muestreo isocinéticas o una o más sondas de muestreo combinadas con una o más lentes aerodinámicas de partículas y/o una o más lentes acústicas de partículas.

Un procedimiento, en el que las superficies del reactor y/o prerreactor de CNT contienen material incluido en una o más partículas de catalizador o en el que las superficies del reactor y/o prerreactor de CNT están saturadas con material incluido en una o más partículas de catalizador.

Un procedimiento, en el que el o los reactivos se utilizan para participar en una reacción química con uno o más precursores de partículas de catalizador y/o con una o más partículas prefabricadas y/o con una o más fuentes de carbono y/o con carbono amorfo depositado sobre los CNT y/o con los CNT.

Un procedimiento, en el que la reacción química del o de los reactivos con el precursor de partículas de catalizador y/o con partículas prefabricadas se utiliza para la promoción de la formación de los CNT y/o en el que la reacción química del o de los reactivos con carbono amorfo se utiliza para la purificación de CNT y/o en el que la reacción química del o de los reactivos con los CNT se utiliza para la funcionalización de los CNT y/o el dopaje de los CNT.

Un procedimiento, en el que uno o más reactivos actúan también como una fuente de carbono.

Un procedimiento, en el que el reactivo es un alcohol, H_2 , H_2O , NO , CO_2 , PH_3 y/o NH_3 .

Un procedimiento, en el que la fuente de energía es láser, eléctrica, calentamiento resistivo, conductor, radiactivo (en todo el intervalo del espectro electromagnético) y/o acústico, combustión o reacción química, o reacción nuclear.

Un procedimiento, en el que el gas portador y los gases reactivos que entran en el o los prerreactores son nitrógeno e hidrógeno y en el que el porcentaje en volumen de hidrógeno está preferentemente entre el 0,1% y el 25% y, más preferentemente, entre el 1% y el 15% y, más preferentemente, entre el 5% y el 10% y, de la manera más preferente, el 7%, aproximadamente, y en el que hay un prerreactor funcionando en serie con un reactor de CNT que está alineado con la gravedad y en el que el prerreactor utiliza un generador de cable caliente para producir partículas de catalizador prefabricadas y en el que el generador de cable caliente tiene un diámetro de cable entre 0,01 y 10 mm y, más preferentemente, entre 0,2 y 0,5 mm y, más preferentemente, 0,25 mm, aproximadamente y en el que en el reactor de CNT es esencialmente circular en sección transversal, orientado de forma aproximadamente vertical con respecto a la gravedad y que tiene un diámetro interno, preferentemente, entre 0,5 y 50 cm y, más preferentemente, entre 1,5 y 3 cm y, de la manera más preferente, 2,2 cm, aproximadamente y una longitud, preferentemente, entre 5 y 500 cm y, más preferentemente, entre 25 y 200 cm y, de la manera más preferente, 90 cm, aproximadamente, y en el que la pared del reactor de CNT se calienta de forma resistiva.

Un procedimiento, en el que el generador de cable caliente está separado en el espacio del reactor de CNT y en el que la fuente de carbono es CO y en el que el CO se introduce en el reactor de CNT a un caudal volumétrico normalizado, preferentemente, entre 5 y 5.000 cm^3/min y, más preferentemente, entre 250 y 800 cm^3/min y, más

preferentemente, a 400 cm³/min, aproximadamente, y en el que la temperatura máxima de la pared del reactor de CNT está entre 600 y 15.000 grados C y, más preferentemente, entre 850 y 5.000 grados C y, de la manera más preferente, 1200 grados C, aproximadamente, y en el que el caudal a través del prerreactor está entre 5 y 5000 cm³/min y, más preferentemente, entre 250 y 600 cm³/min y, de la manera más preferente, a 400 cm³/min, aproximadamente, y en el que los reactivos secundarios y terciarios son tiofeno y octanol, y en el que la presión de vapor de tiofeno está, más preferentemente entre 1 y 1.000 Pa y, más preferentemente, entre 10 y 100 Pa y, más preferentemente, entre 20 y 40 Pa y, de la manera más preferente, 30 Pa aproximadamente, y en el que la presión de vapor de octanol está muy preferentemente entre 0,1 y 100 Pa y, más preferentemente, entre 1 y 10 Pa y, más preferentemente, entre 2 y 4 Pa y, de la manera más preferente, 3,4 Pa, aproximadamente.

Un procedimiento, en el que el prerreactor es esencialmente circular en sección transversal, se integra de forma fluida con el reactor de CNT insertándolo en el mismo y alineando dicho prerreactor con la línea central de dicho reactor de CNT y en el que el generador de cable caliente se encuentra esencialmente a la salida del prerreactor y en el que el extremo del prerreactor que está integrado de forma fluida está situado preferentemente donde la temperatura de la pared del reactor de CNT está entre 0 y 5.000 grados C y, más preferentemente, entre 350 y 450 grados C y, de la manera más preferente, 400 grados C, aproximadamente, y en el que el diámetro interno del prerreactor está, preferentemente, entre 0,1 y 5 cm y, más preferentemente, entre 0,5 y 1,5 cm y, de la manera más preferente, 0,9 cm, aproximadamente, y en el que el diámetro exterior del prerreactor está, preferentemente, entre 0,2 y 10 cm y, más preferentemente, entre 0,5 y 2,0 cm y, de la manera más preferente, 1,3 cm, aproximadamente y en el que la temperatura máxima de la pared del reactor de CNT está entre 600 y 15.000 grados C y, más preferentemente, entre 850 y 1.500 grados C.

Un procedimiento, en el que la fuente de carbono es CO y en el que el CO se introduce en el reactor de CNT alrededor del prerreactor a un caudal volumétrico normalizado, preferentemente, entre 5 y 5000 cm³/min y, más preferentemente, entre 250 y 800 cm³/min.

Un procedimiento, en el que el caudal interno a través del prerreactor está entre 5 y 5000 cm³/min y, más preferentemente, entre 250 y 600 cm³/min y, de la manera más preferente, a 400 cm³/min, aproximadamente.

Un procedimiento, en el que las paredes del reactor de CNT están construidas de acero inoxidable.

Un procedimiento, en el que la fuente de carbono y un segundo reactivo es etanol y en el que la presión de vapor del etanol está, preferentemente, entre 1 y 10000 Pa y, más preferentemente, entre 100 y 500 Pa y, lo más preferentemente, entre 150 y 300 Pa y, de la manera más preferente, 213 Pa, aproximadamente.

Un procedimiento, en el que las fuentes de carbono y los reactivos secundarios y terciarios son etanol y tiofeno y en el que la presión de vapor del tiofeno está, más preferentemente, entre 0,01 y 1.000 Pa y, más preferentemente, entre 0,1 y 30 Pa y, más preferentemente, entre 0,2 y 15 Pa y en el que la presión de vapor de, etanol está, más preferentemente, entre 1 y 20.000 Pa y, más preferentemente, entre 10 y 10.000 Pa y, más preferentemente, entre 50 y 5.000 Pa.

Un procedimiento, en el que el reactivo para la promoción del crecimiento y funcionalización de los CNT es hidrógeno y en el que el porcentaje en volumen de hidrógeno en el generador de cable es mayor que el 50% y, más preferentemente, mayor que el 90% y, más preferentemente, mayor que el 99%.

Un procedimiento, en el que el reactivo para la funcionalización de los nanotubos de carbono es vapor de agua, en el que el vapor de agua se introduce en el flujo externo de CO a través de un saturador y en el que la concentración de vapor de agua está entre 1 y 10.000 ppm y, más preferentemente, entre 10 ppm y 1.000 ppm y, más preferentemente, entre 100 y 200 ppm y, de la manera más preferente, 150 ppm, aproximadamente.

Un procedimiento, en el que hay dos o más suministros de partículas prefabricadas de catalizador existentes que están compuestos de partículas de tamaños, composiciones, concentraciones, estados y/o morfologías esencialmente similares o están compuestos de dos o más tamaños, composiciones, concentraciones, estados y/o morfologías diferentes.

Un procedimiento, en el que hay dos o más prerreactores y dichos prerreactores funcionan en paralelo y dichos prerreactores paralelos funcionan en condiciones esencialmente similares y/o con materiales esencialmente similares para producir partículas prefabricadas de catalizador de tamaños, composiciones, concentraciones, estados y/o morfologías esencialmente similares o dichos prerreactores paralelos funcionan en diferentes condiciones y/o con materiales y/o procedimientos diferentes para producir partículas prefabricadas de catalizador de dos o más tamaños, composiciones, concentraciones, estados y/o morfologías diferentes.

Un procedimiento, en el que dichos reactores de CNT se hacen funcionar en paralelo y dichos reactores paralelos se hacen funcionar en condiciones esencialmente similares y/o con materiales esencialmente similares para producir CNT con longitud, diámetro, morfología y/o quiralidad esencialmente similares o dichos reactores en paralelo

funcionan en diferentes condiciones y/o con diferentes materiales y/o procedimientos para producir CNT con dos o más longitudes, diámetros, morfologías y/o quiralidades diferentes.

Nanotubos de carbono preparados, según el procedimiento anterior.

Nanotubos de carbono, en los que se controla la longitud, el diámetro, el número de paredes, la quiralidad, la pureza y/o la composición de dopantes y/o grupos funcionales unidos.

Nanotubos de carbono funcionalizados, en los que los grupos funcionales unidos son fulerenos, CNT, metales de transición, óxidos metálicos de transmisión, polímeros y/o catalizadores poliméricos.

Nanotubos de carbono, en los que la desviación estándar geométrica de la longitud es menor que 2,5 o, más preferentemente, menor que 1,5 o, de la manera más preferente, menor que 1,25, aproximadamente, y en los que la desviación estándar geométrica del diámetro es menor que 2,5 o, más preferentemente, menor que 1,75 o, de la manera más preferente, menor que 1,4, aproximadamente, y en el que el diámetro medio geométrico está preferentemente entre 0,4 y 25 nm y, más preferentemente, entre 0,75 y 5 nm y, de la manera más preferente, entre 0,8 y 1,3 nm, aproximadamente, y en el que la longitud promedio geométrico está, preferentemente, entre 2 nm y 1 nm y, más preferentemente, entre 10 nm y 1000 nm y, más preferentemente, entre 25 nm y 100 nm y, de la manera más preferente, entre 45, aproximadamente y, 55 nm, aproximadamente.

Nanotubos de carbono, en los que los nanotubos de carbono están revestidos con uno o más sólidos o líquidos aditivos y/o partículas sólidas o líquidas para constituir un material compuesto de nanotubos de carbono.

Material compuesto de CNT, en el que se introducen uno o más aditivos en el reactor de CNT en la fase gaseosa como un gas y/o como una partícula en aerosol líquida o sólida y/o en el que uno o más gases aditivos están sobresaturados para condensarse sobre los CNT y/o en el que uno o más gases aditivos reaccionan químicamente con la superficie de los CNT y/o con otro aditivo, y/o con un grupo funcional y/o con un material dopante de los CNT y/o en el que una o más de las partículas de aerosol aditivo se unen a la superficie de los CNT para formar un CNT recubierto líquido, sólido o mixto o un aglomerado de partículas de aditivo y CNT o una mezcla de los mismos.

Materiales compuestos de nanotubos de carbono, en los que el material de revestimiento es un metal, un polímero, un material orgánico, una cerámica o una mezcla de los mismos.

Nanotubos de carbono y/o materiales compuestos de nanotubos de carbono, en los que los nanotubos de carbono y/o los materiales compuestos de nanotubos de carbono están formulados como una dispersión en un gas, una dispersión en un líquido, una dispersión en un sólido, un polvo, una pasta o una suspensión coloidal o se depositan en una superficie.

Un material funcional preparado con la formulación anterior.

Una película gruesa o fina, una línea, un cable o una estructura estratificada compuesta del material funcional anterior.

Una película fina o gruesa, una línea, un cable o una estructura depositada mediante fuerzas eléctricas, acústicas, termoforéticas, inerciales, difusionales, turboforéticas y/o gravitacionales.

Una película fina o gruesa, una línea, un cable o una estructura, en la que la deposición se mejora mediante el enfoque por chorros.

Una película fina o gruesa, una línea, un cable o una estructura, en la que el material de recubrimiento se compone de uno o más monómeros y cero o más catalizadores y el material funcional resultante se calienta para inducir la polimerización.

Un dispositivo preparado con cualquiera de los materiales anteriores.

Un dispositivo, en el que el dispositivo es un electrodo de una pila de combustible o batería, un disipador de calor o difusor de calor, un material compuesto de matriz metálica o un material compuesto de matriz polimérica en un circuito impreso o emisor de electrones en una pantalla de emisión de campo.

5. Descripción detallada de una realización preferente de la presente invención

La figura 3(a) muestra la realización preferente de la presente invención para la producción continua de CNT de pared única o pared múltiple, en la que las partículas de catalizador prefabricadas se forman mediante el procedimiento de nucleación física de vapor de un generador de cable caliente (HWG) (3) separado en el espacio del reactor de CNT. En dicha realización, se suministra una fuente de carbono desde un depósito de gas portador (1) (por ejemplo, monóxido de carbono, metano, etano, etc.) o mediante un gas portador que pasa a través de un

saturador (6). El saturador se puede utilizar también para introducir reactivos para, por ejemplo, la purificación y/o funcionalización de los CNT. Si la fuente de carbono es una sustancia sólida, puede calentarse para aumentar la presión de vapor de equilibrio. Para sustancias líquidas, el saturador puede ser, por ejemplo, un burbujeador. La temperatura ambiente es una temperatura adecuada para proporcionar una presión de vapor adecuada para algunos precursores de carbono líquidos (por ejemplo, para metanol, etanol, octanol, benceno, tolueno, etc.). Sin embargo, la presión de vapor de la sustancia líquida se puede ajustar calentando o enfriando el burbujeador o por dilución.

Otro gas portador (mezcla de hidrógeno o nitrógeno puro, 93% / 7%) se suministra desde un depósito de gas portador (2) al HWG (3), que se hace funcionar con la ayuda de un suministro de energía eléctrica (4). A medida que el gas portador pasa sobre el cable calentado, se satura con el vapor del material del cable. Después de pasar la región caliente del HWG, el vapor se sobresatura, lo que conduce a la formación de partículas prefabricadas, debido a la nucleación del vapor y la posterior condensación del vapor y la coagulación de los agregados. Dentro del reactor de CNT (5) o antes del mismo, cuando sea necesario, se mezclan los dos flujos separados que contienen las partículas de catalizador prefabricadas y la fuente de carbono y, posteriormente, se calientan a la temperatura del reactor de CNT. La fuente de carbono se puede introducir a través del HWG si no reacciona con el cable. Son posibles otras configuraciones según la presente invención, siempre que las partículas de catalizador se formen antes de que comience la síntesis de los CNT.

