

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 085**

51 Int. Cl.:

C01B 32/05 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2015 PCT/GB2015/053692**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16087857**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2015 E 15816495 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 3227231**

54 Título: **Procedimiento de producción de estructuras de nanotubos de carbono**

30 Prioridad:

05.12.2014 GB 201421664

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

10.06.2019

73 Titular/es:

**Q-FLO LIMITED (100.0%)
BioCity Pennyfoot Street
Nottingham, Nottinghamshire NG1 1GF, GB**

72 Inventor/es:

**PICK, MARTIN;
SMAIL, FIONA RUTH;
BOIES, ADAM y
HOECKER, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 716 085 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de estructuras de nanotubos de carbono

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de estructuras de nanotubos de carbono.

5 Los nanotubos de carbono (CNT) son de considerable interés para numerosas aplicaciones debido a sus excepcionales propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y químicas a nanoescala. Sin embargo, la producción de estructuras CNT ensambladas satisfactoriamente a escala industrial aún no se ha logrado. Los procesos actuales producen un bajo rendimiento de los CNT con bajos niveles de impurezas, un alto rendimiento de los CNT con altos niveles de impurezas (>60%) o un bajo rendimiento.

10 Existen varias técnicas diferentes para ensamblar CNT individuales en estructuras CNT. El documento WO2008/132459A1 describe la producción de estructuras de nanotubos de carbono en un reactor de flujo de temperatura controlada. Otros ejemplos incluyen hacer girar fibras de CNT de una fase de cristal líquido, hacer girar fibras o extraer una película continua de CNT cultivadas en el bosque. Un proceso continuo en fase gaseosa de un solo paso que implica hacer girar una película o fibra de un procedimiento flotante es actualmente el más atractivo como una ruta escalable industrialmente (véase, por ejemplo, el documento WO-A-2005/07926). El proceso implica la inyección continua y controlada de una fuente de hidrocarburos, una fuente de hierro (típicamente vapor de ferroceno) y una fuente de azufre en un reactor tubular a temperaturas superiores a 1000 °C en una atmósfera reductora. La descomposición térmica de la fuente de hierro conduce a la formación de nanopartículas de hierro que proporcionan una superficie catalítica para el crecimiento de CNT una vez que se dispone de suficiente carbono a partir de la descomposición del hidrocarburo. A medida que los CNT comienzan a crecer, se agrupan preferentemente debido a las fuerzas de Van der Waals y estos haces se entrelazan para formar un aerogel. El aerogel se extrae mecánicamente del reactor tubular a un mecanismo de enrollamiento para la recolección continua.

15 Las nanopartículas de hierro se forman a través de la nucleación homogénea de una fase de vapor saturado que se crea cuando la fuente de hierro se descompone. La coagulación, el crecimiento superficial, la termoforesis y la difusión afectan al comportamiento de las nanopartículas. La tasa de crecimiento de las nanopartículas de hierro es difícil de predecir ya que hay más de una especie reactiva presente. No hay información experimental disponible relacionada con los cambios en el tamaño de las nanopartículas a lo largo de un reactor tubular.

20 El control de la formación de las nanopartículas de catalizador es ampliamente reconocido como un parámetro clave para controlar el diámetro, la pureza, el rendimiento, la calidad cristalina, los enredos, la quiralidad y el número de paredes de los CNT en la estructura CNT y, por lo tanto, en la optimización de las propiedades del material a granel. El diámetro de la nanopartícula del catalizador se correlaciona estrechamente con el diámetro del CNT. Sin embargo, en algunos sistemas de CVD, solo el 1 % de las nanopartículas a base de hierro conducen al crecimiento del CNT. El hierro adicional contribuye a la co-síntesis de impurezas no deseadas tales como nanopartículas encapsuladas gráficamente, nanotubos defectuosos y túbulos de carbono de gran diámetro. Las impurezas se enmarañan en el aerogel de CNT y alteran las propiedades mecánicas y eléctricas de la estructura CNT.

25 La síntesis de estructuras CNT puede verse influida adicionalmente por parámetros tales como la elección de reactivos y sus proporciones. Aunque el control de la cantidad de la fuente de azufre es crucial, el papel preciso del azufre todavía está bajo investigación. Las investigaciones actuales sugieren que el azufre desempeña un papel en el acondicionamiento de las nanopartículas de hierro al cambiar la solubilidad del carbono en la superficie y, por lo tanto, acelerar el crecimiento de CNT.