Es conocido que las nanopartículas poseen una difusividad elevada y una energía elevada de fijación con las superficies. Con el fin de evitar pérdidas por difusión de las partículas de catalizador y utilizarlas de manera más eficiente, se puede ajustar la distancia entre el HWG y la ubicación en la que se produce la formación de los CNT. La figura 3(b) muestra la realización equivalente cuando las partículas de catalizador prefabricadas se forman mediante un procedimiento de nucleación física de vapor a partir de un generador de cable caliente integrado de forma fluida con el reactor de CNT. En este caso, el HWG se encuentra dentro de la primera sección del reactor de CNT. En esta realización preferente, el extremo del tubo HWG se colocó en el lugar en el que la temperatura de la pared del reactor de CNT era de 400°C, aproximadamente. Se descubrió que esta temperatura era óptima, dado que el crecimiento reducido de las partículas debido a la aglomeración y coagulación de partículas de catalizador minimizaba las pérdidas por difusión de partículas en las paredes y proporcionaba una velocidad de nucleación del vapor de hierro razonable.

El tamaño de partícula del metal es de gran importancia en la formación de los CNT, ya que se ha demostrado que el diámetro de los CNT se correlaciona con el tamaño de partícula del catalizador. La velocidad de nucleación y el tamaño de partícula final dependen del gradiente de temperatura sobre el cable metálico y de la concentración del vapor de metal. Por otra parte, la concentración del vapor y el gradiente de temperatura dependen de la velocidad de flujo del gas sobre el cable metálico y la temperatura del cable. Dado que se pueden conseguir grandes gradientes de temperatura (~500.000 K/s), el HWG se puede aplicar a la producción de partículas primarias muy pequeñas. El cambio de temperatura sobre el cable metálico calentado se calculó con un modelo de dinámica de fluidos computacional (CFD). En el cálculo, se utilizó una velocidad del gas entrante (U) de 1 m/s y una temperatura de 273 K. Como se puede observar en la figura 4, el gradiente de temperatura cerca de la superficie del cable es extremadamente grande, lo que significa que el vapor de metal se enfría rápidamente (aproximadamente 500°C en una distancia de 1 mm). En consecuencia, el vapor alcanza sobresaturación muy rápidamente, lo que a su vez da como resultado la nucleación homogénea de un gran número de pequeños agregados de metales. Los cálculos muestran que la temperatura desciende de una manera tal que la nucleación homogénea de las partículas de catalizador debe completarse con unos pocos milímetros de cable caliente. Además, se ha descubierto que el procedimiento produce distribuciones de tamaño de partícula excepcionalmente estrechas y, por lo tanto, se puede utilizar en la presente invención sin la necesidad de una etapa de clasificación de partículas, como sería necesario en, por ejemplo, procedimientos típicos de nucleación química.

Los cálculos de CFD se llevaron a cabo para definir los perfiles de temperatura y velocidad y las condiciones de mezcla en el reactor de CNT (es decir, en la realización preferente mostrada en la figura 3(b)) en condiciones laminares que incluyen los efectos de flotabilidad. Los resultados de los cálculos de CFD se muestran en la figura 5(a) y la figura 5(b) y muestran cómo se puede construir la presente invención para definir el tiempo de residencia y el historial de temperatura de los gases portadores y los reactivos, las partículas de catalizador y los nanotubos de carbono en el reactor de CNT para controlar el crecimiento de las partículas de catalizador y los nanotubos.

6. Descripción de realizaciones alternativas de muestra.

La figura 6(a) muestra otra realización utilizada, según la presente invención, para la producción de los CNT de pared única y pared múltiple. En esta figura, el sistema para la producción de partículas de catalizador prefabricadas comprende una bombona de gas portador (2), saturadores (8) y (6), un prerreactor (7) y un clasificador de partículas (9). Cabe señalar que el gas portador puede ser también una fuente de carbono. El saturador (8) puede utilizarse para la saturación de gas portador con una fuente de carbono. El saturador (6) puede utilizarse para la saturación de gas portador con un precursor de catalizador. Los saturadores (6) y (8) se pueden utilizar también para introducir reactivos en el sistema para, por ejemplo, la purificación o la funcionalización de los CNT. Si el precursor del catalizador y la fuente de carbono son sustancias sólidas, se pueden calentar para aumentar sus presiones de vapor

de equilibrio. Para sustancias líquidas, el saturador puede ser, por ejemplo, un burbujeador. La temperatura ambiente es una temperatura adecuada para una presión de vapor necesaria de algunos precursores de catalizadores líquidos (por ejemplo, para el pentacarbonilo de hierro) y fuentes de carbono (por ejemplo, benceno y tolueno). Sin embargo, la presión de vapor de la sustancia líquida se puede ajustar calentando o enfriando el burbujeador. Otra posibilidad para disminuir la presión de vapor del líquido después del burbujeador es diluir el líquido con un disolvente adecuado o diluir el vapor con un gas inerte. Por ejemplo, puede utilizarse una mezcla de benceno y carbonilo de cobalto para disminuir la presión de vapor del $\text{Co}(\text{CO})_4$. Además, se pueden utilizar uno o más hornos o secciones de horno. Se pueden utilizar cero o más hornos/secciones de horno para la producción del catalizador y se pueden utilizar uno o más hornos/secciones de horno para la formación de los CNT. Se pueden utilizar hornos/secciones de hornos adicionales para la purificación y/o la funcionalización y/o el dopaje de los CNT. Se pueden añadir cero o más reactivos en el sistema antes, durante y/o después de la formación de los CNT.

El prerreactor (7) y/o el reactor de CNT (5) se pueden calentar de forma resistiva, pero no necesariamente. Se pueden aplicar otras fuentes de energía para energizar y descomponer el precursor. Por ejemplo, puede ser calentamiento por radiofrecuencia, microondas, acústico, por inducción láser o alguna otra fuente de energía, tal como la reacción química.

Las partículas de catalizador prefabricadas formadas se pueden clasificar por tamaño en un clasificador de partículas (9). Para este propósito, se puede utilizar un analizador de movilidad diferencial. Según la presente invención, otros criterios y procedimientos pueden utilizarse para la clasificación. Posteriormente, las partículas prefabricadas se introducen en el reactor de CNT.

Se muestra en la figura 6(b) una realización alternativa de muestra de la presente invención para producción continua de CNT de pared única y de pared múltiple, en el que las partículas de catalizador prefabricadas se preparan mediante el procedimiento de nucleación física de vapor (por ejemplo, expansión adiabática en una tobera o descarga de arco) o por descomposición térmica de gotas de solución de precursor. Todos los elementos siguen siendo los mismos que en la realización alternativa de la muestra anterior, excepto por que, en lugar del saturador (8) y el prerreactor (7) (en la figura 6(a)), otro sistema para la producción de partículas prefabricadas (10). La caja (10) representa, por ejemplo, la expansión adiabática en una tobera, una descarga de arco o un sistema de electropulverización para la formación de partículas que contienen metal. Según la presente invención, otros procedimientos son aplicables y estos ejemplos no pretenden limitar en modo alguno el alcance de la presente invención. La caja (10) puede representar también un medio de formación de aerosol de partículas catalíticas preexistentes. Las partículas prefabricadas en aerosol pueden clasificarse en un clasificador (9) o introducirse directamente en el reactor de CNT (5). Los procedimientos que implican la nucleación química requerirán, en general, una preclasificación para lograr la uniformidad deseada en las propiedades de las partículas para una producción de CNT bien controlada.

En la figura 6(c) se muestra una realización alternativa de muestra de la presente invención para la producción por lotes de partículas prefabricadas y la producción continua de CNT de pared única y pared múltiple. Como en los procesos continuos, las partículas prefabricadas se preparan mediante nucleación física, en uno o más reactores de CNT discontinuos (11) introduciendo uno o más portadores, precursores de catalizadores, fuentes de carbono y/o reactivos a través de una o más entradas/salidas (12) y, posteriormente, evacuándolos después de que se complete el proceso por lotes a través de la o las entradas/salidas (12). Alternativamente, las partículas de catalizador prefabricadas se pueden introducir directamente en el o los reactores de CNT o clasificarse primero en el clasificador (9).

En la figura 6(d) se muestra una realización alternativa de muestra de la presente invención para la producción por lotes de partículas prefabricadas y la producción por lotes de la producción de CNT de pared única y pared múltiple. Como en los procesos continuos, las partículas prefabricadas se preparan mediante nucleación física en uno o más reactores de CNT discontinuos (11) introduciendo uno o más portadores, precursores de catalizadores, fuentes de carbono y/o reactivos a través de una o más entradas/salidas (12) y posteriormente evaluándolos después de que el proceso por lotes se complete a través de la o las entradas/salidas (12). Alternativamente, las partículas de catalizador prefabricadas se pueden introducir directamente en el o los reactores de CNT. Una vez que se producen estas partículas, pueden introducirse en el reactor de CNT (13) a través de una o más entradas/salidas (14) en el que pueden ajustarse el tiempo, la composición del gas y el historial de temperatura para el crecimiento de los CNT. Posteriormente, se puede evacuar el reactor de CNT a través de la o las entradas/salidas (14) y recoger los CNT.

La figura 6(e) representa una realización de muestra en la que solo se utiliza un reactor de CNT discontinuo tanto para la producción de partículas de catalizador prefabricadas como para la síntesis de CNT. Como en las realizaciones anteriores, las partículas prefabricadas se pueden preparar mediante un procedimiento tal como nucleación física, descomposición de vapor químico o descomposición térmica por electropulverización en un reactor de CNT discontinuo (13) introduciendo precursores, reactivos y/o gases portadores a través de una o más entradas/salidas (14). Alternativamente, las partículas de catalizador prefabricadas se pueden introducir directamente en el o los reactores de CNT. Una vez que se completa el proceso por lotes, se introducen portadores apropiados, precursores de catalizadores, fuentes de carbono y/o reactivos en el reactor de CNT (13) a través de una o más entradas/salidas (14) en el que se pueden ajustar el tiempo, la composición del gas y el historial de

temperatura para el crecimiento de CNT. Posteriormente, se puede evacuar el reactor de CNT a través de la o las entradas/salidas (14) y recoger los CNT.

La figura 6(f) representa una realización de muestra en la que el gas de envoltura se utiliza para controlar la partícula de catalizador y la deposición y calentamiento de CNT en el tubo del reactor de CNT en el caso de un sistema de flujo continuo. En este caso, un horno (17) calienta uno o más portadores, partículas de catalizador, precursores de catalizador, fuentes de carbono y/o reactivos introducidos a través de la entrada (18). Se alimentan gases de envoltura adicionales al reactor de CNT a través de uno o más tubos porosos (21), asegurando de este modo que las superficies del reactor de CNT están libres de partículas de catalizador y CNT. Dicho o dichos flujos de envoltura pueden comprender uno o más portadores, precursores de catalizadores, fuentes de carbono y/o reactivos, según la presente invención. A continuación, el aerosol resultante sale del reactor de CNT a través de la salida (19). Otros procedimientos de control de flujo para minimizar la partícula de catalizador y la deposición de CNT son posibles, según la presente invención.

La figura 6(g) representa una realización de muestra en la que se utiliza un solo horno con una temperatura de pared gradualmente creciente para separar la producción de partículas de catalizador de la formación de los CNT. En esta realización, un reactor de CNT de flujo continuo se divide en múltiples bloques calefactores de temperatura (22) y (23). Todos los gases portadores, precursores del catalizador, fuentes de carbono y/o reactivos requeridos se introducen a través de la entrada (18). La temperatura del bloque calefactor (18) se establece lo suficientemente alta como para que el precursor de partículas de catalizador se descomponga para producir partículas de catalizador mediante un procedimiento de nucleación química, pero por debajo de la necesaria para iniciar la síntesis de los CNT. La temperatura del bloque calefactor (22) se establece por encima de la necesaria para iniciar la síntesis de los CNT. Cada bloque del reactor de CNT puede controlarse entonces de forma independiente creando de este modo dos secciones de reactor de CNT distintas integradas entre sí de forma fluida. Otros procedimientos de separación de la síntesis de partículas de catalizador y la síntesis de CNT en un proceso de producción continuo o discontinuo son posibles, según la presente invención.

La figura 6(h) representa una realización de muestra de la presente invención para la producción continua de compuestos de CNT en la que se introduce un flujo adicional de material de revestimiento o partículas en aerosol aditivos (24) en el flujo de aerosol de CNT (25) para crear un material compuesto. Entre los ejemplos de posibles aditivos se incluyen, sin que constituyan limitación, polímeros, metales, disolventes y cerámicas y aerosoles de los mismos. El aerosol compuesto resultante (26) puede posteriormente recogerse directamente, depositarse en una matriz o depositarse en una superficie mediante fuerzas eléctricas, termoforéticas, inerciales, difusionales, turboforéticas, gravitacionales u otras conocidas en la técnica para formar películas gruesas o delgadas, líneas, estructuras y/o materiales estratificados. Se puede lograr un control adicional mediante, por ejemplo, el enfoque por chorros de la corriente de aerosol de CNT resultante.

La figura 6(i) muestra un cálculo de CFD de una realización alternativa de la presente invención para la producción de CNT y/o materiales compuestos de CNT, en la que se utiliza el muestreo controlado del producto en aerosol para aislar una parte del flujo de aerosol que ha experimentado condiciones esencialmente uniformes cerca la línea central del reactor a través del o de los reactores y/o prerreactores. Son posibles otros medios de muestreo controlado del producto en aerosol, según la presente invención, que incluyen, sin que constituyan limitación, enfoque de aerosol a través de lentes de partículas, dispositivos de enfoque acústico y campos de enfoque eléctrico.

7. EJEMPLOS

Para facilitar una comprensión más completa de la presente invención, se proporcionan a continuación ejemplos. Estos ejemplos son solo con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la presente invención en modo alguno.

En todos los ejemplos siguientes, la morfología y el tamaño del producto se investigan con un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo (TEM, Philips CM200 FEG) y un microscopio electrónico de exploración de emisión campo (SEM, Leo Gemini DSM982). Los patrones de difracción de electrones (ED) de los productos se utilizaron para la determinación de la fase cristalina de partículas metálicas.

Cuando se describen en detalle diversas realizaciones de la presente invención, es evidente que modificaciones y adaptaciones de esas realizaciones se les ocurrirán a los expertos en la técnica. Sin embargo, debe entenderse expresamente que tales modificaciones y adaptaciones están dentro del espíritu y alcance de la presente invención.

Ejemplo 1. Síntesis de CNT de pared única a partir de monóxido de carbono como fuente de carbono utilizando hierro como material catalizador y utilizando un reactor tubular cerámico

Fuente de carbono: CO

Fuente de partículas de catalizador: generador de cable caliente.

Material catalizador: cable de hierro de 0,25 mm de diámetro.

Temperatura de funcionamiento del horno: 1200°C.

Caudales de operación: flujo externo de CO de 400 cm³/min y flujo interno de hidrógeno/nitrógeno (7/93) de 400 cm³/min.

Este ejemplo, que ilustra la síntesis de CNT de pared única, se llevó a cabo en la realización de la presente invención mostrada en la figura 3(b). El monóxido de carbono se suministró desde una bombona de gas (1) y la configuración experimental no contenía un saturador (6). La realización comprendía un HWG integrado de forma fluida con un reactor de CNT tubular vertical calentado. Se utilizó un tubo cerámico, con un diámetro interno de 22 mm insertado dentro del horno de 90 cm de longitud (Entech, Suecia) como el reactor de CNT. Dentro del reactor de CNT se insertó otro tubo cerámico con diámetros externo e interno de 13 y 9 mm, respectivamente, y con una longitud de 25 cm. El HWG, que era un cable de hierro delgado calentado de forma resistiva, estaba ubicado dentro del tubo interno. La ubicación del tubo interno podía ajustarse. El extremo del tubo HWG se colocó en la ubicación con la temperatura de la pared del reactor de CNT de 400°C, aproximadamente. Se encontró que esta temperatura era óptima, ya que el crecimiento reducido de las partículas debido a la aglomeración y la coagulación minimizaba las pérdidas de difusión de partículas en las paredes y proporcionaba una velocidad de nucleación de vapor de hierro razonable.

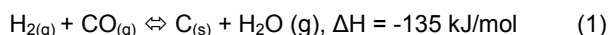
Con el fin de suprimir la evaporación de partículas de hierro en el interior del reactor, las paredes del tubo del reactor se saturaron con hierro haciendo funcionar HWG en atmósfera de nitrógeno/hidrógeno sin monóxido de carbono. También es posible saturar las paredes del reactor soplando vapor de un compuesto que contiene hierro a través del reactor calentado hasta 1000°C, aproximadamente. Para este fin, se puede utilizar el vapor de ferroceno o pentacarbonilo de hierro.

Las partículas de metal producidas por el HWG se transportaron al reactor de CNT con nitrógeno/hidrógeno (con una relación molar de componentes de 93,0/7,0) desde la bombona de gas (2) que se muestra en la figura 3 (b). En el reactor de CNT, el flujo de las partículas de metal del HWG se mezcló con el flujo externo de CO. Dentro del reactor de CNT, tuvo lugar la desproporción o hidrogenación del CO en la superficie de las partículas metálicas formadas. Aguas abajo del reactor de CNT, se utilizó un diluyente de tubo poroso (12 l/min) para evitar la deposición del producto sobre las paredes. El producto en aerosol se recogió mediante un precipitador electrostático (precipitador electrostático combinado, productos InTox) en una rejilla de cobre recubierta con carbono (SPI Lacey Carbon Grid). La figura 7 muestra el producto formado en las condiciones operativas dadas. Los CNT son de pared única. Las distribuciones de diámetro y longitud numéricas obtenidas sobre la base de imágenes TEM de alta resolución se presentan en el ejemplo 2. Una característica importante de este proceso es la eficiencia de la utilización del material catalizador. Casi todas las partículas de catalizador iniciaron el crecimiento de CNT.

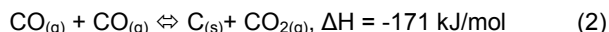
Durante los experimentos también se produjeron CNT de pared múltiple (MWCNT) sobre la pared del reactor de CNT. El raspado del producto desde las paredes aguas arriba del reactor de CNT a 700°C, aproximadamente, (después de un experimento de 10 horas) mostró la presencia de MWCNT bien cristalinos entre el producto (figura 8). Los MWCNT tienen unas pocas micras de longitud. Las observaciones de TEM mostraron que el producto comprendía diferentes tipos de CNT: tubos en forma de bambú, MWCNT con un número de paredes pequeño (aproximadamente 5) o grande (hasta 50). El raspado del producto de las paredes después de una semana de funcionamiento, mostró tubos de carbono muy gruesos de, aproximadamente, 200 nm de diámetro. De este modo, se demuestra que los CNT producidos en la fase de aerosol son notablemente diferentes a los CNT producidos con soporte superficial (es decir, CVD).

Cálculos termodinámicos

Es bien sabido que, a las temperaturas del horno estudiadas, pueden ocurrir dos reacciones en competencia, la desproporción e hidrogenación del CO, que conduce a la formación de los CNT. Como no se produjo CNT en ausencia de hidrógeno, los presentes inventores suponen que la reacción de hidrogenación del monóxido de carbono

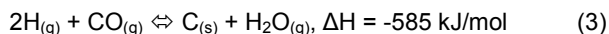


juega un papel muy importante. La justificación de la ocurrencia de esta reacción puede observarse a partir de los cálculos termodinámicos presentados en la figura 9(a). Cabe señalar que la concentración del carbono liberado después de la reacción (1) es proporcional a la concentración de agua. De este modo, la reacción (1) puede ocurrir a temperaturas inferiores a 900°C, mientras que a temperaturas superiores, la reacción está prohibida. Es necesario tener en cuenta que este comportamiento es similar a la reacción de desproporción de CO



En [Nasibulin y otros, Carbon, 2003, 41, 2711], se estudiaron aspectos de la ocurrencia de esta reacción. Tal como se puede observar en la figura 9(b), la reacción (2) también se inhibe a temperaturas superiores a 900°C y las investigaciones cinéticas mostraron velocidades de reacción apreciables en el intervalo de temperaturas de 470 a 800°C con una velocidad máxima a la temperatura de 670°C. Se puede concluir que ambas reacciones (1) y (2) ocurren en el mismo intervalo de temperatura. La hipótesis sobre el papel principal de la reacción (1) en la formación

de los CNT está respaldada por el hecho de que los CNT se produjeron solo en presencia de hidrógeno. La importancia del hidrógeno puede ser confirmada por los cálculos presentados en la figura 9(c) debido a la descomposición de la molécula de hidrógeno a las temperaturas del cable incandescente. En la figura, se puede observar una dependencia con la temperatura de la fracción molar de equilibrio de los átomos de hidrógeno. La cantidad de átomos de hidrógeno es significativa a las temperaturas del cable de hierro incandescente (aprox. 1500°C). Se sabe que los átomos de hidrógeno formados son más reactivos que las moléculas de H₂. Además, una reacción entre átomos de hidrógeno y monóxido de carbono



no tiene limitaciones de temperatura en las condiciones experimentales de funcionamiento (figura 9(d)), es decir, esta reacción prevalece en la zona de temperatura elevada, en la que se inhiben las reacciones (1) y (2). De este modo, se puede inferir que el papel del hidrógeno en el procedimiento de aerosol presentado evita la oxidación del HWG y las partículas de hierro del catalizador de tamaño nanométrico y también participa en la reacción para la liberación del átomo de carbono.

Ejemplo 2. Distribuciones numéricas de longitud y diámetros de CNT de pared única producidas en diversas condiciones y utilizando un reactor tubular cerámico.

Fuente de carbono: CO
Fuente de partículas de catalizador: generador de cable caliente.
Material catalizador: hilo de hierro de 0,25 mm de diámetro.
Temperatura de funcionamiento del horno: 1000, 1200, 1400°C.
Caudales operativos: flujo interno de hidrógeno/nitrógeno (7/93) de 400 cm³/min;
Flujo externo de CO: 400, 590, 765 cm³/min.

El ejemplo de los CNT producidos a 1200°C y a flujo interno de H₂/N₂ y flujo externo de CO iguales de 400 cm³/min se describe y se muestra en el ejemplo 1.

Las distribuciones numéricas de diámetro y longitud de los CNT producidos se obtuvieron sobre la base de imágenes TEM de alta resolución y se presentan en la figura 10(a) y la figura 10(b). Las investigaciones de la influencia de las condiciones experimentales en las dimensiones de CNT se llevaron a cabo con un flujo interno fijo de hidrógeno/nitrógeno de 400 cm³/min variando la temperatura del horno de 1000 a 1200 a 1400°C a un caudal externo de CO fijo de 400 cm³/min y variando el caudal externo de CO de 400 a 590 a 765 cm³/min a una temperatura fija del horno de 1200°C.

La figura 10(a) muestra las distribuciones de longitud numérica de los CNT producidos. La longitud promedio geométrica de CNT varía de 46 a 54 nm (con la desviación estándar geométrica entre 1,17 y 1,26) con el aumento de temperatura en el sistema de 1000 a 1400°C. Aumentar el caudal de CO de 400 a 765 cm³/min (o disminuyendo el tiempo de residencia) conduce a una disminución en la longitud de los CNT de 54 a 45 nm (con la desviación estándar geométrica entre 1,21 y 1,22).

La figura 10(b) muestra las distribuciones de diámetro numérico de los CNT producidos. El diámetro promedio geométrico de CNT varía de 0,84 a 1,27 nm (con la desviación estándar geométrica entre 1,24 y 1,40) con el aumento de temperatura en el sistema de 1000 a 1400°C. Aumentar el caudal de CO de 400 a 765 cm³/min (o disminuyendo el tiempo de residencia) conduce a una disminución en la longitud de CNT de 1,12 a 1,15 nm (con la desviación estándar geométrica entre 1,28 y 1,19).

La **figura 10(c)** y la **figura 10(d)** muestran la correlación entre los diámetros de las partículas de catalizador y los CNT producidos a diferentes temperaturas y tiempos de residencia (caudales de CO) en el reactor. Se puede observar en la **figura 10(c)** que los diámetros de los CNT y las partículas de catalizador que inician su crecimiento están correlacionados y tienen una dependencia de temperatura similar. La longitud de los CNT puede controlarse mediante el caudal externo de CO, que define el tiempo de residencia en el reactor (**figura 10(d)**). Como se puede observar, las dimensiones de los CNT, tales como los diámetros y las longitudes, se pueden ajustar variando las condiciones experimentales, principalmente la temperatura y el tiempo de residencia.

Ejemplo 3. Síntesis de CNT de pared única a partir de monóxido de carbono como fuente de carbono utilizando hierro como material catalizador y utilizando un reactor tubular de acero inoxidable.

Tubo del reactor: acero inoxidable con una composición de Fe 53, Ni 20, Cr 25, Mn 1,6, Si, C 0,05% en peso.
Fuente de carbono: CO
Fuente de partículas de catalizador: generador de cable caliente.
Material catalizador: hilo de hierro de 0,25 mm de diámetro.
Ajuste de la temperatura del horno: 900°C, que corresponde a la temperatura máxima del horno de t_{max} = 1070°C, aproximadamente.

Caudales de operación: flujo externo de CO de 400 cm³/min y flujo interno de hidrógeno/nitrógeno (7/93) de 400 cm³/min.

Este ejemplo, que ilustra la síntesis de CNT de pared única, se llevó a cabo en la realización de la presente invención mostrada en la figura 3(b), en la que el tubo del reactor estaba realizado de acero inoxidable para proporcionar condiciones de pared saturadas para el vapor de hierro. La figura 11 muestra el producto formado en las condiciones de funcionamiento dadas. El producto comprende paquetes de CNT de pared única.

Ejemplo 4. Síntesis de CNT de pared única a partir de mezcla de monóxido de carbono y octanol/tiofeno como fuentes de carbono y reactivos y níquel como material catalizador y utilizando un reactor tubular cerámico.

Fuente de carbono: CO, octanol y tiofeno.

Reactivo: tiofeno (0,5% en peso) y octanol.

Fuente de partículas catalizadoras: generador de cable caliente.

Material del catalizador: cable de níquel de 0,25 mm de diámetro.

Temperatura de funcionamiento del horno: 1200°C.

Caudales de operación: flujo de CO de 400 cm³/min y flujo de hidrógeno/nitrógeno (7/93) de 400 cm³/min.

Presión de vapor operativa del octanol y el tiofeno en el reactor de CNT de 3,4 Pa y 30 Pa.

Este ejemplo, que ilustra la síntesis de CNT de pared única, se llevó a cabo en la realización de la presente invención mostrada en la figura 3(a). Se colocó una mezcla de tiofeno (0,5% en peso) y octanol en un saturador (6) y se burbujeó a temperatura ambiente con monóxido de carbono, que se suministró a partir de la bombona de gas (1). Se utilizó un tubo cerámico, con un diámetro interno de 22 mm insertado dentro del horno de 40 cm de longitud (Entech, Suecia) como reactor de CNT. Las partículas de catalizador prefabricadas se produjeron en un HWG separado en el espacio del reactor de CNT. El HWG, que era un cable de níquel delgado calentado de forma resistiva, estaba ubicado dentro de un bulbo de vidrio. Las partículas de níquel producidas por el HWG se transportaron al reactor de CNT con nitrógeno/hidrógeno (con una proporción molar de componentes de 93,0/7,0) desde la bombona de gas (2) que se muestra en la figura 3(a). Con el fin de suprimir la evaporación de las partículas de níquel dentro del reactor, las paredes del tubo del reactor se saturaron con níquel soplando vapor de acetilacetato de níquel a través del reactor calentado a 700°C, aproximadamente.

En el reactor de CNT, el flujo que transportaba las partículas de catalizador se mezcló con el flujo de CO que contenía vapores de tiofeno y octanol. Dentro del reactor de CNT, tuvieron lugar la descomposición del tiofeno y el octanol y la desproporción de CO. Cabe señalar que el vapor de octanol desempeña dos funciones importantes en el reactor de CNT: sirve como fuente de carbono para la formación de los CNT y como reactivo para la purificación de los CNT. Los radicales formados y los fragmentos que contienen oxígeno después de la descomposición del octanol pueden reaccionar fácilmente con el carbono amorfo depositado en la superficie de los CNT que se forman y, de este modo, los purifica. De manera similar, se utilizó el tiofeno como fuente de carbono y como reactivo. El tiofeno suministra azufre a las partículas de catalizador. Una de las funciones del azufre en los procesos de formación de los CNT es reducir la temperatura de fusión de las partículas de catalizador. La figura 12 muestra el producto formado en las condiciones operativas dadas. Los CNT son de pared única.

Ejemplo 5. Síntesis de CNT de pared única a partir de etanol como fuente de carbono y reactivo y utilizando hierro como material catalizador y utilizando un tubo de reactor de cerámica.

Fuente de carbono: etanol.

Reactivo: etanol

Fuente de partículas catalizadoras: generador de cable caliente.

Material catalizador: hilo de hierro de 0,25 mm de diámetro.

Temperatura de funcionamiento del horno: 1200°C.

Caudales de operación: flujo interno de hidrógeno/nitrógeno (7/93) de 400 cm³/min y flujo externo de nitrógeno de 400 cm³/min.

Presión de vapor operativa de etanol en el reactor de CNT de 213 Pa.