30 La presente invención se basa en el sorprendente reconocimiento de que el catalizador de metal en partículas se genera en zonas discretas de un reactor de flujo de temperatura controlada. Esto se aprovecha para mejorar la producción de estructuras CNT mediante el control del flujo de una fuente de carbono y/o el flujo de una fuente de azufre en el reactor de flujo de temperatura controlada para optimizar la convergencia con las zonas discretas del catalizador de metal en partículas.

35 Por lo tanto, visto desde un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de estructuras de nanotubos de carbono que comprende:

- (a) introducir un flujo de catalizador metálico o precursor de catalizador metálico en un reactor de flujo de temperatura controlada;
- 40 (b) exponer el flujo de catalizador metálico o precursor de catalizador metálico a una primera zona de temperatura suficiente para generar un catalizador metálico en partículas, en el que la primera zona de temperatura incluye una región de concentración máxima de partículas;
- (c) liberar un flujo axial o radial de una fuente de carbono en el reactor de flujo de temperatura controlada en un punto de liberación;
- 45 (d) exponer el catalizador metálico en partículas y la fuente de carbono a una segunda zona de temperatura corriente abajo de la primera zona de temperatura, en el que la segunda zona de temperatura es suficiente para producir estructuras de nanotubos de carbono;
- (e) exponer el catalizador metálico en partículas y la fuente de carbono a una tercera zona de temperatura corriente abajo de la segunda zona de temperatura, en el que la tercera zona de temperatura es suficiente para

evaporar el catalizador metálico en partículas;

(f) exponer el catalizador metálico en partículas y la fuente de carbono a una cuarta zona de temperatura corriente abajo de la tercera zona de temperatura, en el que la cuarta zona de temperatura es suficiente para volver a nuclear el catalizador metálico en partículas y para producir estructuras de nanotubos de carbono; y

5 (g) descargar las estructuras de nanotubos de carbono de una salida de descarga del reactor de flujo de temperatura controlada,

en el que o el punto de liberación se encuentra entre el comienzo de la primera zona de temperatura y el final de la segunda zona de temperatura o el procedimiento comprende además: (f') liberar un flujo axial o radial de una fuente de azufre en el reactor de flujo de temperatura controlada en una ubicación de liberación, en el que la ubicación de liberación está en la cuarta zona de temperatura.

10

Al liberar la fuente de carbono entre el comienzo de la primera zona de temperatura y el final de la segunda zona de temperatura, el procedimiento de la invención facilita la convergencia instantánea entre la fuente de carbono y una zona discreta de alta concentración de partículas para optimizar la formación de estructuras de nanotubos de carbono. De manera similar, al liberar el flujo de una fuente de azufre en la cuarta zona de temperatura, el procedimiento de la invención facilita la convergencia instantánea entre la fuente de azufre, la fuente de carbono y una zona discreta de alta concentración de partículas (partículas renucleadas) para optimizar la formación de estructuras de nanotubos de carbono y minimizar la formación de subproductos no deseados.

15

En una realización preferida, el punto de liberación se encuentra entre el comienzo de la primera zona de temperatura y el final de la segunda zona de temperatura y el procedimiento comprende además: (f') liberar un flujo axial o radial de una fuente de azufre en el reactor de flujo de temperatura controlada en una ubicación de liberación, en el que la ubicación de liberación está en la cuarta zona de temperatura.

20

Preferentemente, el punto de liberación es coincidente con la región de concentración máxima de partículas.

Preferentemente, la ubicación de liberación está corriente arriba de y cerca de la cuarta zona de temperatura.

El reactor de flujo de temperatura controlada puede adaptarse para proporcionar un gradiente de temperatura axial. El gradiente de temperatura axial puede ser no uniforme (por ejemplo, escalonado). La temperatura del reactor de flujo de temperatura controlada puede controlarse mediante calentamiento resistivo, plasma o láser.

25

Preferentemente, el perfil de temperatura en el reactor de flujo de temperatura controlada es parabólico.

La primera zona de temperatura suficiente para generar un catalizador metálico en partículas puede extenderse sobre al menos el intervalo de 600 a 1100 °C. La primera zona de temperatura puede estar en una primera cámara de reacción del reactor de flujo de temperatura controlada.

30

La segunda zona de temperatura suficiente para producir estructuras de nanotubos de carbono puede extenderse en al menos el intervalo de 900 a 1150 °C. La segunda zona de temperatura puede estar en una segunda cámara de reacción del reactor de flujo de temperatura controlada.