Este ejemplo, que ilustra la síntesis de CNT de pared única, se llevó a cabo en la realización de la presente invención mostrada en la figura 3(b). Se colocó etanol en un saturador (6) y se burbujeó a temperatura ambiente con nitrógeno, que se suministró desde la bombona de gas (1). La realización consistió en un HWG integrado de forma fluida con un reactor de CNT tubular vertical calentado. Se utilizó un tubo cerámico, con un diámetro interno de 22 mm insertado dentro del horno de 90 cm de longitud (Entech, Suecia) como reactor de CNT. El nitrógeno se suministró desde la bombona de gas (1). El HWG, que era un cable de hierro delgado calentado de forma resistiva, estaba ubicado dentro del tubo interno. El extremo del tubo HWG se colocó en la ubicación con la temperatura de pared del reactor de CNT de 400°C, aproximadamente. Se descubrió que esta temperatura era óptima, ya que el crecimiento reducido de las partículas debido a la aglomeración y la coagulación, minimizaba las pérdidas por difusión de partículas en las paredes y proporcionaba una velocidad de nucleación de vapor de hierro razonable.

Las partículas de metal producidas por el HWG se transportaron al reactor de CNT con nitrógeno/hidrógeno (con una proporción molar de componentes de 93,0/7,0) desde la bombona de gas (2) que se muestra en la figura 3(b). En el reactor de CNT, el flujo de las partículas de metal del HWG se mezcló con un flujo de nitrógeno externo que contenía vapor de etanol. Dentro del reactor de CNT tuvo lugar la descomposición del etanol. Cabe señalar que el vapor de etanol juega dos papeles importantes en el reactor de CNT: sirve como una fuente de carbono para la formación de los CNT y como un reactivo para la purificación de los CNT. Los radicales formados y los fragmentos que contienen oxígeno después de la descomposición del etanol pueden reaccionar fácilmente con el carbono amorfo depositado en la superficie de los CNT que se forman y de esta manera los purifica. La figura 13 muestra un producto de CNT de pared única formado en las condiciones operativas dadas. Se puede observar que la superficie de los CNT producidos no contiene precipitación de carbono amorfo y es muy limpia. También cabe señalar que prácticamente todas las partículas de catalizador iniciaron el crecimiento de CNT. La figura 13 también muestra una imagen TEM de alta resolución y el patrón de difracción de electrones correspondiente de un SWCNT separado de 1,6 nm de diámetro. Se puede observar por el patrón de difracción de electrones que el CNT es bien cristalino. Los radios de los círculos interno y externo son consistentes con la longitud de los vectores de difracción de grafito $10\bar{1}0$ y $11\bar{2}0$, respectivamente. Dos conjuntos de puntos en los patrones de difracción que muestran que el CNT es un tubo helicoidal.

Ejemplo 6. Síntesis de CNT de pared única y pared múltiple a partir de la mezcla de etanol/tiofeno como fuentes de carbono y reactivos y utilizando hierro como material catalizador y utilizando un reactor tubular cerámico.

Fuente de carbono: etanol y tiofeno.

Reactivo: tiofeno (0,5% en peso) y etanol.

Fuente de partículas catalizadoras: generador de cable caliente.

Material catalizador: hilo de hierro de 0,25 mm de diámetro.

Temperatura de funcionamiento del horno: 1200°C.

Caudales de operación: flujo externo de nitrógeno de 400 cm³/min y flujo interno de hidrógeno/nitrógeno (7/93) de 400 cm³/min.

Presión de vapor operativa de etanol en el reactor de CNT de 2950 Pa y 73 Pa.

Presión de vapor operativa de tiofeno en el reactor de CNT de 11 y 0,3 Pa.

Este ejemplo ilustra la posibilidad de producir tanto CNT de pared única como CNT de pared múltiple dependiendo de las condiciones de operación, es decir, de la presión de vapor de las fuentes de carbono (o la cantidad de carbono en el sistema). Se colocó una mezcla de tiofeno (0,5% en peso) y etanol en un saturador (6) y se burbujó a temperatura ambiente con un gas portador con dilución del flujo que contenía una fuente de carbono y sin la misma. Como resultado, se obtuvieron dos presiones de vapor de etanol/tiofeno diferentes en el reactor de CNT de 73/0,3 Pa y 2950/11 Pa. Cabe señalar que la concentración operativa más pequeña de fuentes de carbono condujo a la formación de los CNT de pared única, mientras que una mayor concentración de la mezcla de alcohol/tiofeno condujo a la producción de CNT de pared múltiple. La figura 14 y la figura 15 muestran el producto formado en las condiciones operativas dadas y a diferentes presiones de vapor de etanol/tiofeno. Tal como se puede observar en la figura 14, se produjeron CNT de pared única a presiones de vapor de etanol/tiofeno menores de 73 y 0,28 Pa. El aumento de la presión de vapor del reactivo y la fuente de carbono (hasta 2950 y 11 Pa, respectivamente) condujo a la formación de los CNT de pared múltiple (véase la figura 15) y a la formación de carbono amorfo en la superficie de los CNT producidos.

Ejemplo 7. Síntesis de CNT de pared única funcionalizados con fullereno a partir de CO como fuente de carbono e hidrógeno a través de un generador de cable caliente y utilizando hierro como material catalizador y utilizando un reactor tubular de acero inoxidable.

Reactor tubular: acero inoxidable con una composición de Fe 53, Ni 20, Cr 25, Mn 1,6, Si, C 0,05% en peso.

Fuente de carbono: CO

Reactivo: Hidrógeno a través de un generador de cable caliente.

Fuente de partículas catalizadoras: generador de cable caliente.

Material del catalizador: hilo de hierro de 0,25 mm de diámetro.

Temperatura de funcionamiento del horno: 900°C.

Caudales de operación: flujo externo de CO de 400 cm³/min e hidrógeno de flujo interno de 400 cm³/min.

Este ejemplo, que ilustra la síntesis de CNT de pared única funcionalizados con fullereno, se llevó a cabo en la realización de la presente invención mostrada en la figura 3(b), en la que el reactor tubular estaba hecho de acero inoxidable y se utilizó hidrógeno puro a través del generador de cable caliente. La figura 16 muestra el producto formado en las condiciones operativas dadas. El producto comprende moléculas de fullereno funcionalizadas con CNT de pared única.

Ejemplo 8. Síntesis de CNT de pared única funcionalizados con fulereno a partir de CO como fuente de carbono e hidrógeno a través de un generador de cable caliente y vapor de agua como reactivo y utilizando hierro como material catalizador y utilizando un reactor tubular de acero inoxidable.

- 5 Reactor tubular: acero inoxidable con una composición de Fe 53, Ni 20, Cr 25, Mn 1,6, Si, C 0,05% en peso.
Fuente de carbono: CO
Reactivo: vapor de agua a 150 ppm.
Fuente de partículas catalizadoras: generador de cable caliente.
Material del catalizador: hilo de hierro de 0,25 mm de diámetro.
- 10 Temperatura de funcionamiento del horno: 900°C.
Caudales de operación: flujo externo de CO de 400 cm³/min y flujo interno de hidrógeno/nitrógeno (7/93) de 400 cm³/min.
- 15 Este ejemplo, que ilustra la síntesis de CNT de pared única funcionalizados con fulereno, se llevó a cabo en la realización de la presente invención mostrada en la figura 3(b), en la que se utilizó vapor de agua como reactivo y se introdujo a través de un saturador (6) y en la que el reactor tubular estaba hecho de acero inoxidable. La figura 17 muestra el producto formado en las condiciones operativas dadas. El producto comprende moléculas de fulereno funcionalizadas con CNT de pared única.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir nanotubos de carbono a partir de una fase gaseosa, **caracterizado por que** el procedimiento comprende las siguientes etapas:
 5 producir partículas de catalizador en aerosol prefabricadas por nucleación física en fase de vapor del material catalizador, lo que implica una evaporación y una nucleación posterior del vapor seguida del crecimiento de partículas debido a la condensación del vapor y la coagulación de los agregados;
 10 introducir dichas partículas de catalizador en aerosol prefabricadas en un reactor;
 introducir una o más fuentes de carbono en el reactor; y
 utilizar dichas partículas de catalizador en aerosol prefabricadas y una o más fuentes de carbono en el reactor para producir nanotubos de carbono.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el material catalizador contiene uno o más metales.
3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** las partículas de catalizador en aerosol prefabricadas se forman debido a la nucleación de vapor sobresaturado, en el que el vapor es evaporación desde uno o más hilos calentados de forma resistiva que comprenden uno o más metales o aleaciones de metal, debido a un arco, chispa o descarga electrostática de un metal o aleación, debido a la evaporación de un metal o aleación calentados conductivamente o debido a la evaporación de un metal o aleación calentados radiactivamente.
4. Procedimiento, según la reivindicación 3, **caracterizado por que** la sobresaturación se crea por medio de enfriamiento con gas mediante transferencia de calor convectiva, conductora y/o radiactiva y/o expansión adiabática.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** las partículas de catalizador en aerosol prefabricadas se clasifican según una o más propiedades de las partículas.
6. Procedimiento, según la reivindicación 5, **caracterizado por que** las partículas de catalizador en aerosol prefabricadas se clasifican mediante un analizador de movilidad diferencial o mediante un espectrómetro de masas.
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la fuente de carbono comprende un hidrocarburo.
8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la fuente de carbono comprende metano, etano, propano, acetileno, etileno, benceno, tolueno, o-xileno, p-xileno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, $C_{15}H_{32}$, C_6H_{34} , $C_{17}H_{36}$, $C_{18}H_{38}$, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, acetona, metiletilcetona, ácido fórmico, ácido acético o monóxido de carbono.
9. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el procedimiento incluye adicionalmente uno o más reactivos suministrados a dicho o dichos reactores/prerreactores de CNT.
10. Procedimiento, según la reivindicación 9, **caracterizado por que** el o los reactivos se utilizan para participar en una reacción química con uno o más precursores de partículas de catalizador y/o con una o más partículas de catalizador de aerosol prefabricadas y/o con una o más fuentes de carbono y/o con carbono amorfo depositado sobre los nanotubos de carbono y/o con los nanotubos de carbono.
11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, **caracterizado por que** la reacción química del o de los reactivos con el precursor de partículas de catalizador y/o las partículas de catalizador en aerosol prefabricadas se utilizan para promover la formación de nanotubos de carbono y/o **por que** la reacción química del o de los reactivos con el carbono amorfo se utilizan para la purificación de los nanotubos de carbono y/o **por que** la reacción química del o de los reactivos con los nanotubos de carbono se utilizan para la funcionalización de los nanotubos de carbono y/o el dopaje de los nanotubos de carbono.
12. Procedimiento, según la reivindicación 11, **caracterizado por que** el reactivo es un alcohol, H_2 , H_2O , NO , CO_2 , PH_3 y/o NH_3 .
13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** hay dos o más suministros de partículas de catalizador de aerosol prefabricados existentes que están compuestos de partículas de tamaños, composiciones, concentraciones, estados y/o morfologías esencialmente similares, o están compuestos de dos o más tamaños, composiciones, concentraciones, estados y/o morfologías diferentes.

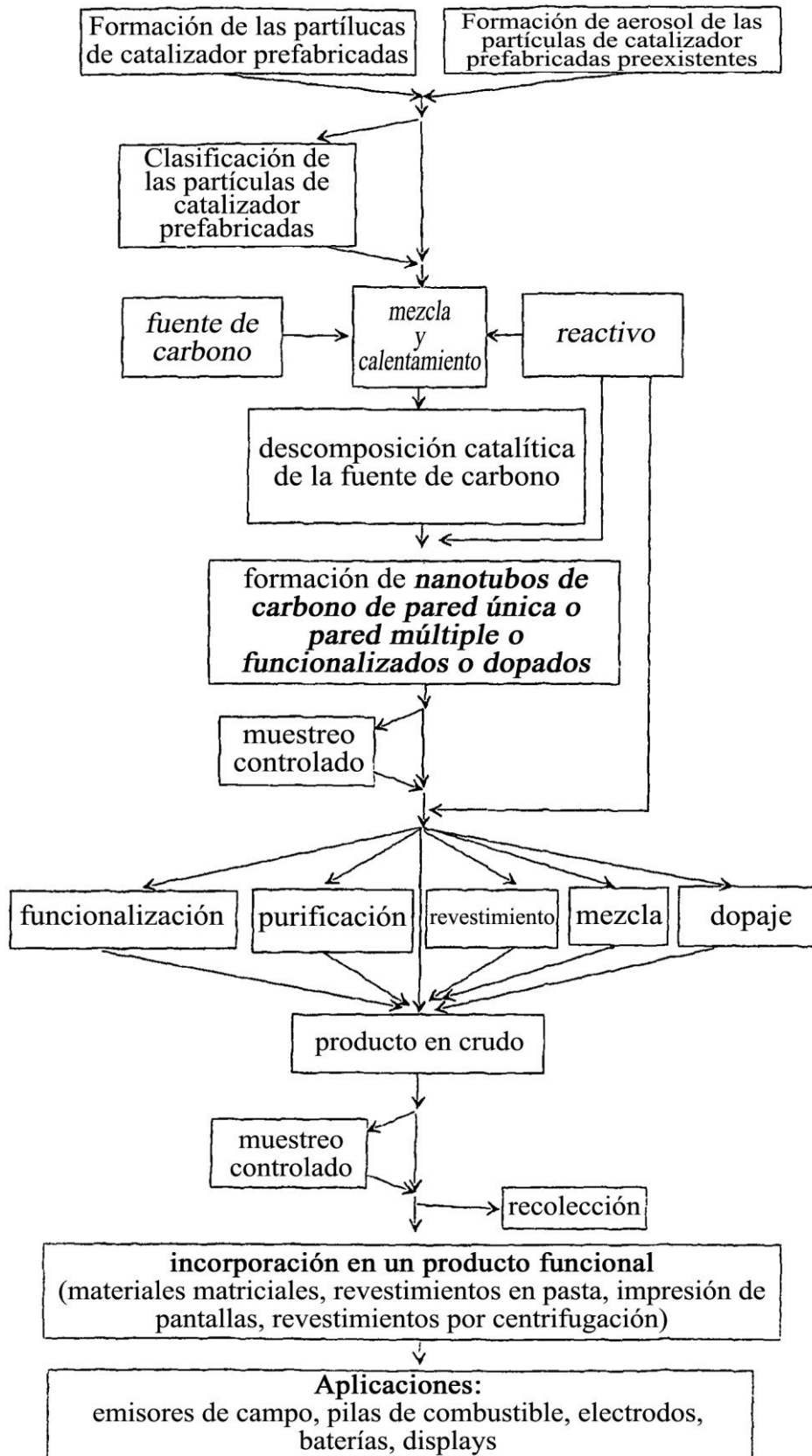


Figura 1

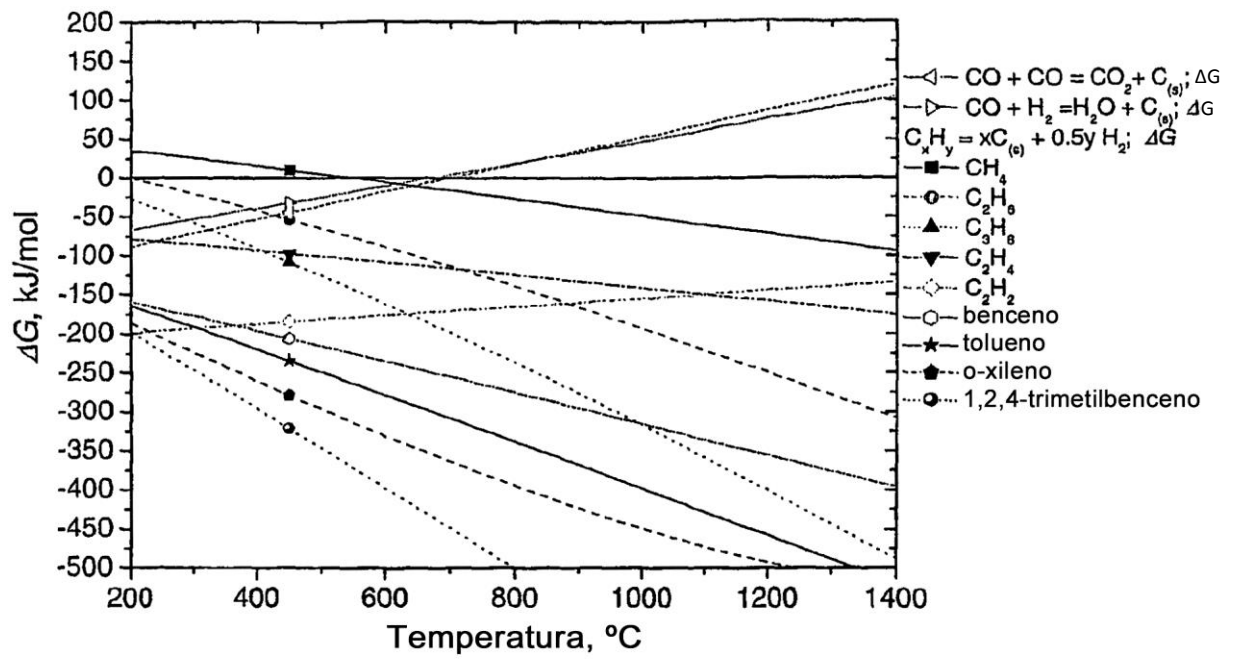


Figura 2

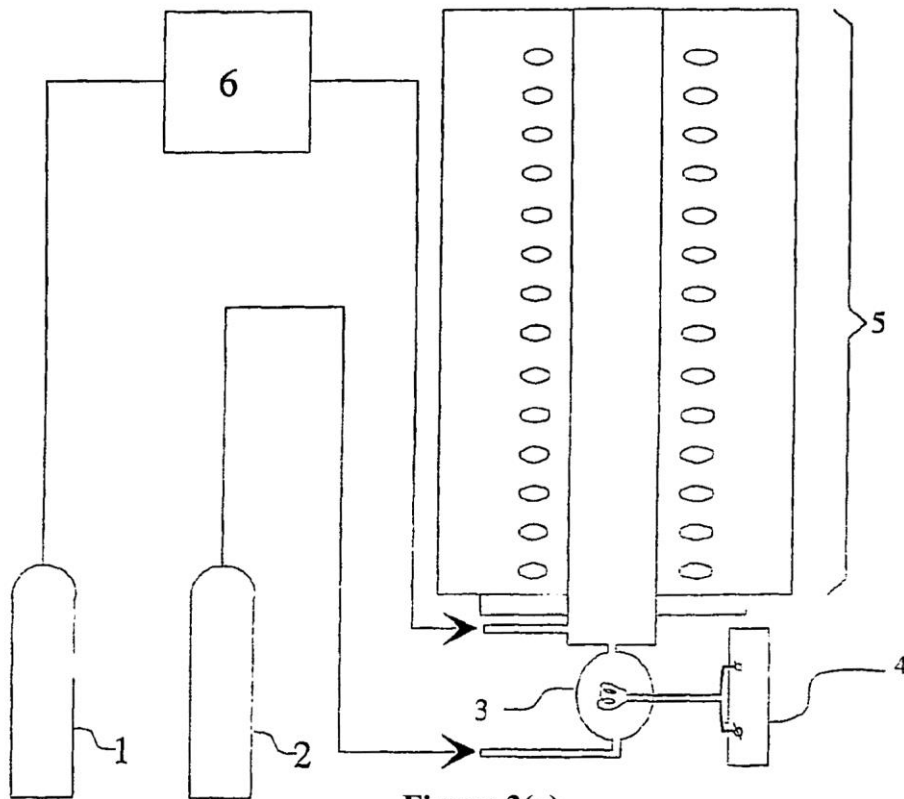


Figura 3(a)

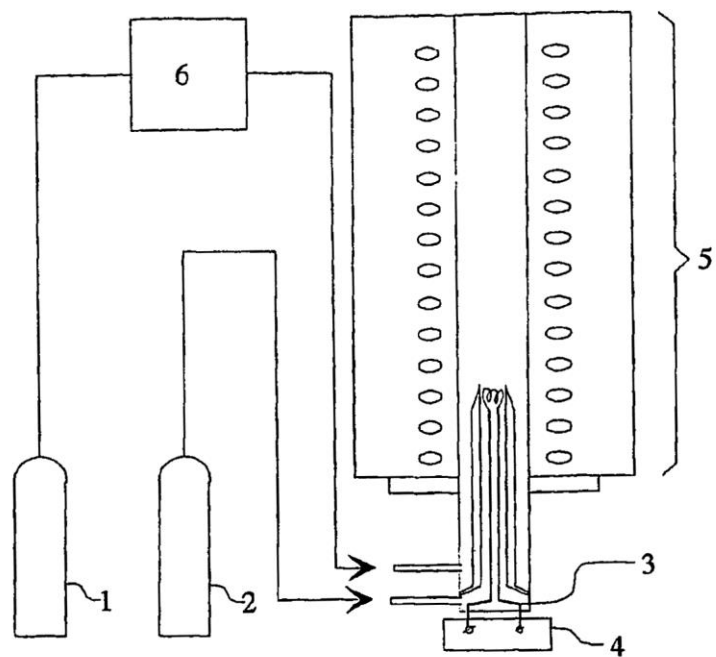


Figura 3(b)

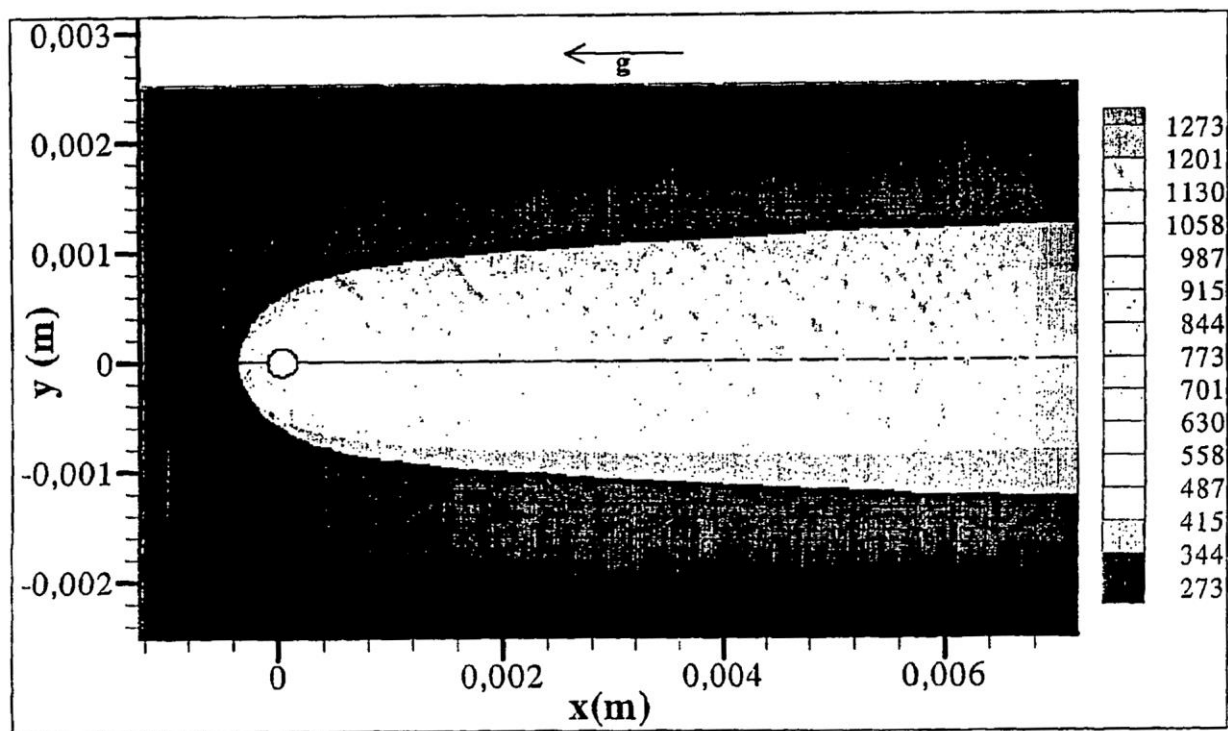


Figura 4

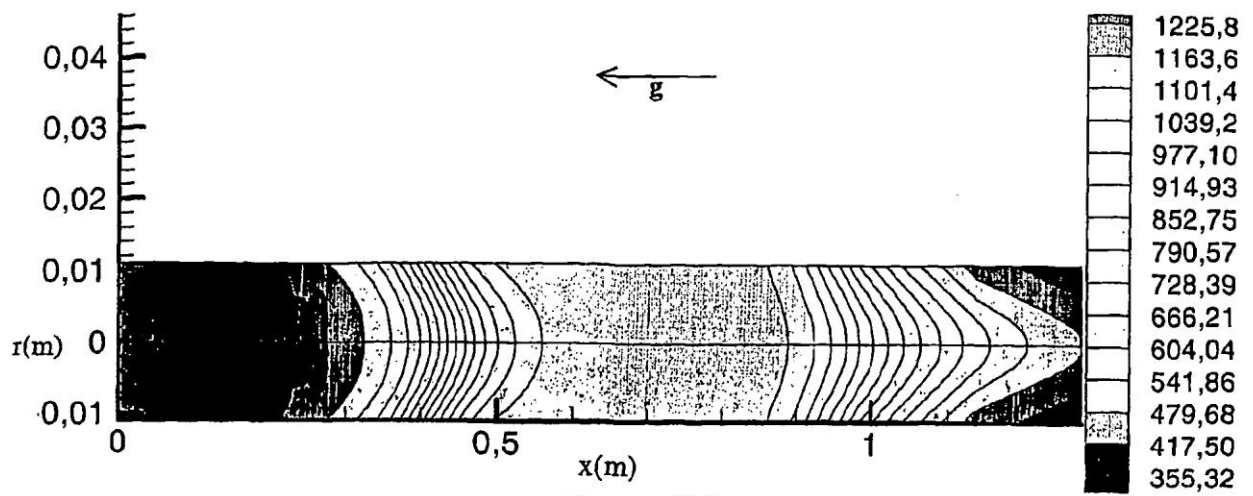


Figura 5(a)

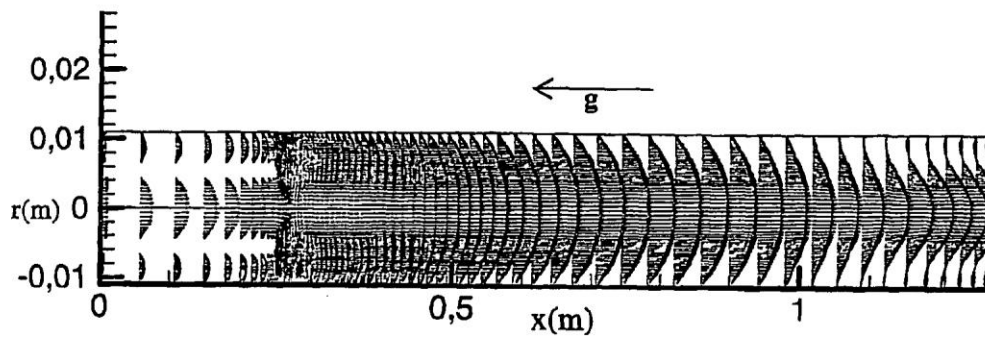


Figura 5(b)

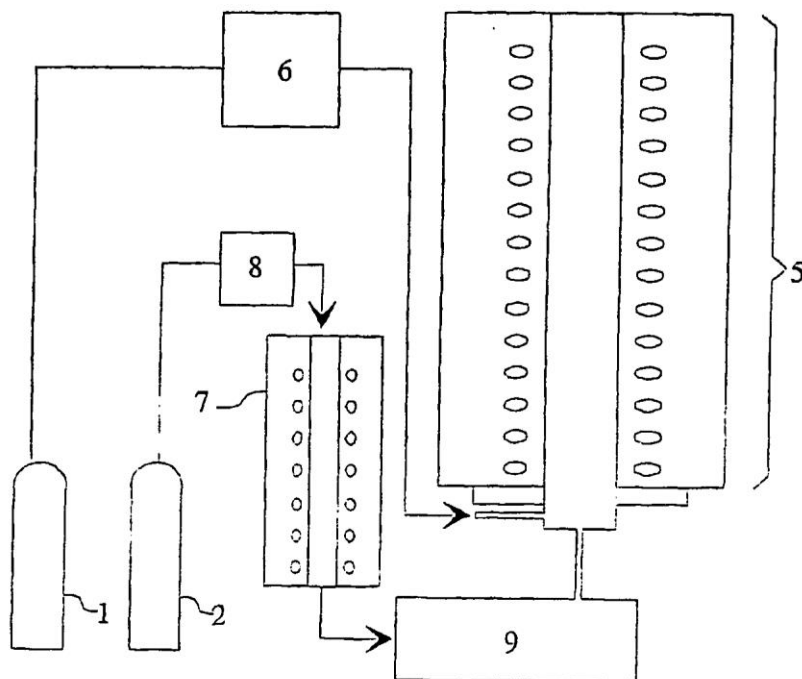


Figura 6(a)

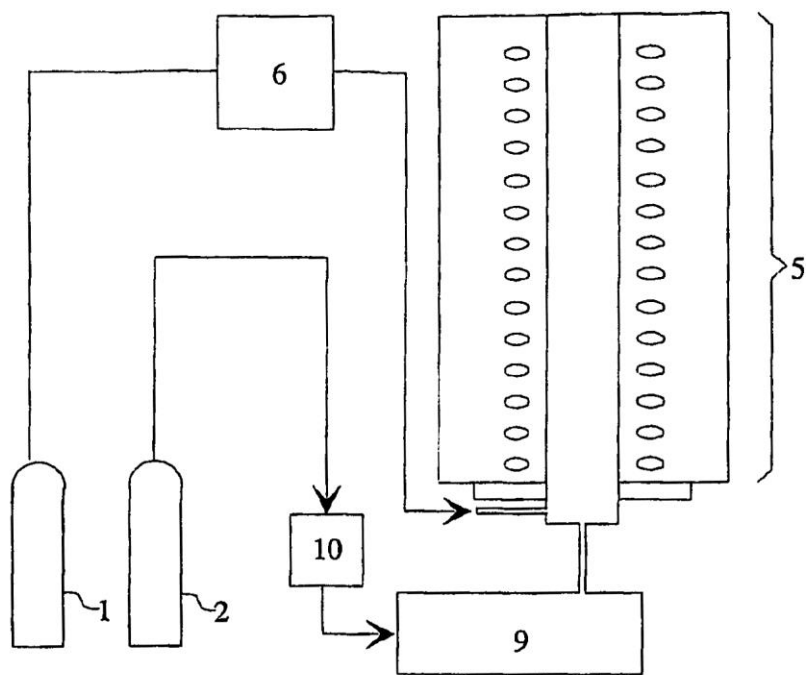


Figura 6(b)

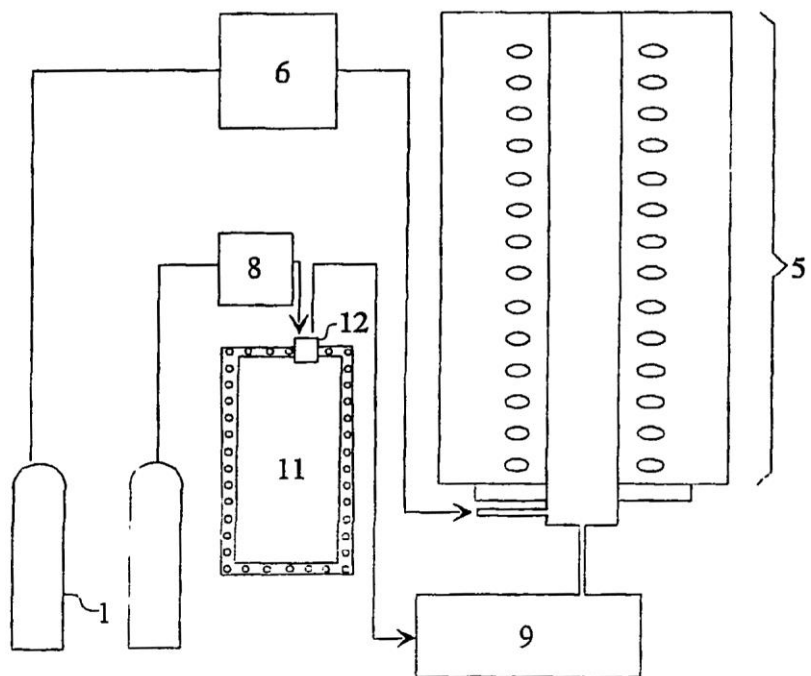


Figura 6(c)

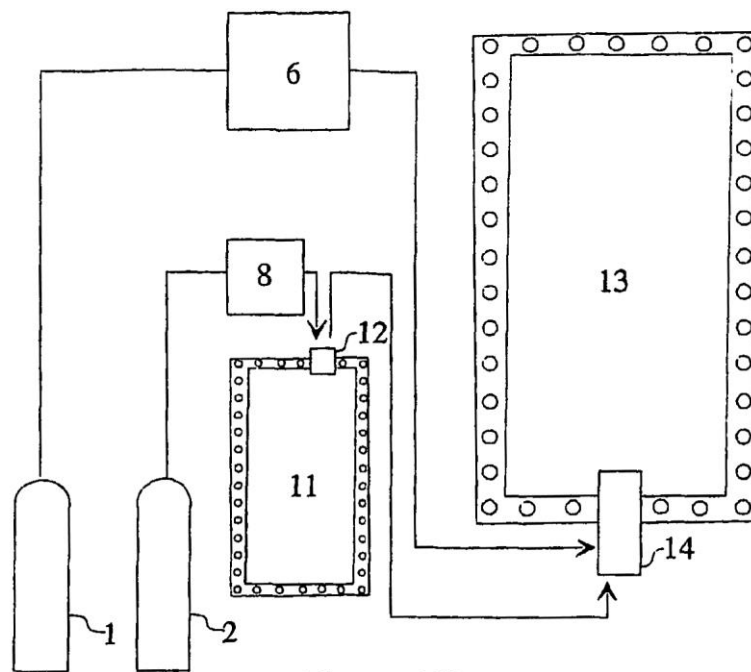


Figura 6(d)

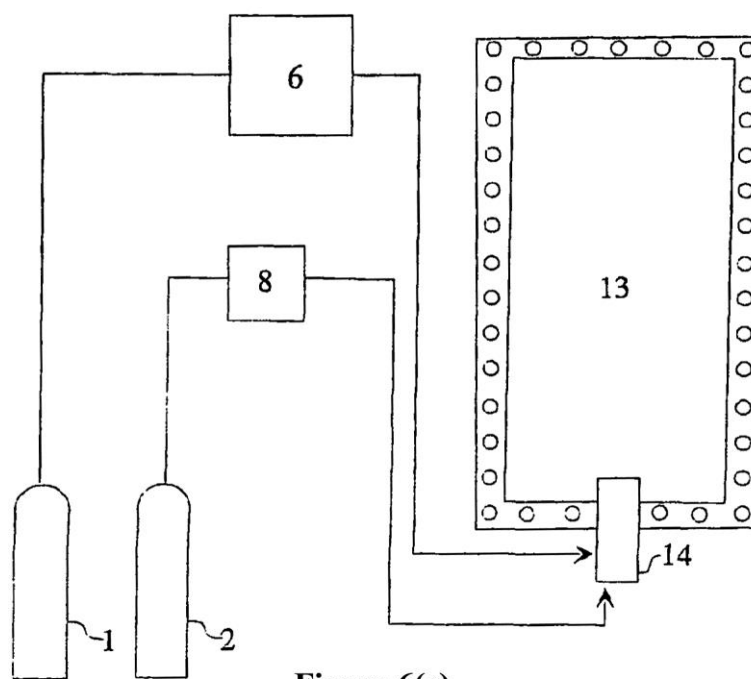


Figura 6(e)

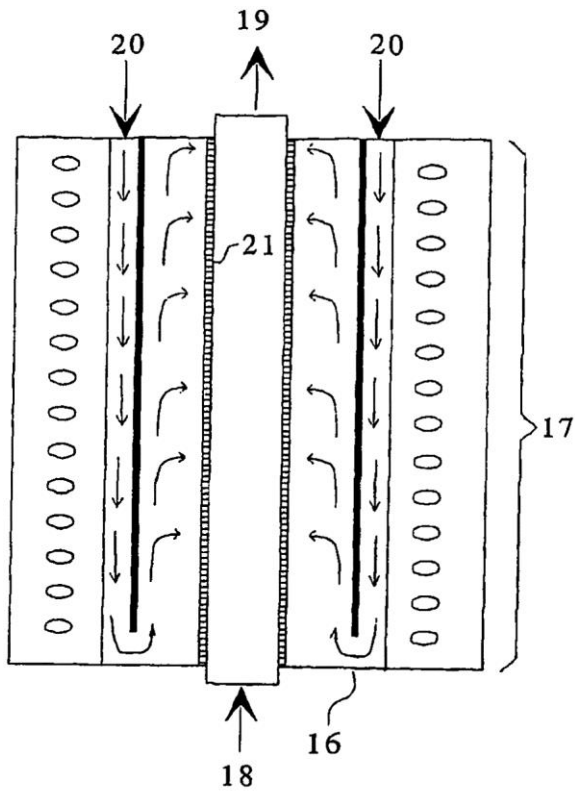


Figura 6(f)

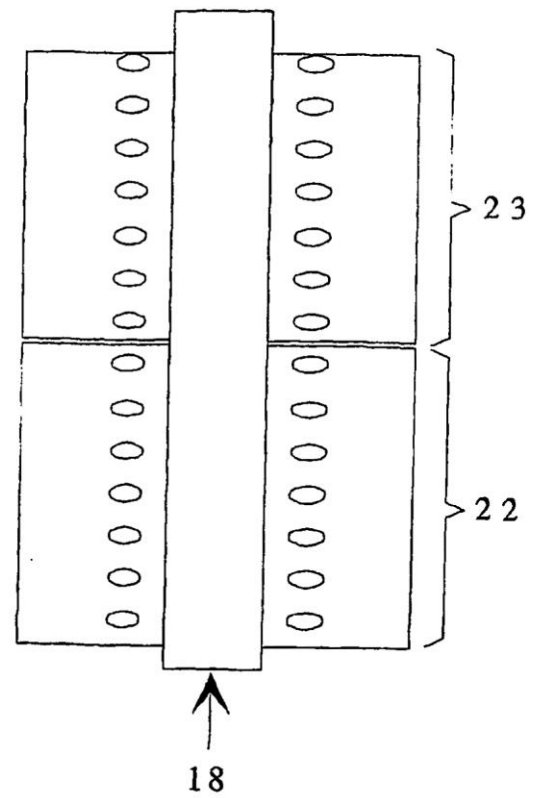


Figura 6(g)

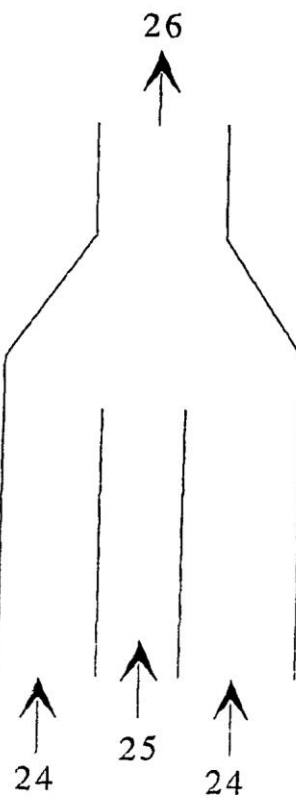


Figura 6(h)

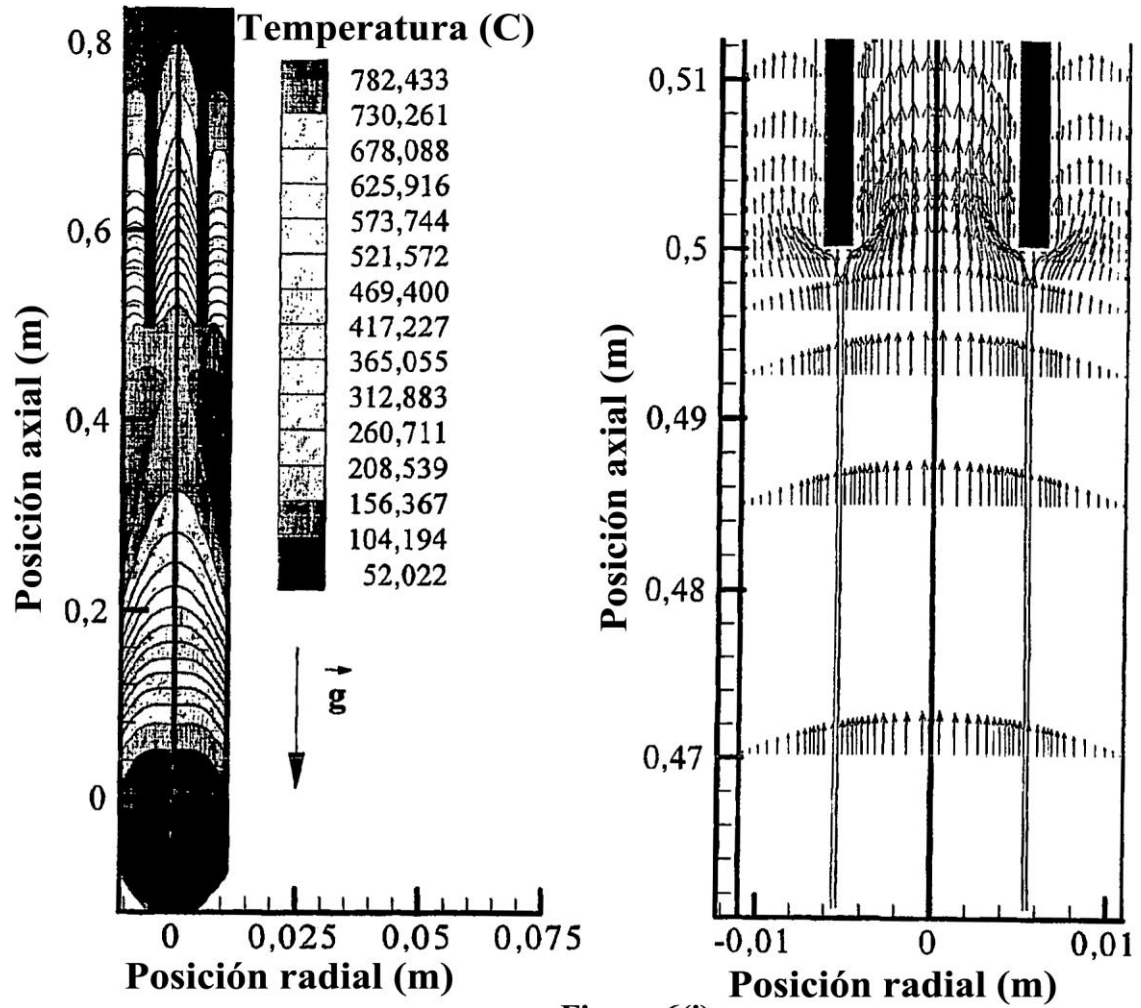


Figura 6(i)

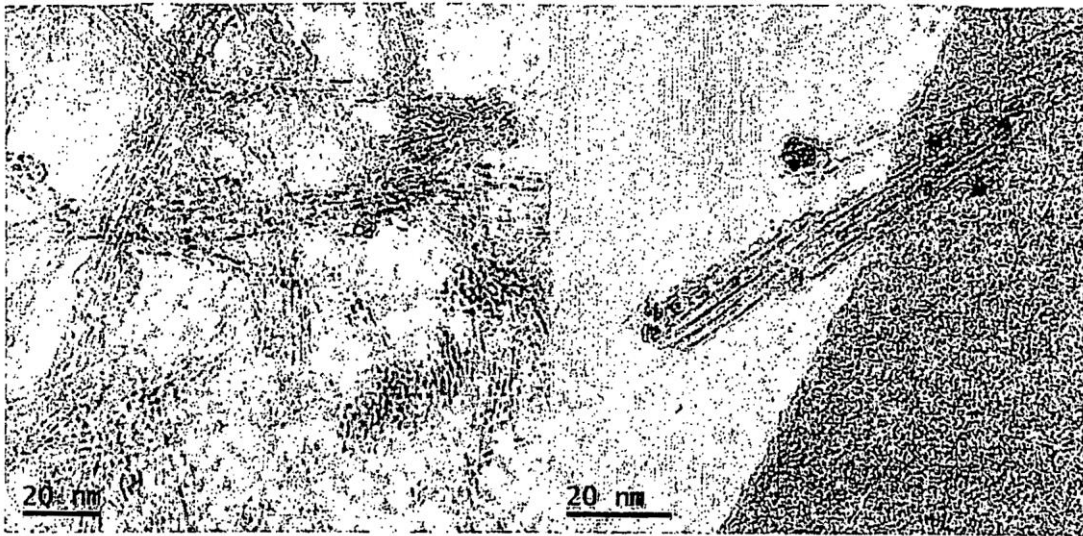


Figura 7

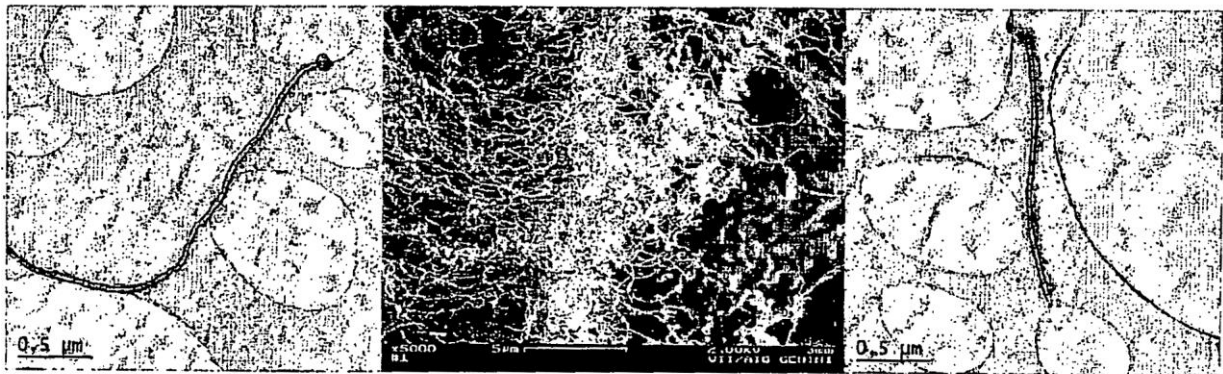


Figura 8

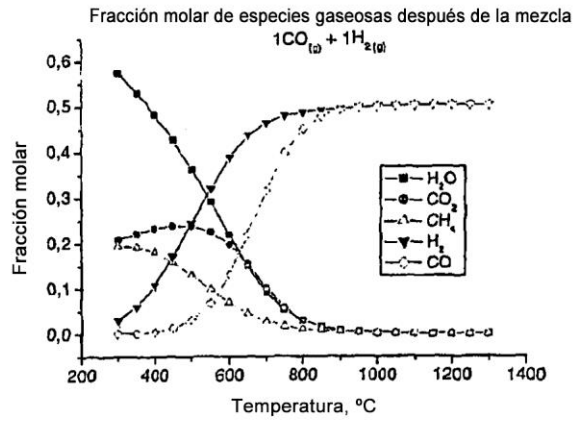


Figura 9(a)

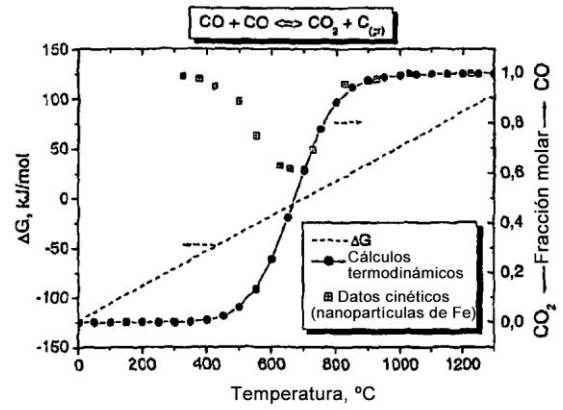


Figura 9(b)

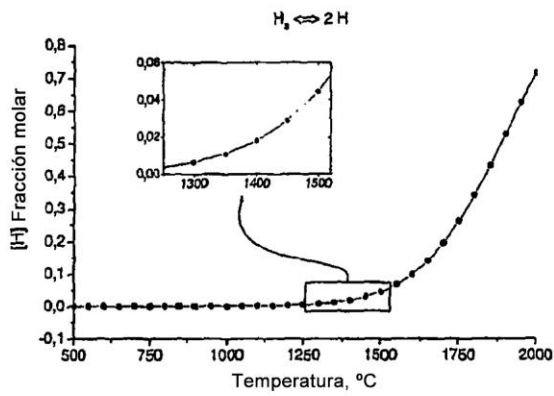


Figura 9(c)

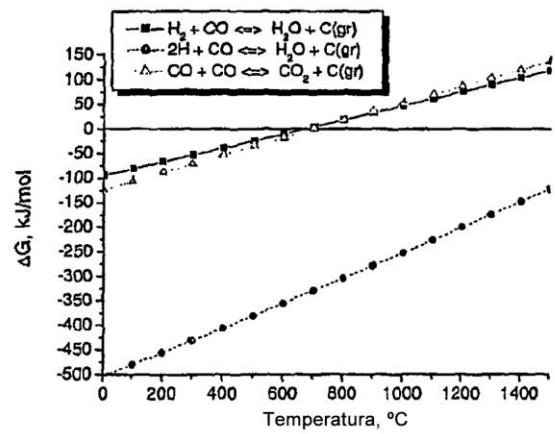


Figura 9(d)

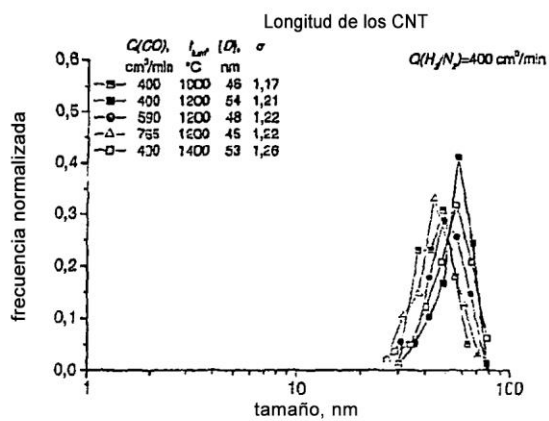


Figura 10(a)

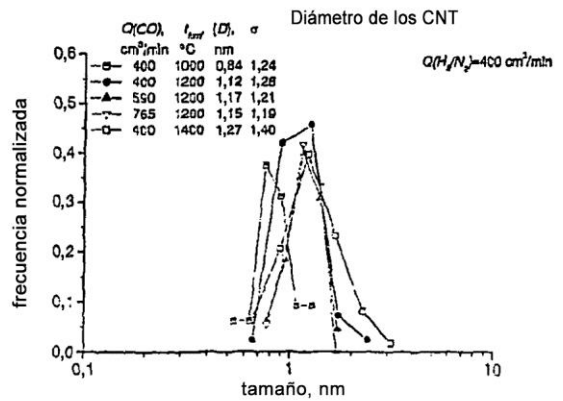


Figura 10(b)

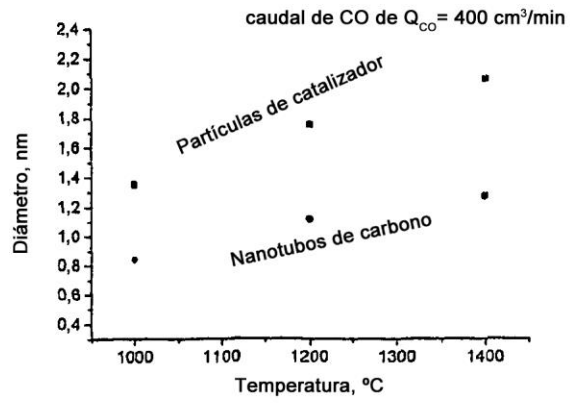


Figura 10(c)

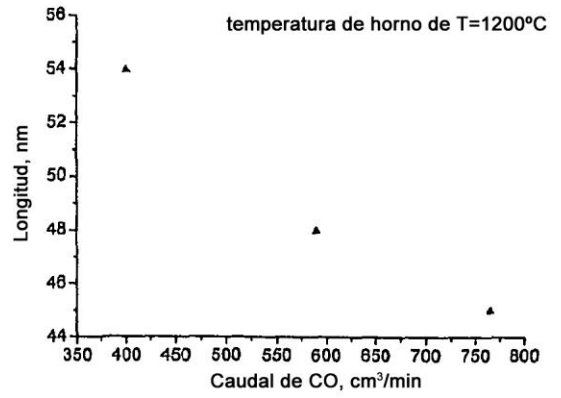


Figura 10(d)

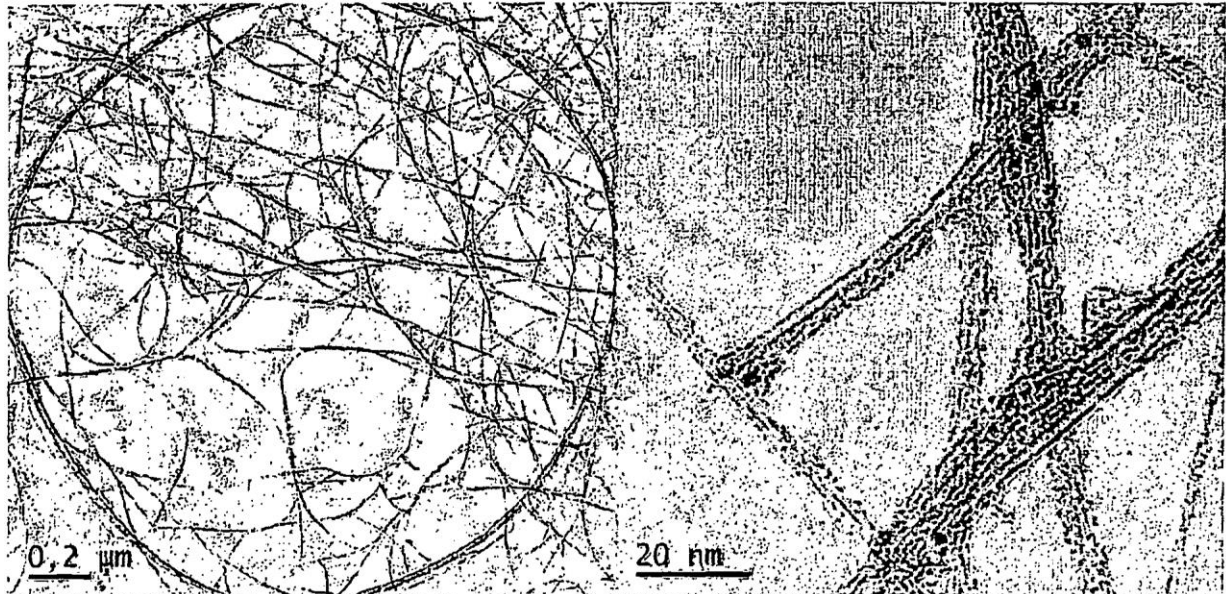


Figura 11

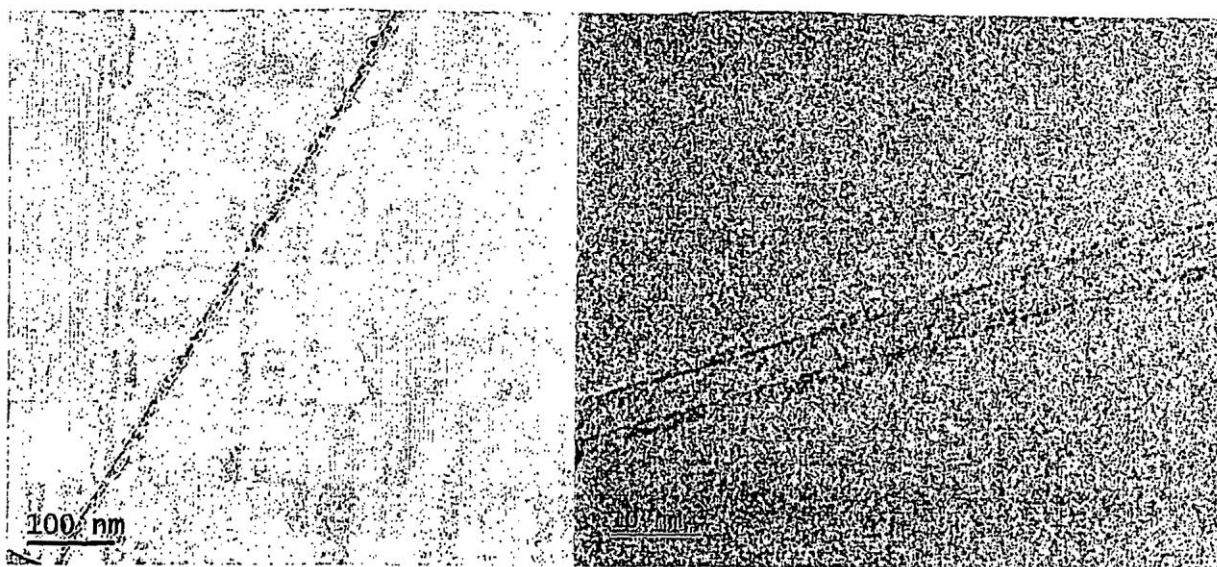


Figura 12

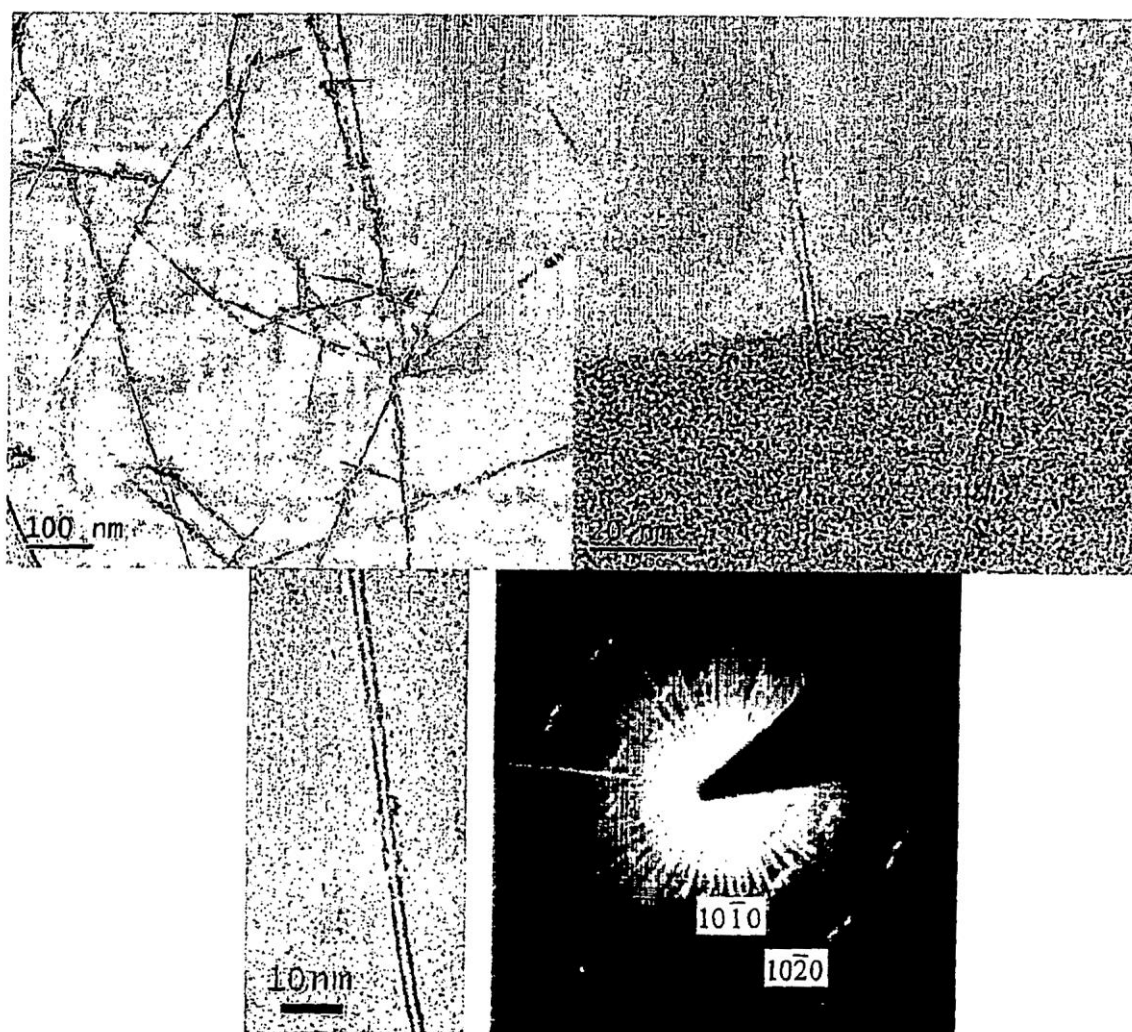


Figura 13

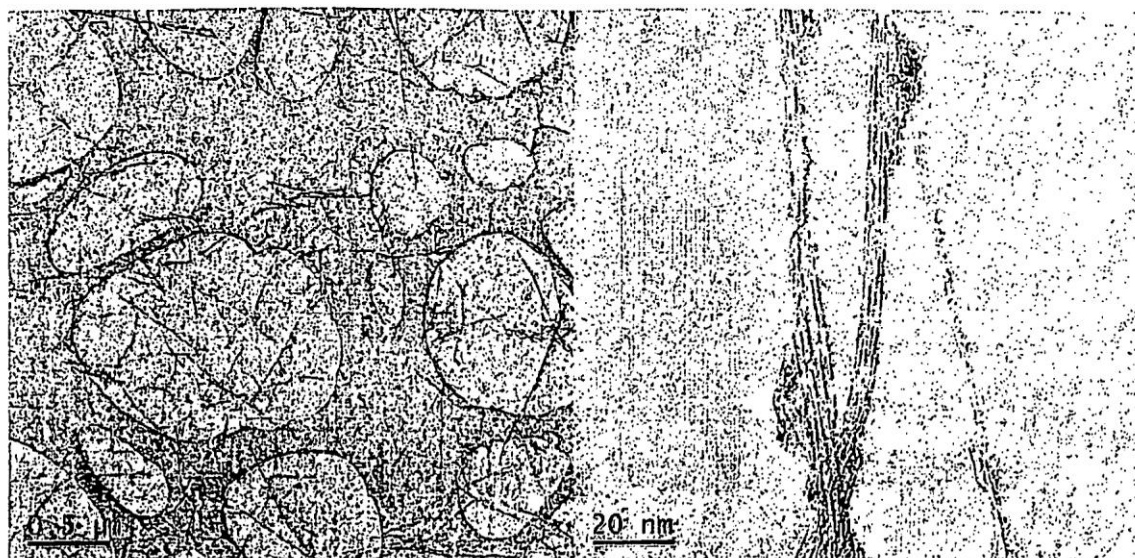


Figura 14

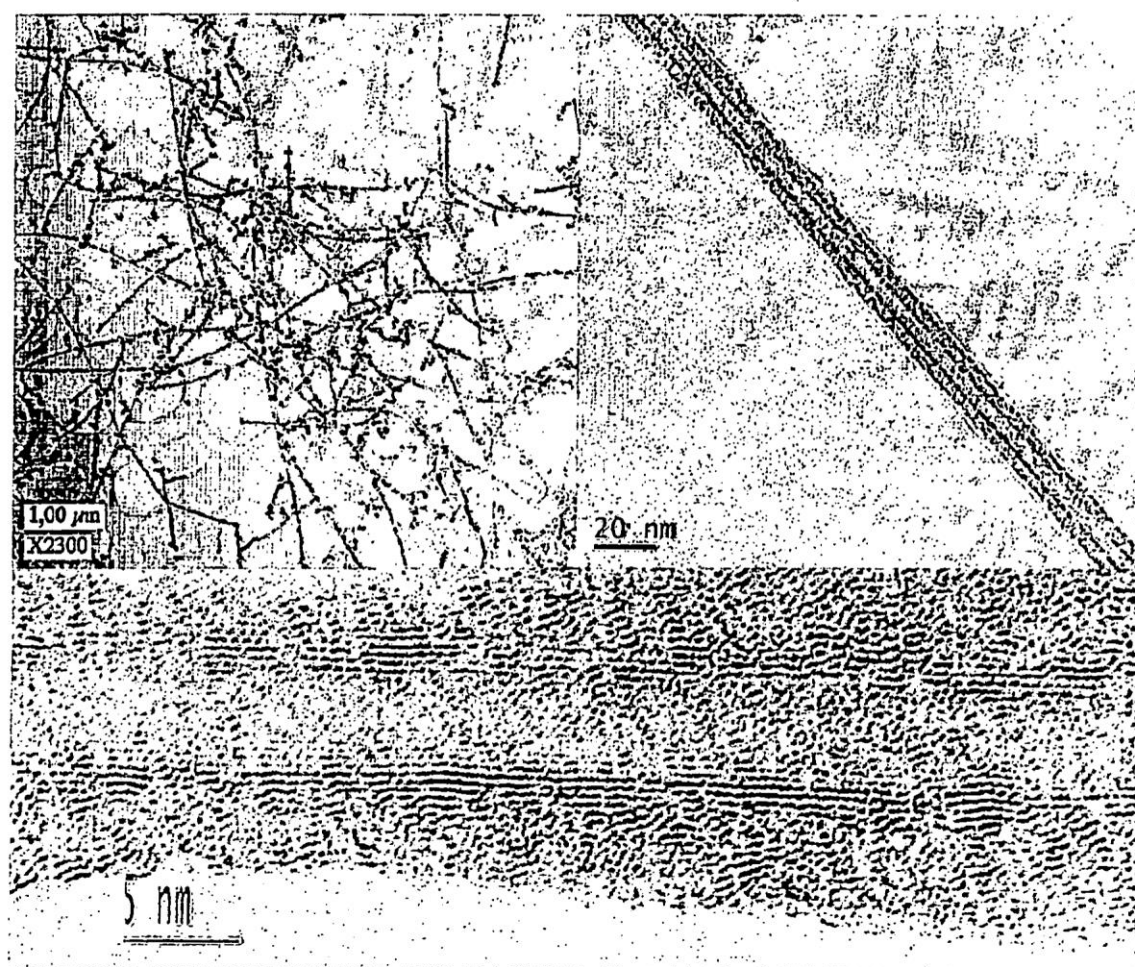


Figura 15

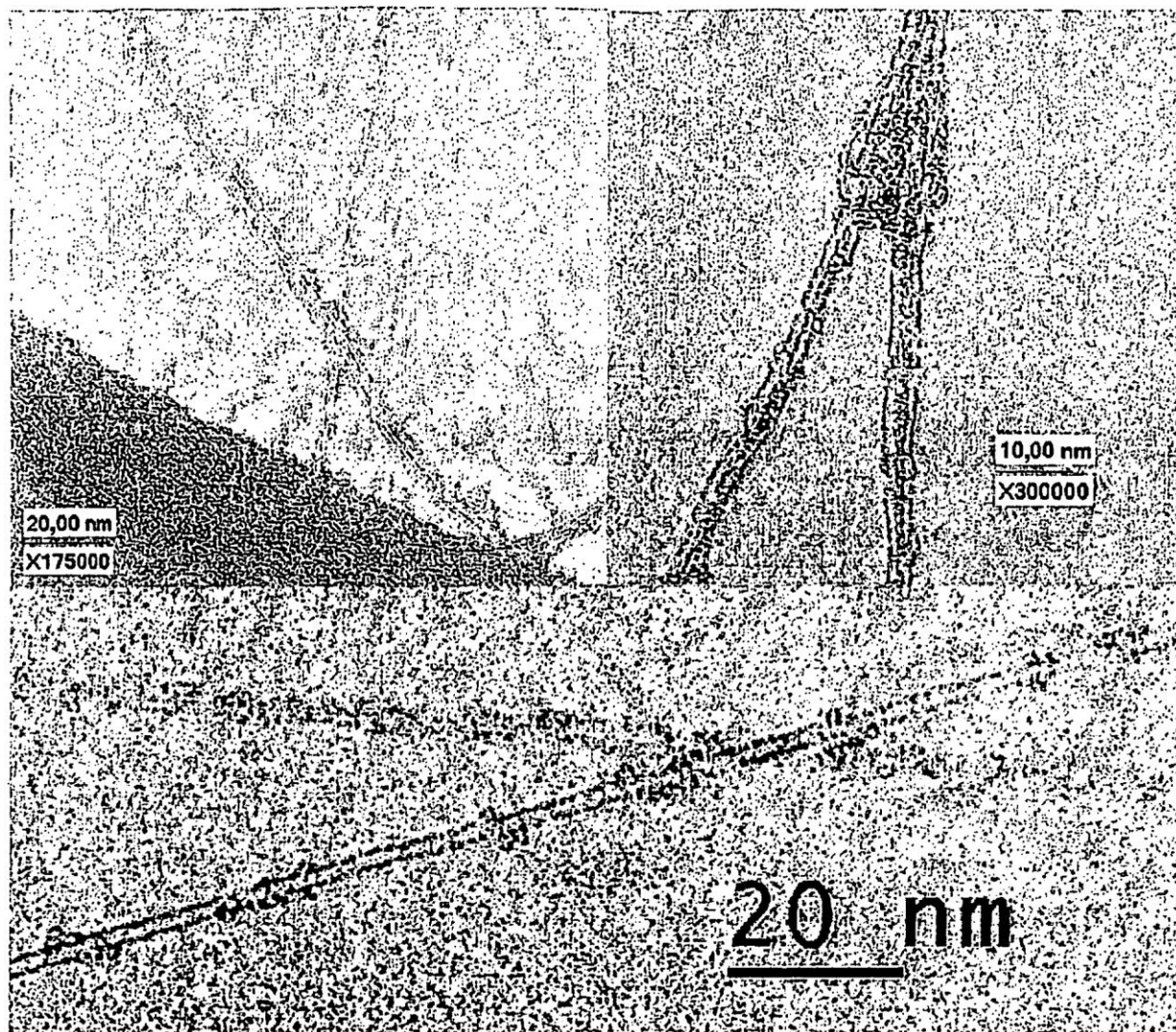


Figura 16

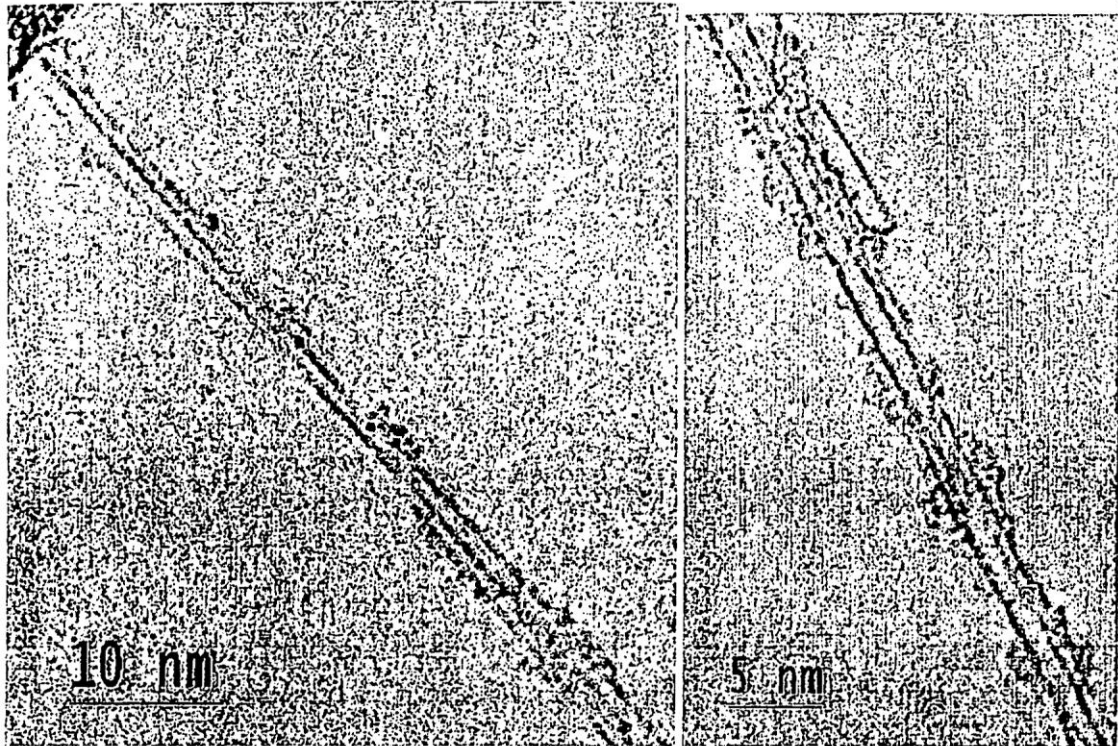


Figura 17