La tercera zona de temperatura suficiente para evaporar el catalizador metálico en partículas puede extenderse en al menos el intervalo de 1150 a 1400 °C. La tercera zona de temperatura puede estar en una tercera cámara de reacción del reactor de flujo de temperatura controlada.

35

La cuarta zona de temperatura suficiente para volver a nuclear el catalizador metálico en partículas y para producir estructuras de nanotubos de carbono puede extenderse en al menos el intervalo de 600 a 1150 °C. La cuarta zona de temperatura puede estar en una cuarta cámara de reacción del reactor de flujo de temperatura controlada.

40

Antes de la etapa (c), la fuente de carbono puede calentarse.

Antes de la etapa (c), la fuente de carbono puede someterse a una transferencia de calor por radiación mediante una fuente de energía infrarroja, visible, ultravioleta o de rayos X.

En la etapa (c), la fuente de carbono puede ser liberada (por ejemplo, inyectada) en una trayectoria de flujo lineal, axial, vortical, helicoidal, laminar o turbulenta.

45

El reactor de flujo de temperatura controlada puede adaptarse para introducir la fuente de carbono mediante una boquilla de inyección, lanza, sonda o un inyector multi-orificio (por ejemplo, un inyector de cabezal de ducha).

La distancia entre el punto de descarga del catalizador metálico en partículas y el punto de liberación puede ser de 10 cm o menos.

En la etapa (c), la fuente de carbono puede liberarse en una pluralidad de puntos de liberación.

50

Preferentemente, en la etapa (c), la fuente de carbono se libera en un contraflujo axial (por ejemplo, en una dirección aguas arriba). Por ejemplo, la fuente de carbono se puede liberar en un contraflujo axial a través de una

lanza insertada en el reactor de flujo de temperatura controlada. Como alternativa, la fuente de carbono se puede liberar en un contraflujo axial a través de un manguito interno en la pared interior del reactor de flujo de temperatura controlada.

- 5 La liberación de la fuente de carbono en un contraflujo axial tiene la ventaja de que la fuente de carbono ha pasado a través del reactor de flujo de temperatura controlada y se encuentra a una temperatura elevada en el punto de liberación.

El contraflujo axial puede ser de hasta 30 l/min.

- 10 Preferentemente, en la etapa (c), la fuente de carbono se libera radialmente (por ejemplo, en un plano radial). De manera particularmente preferente, la etapa (c) es: liberar la fuente de carbono en un plano radial en una pluralidad de ángulos en el intervalo de -90° a $+90^\circ$. La fuente de carbono se puede liberar radialmente a través de uno o más puertos radiales o boquillas de inyección. Por ejemplo, el reactor de flujo de temperatura controlada puede equiparse con un colector a través del cual la fuente de carbono se libera radialmente.

- 15 La fuente de carbono puede ser un hidrocarburo aromático o alifático, acíclico o cíclico opcionalmente sustituido y/u opcionalmente hidroxilado (por ejemplo, alquino, alcano o alqueno) que está opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos (por ejemplo, oxígeno). Se prefiere un hidrocarburo C_{1-6} opcionalmente halogenado (por ejemplo, metano, propano, acetileno o tetracloroetileno), un derivado de benceno opcionalmente mono, di o tri-sustituido (por ejemplo, tolueno) o alcohol C_{1-6} (por ejemplo, etanol).

- 20 Preferentemente, la fuente de carbono es metano opcionalmente (pero preferentemente) en presencia de un hidrocarburo aromático o alifático, acíclico o cíclico opcionalmente sustituido y/u opcionalmente hidroxilado (por ejemplo, alquino, alcano o alqueno) que está opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos (por ejemplo, oxígeno).

En una realización preferida, la fuente de carbono es metano, opcionalmente, en presencia de propano o acetileno.

Típicamente, en la etapa (c), la fuente de carbono se introduce con un gas portador tal como helio, hidrógeno o argón.

- 25 Típicamente, el catalizador metálico en partículas es un catalizador metálico nanoparticulado.

Preferentemente, las nanopartículas del catalizador metálico nanoparticulado tienen un diámetro medio (por ejemplo, un número, volumen o diámetro medio de superficie) en el intervalo de 4 a 15 nm.

- 30 Preferentemente, el 80 % o más de las partículas del catalizador metálico nanoparticulado tienen un diámetro inferior a 30 nm. De manera particularmente preferente, el 80 % o más de las partículas del catalizador metálico nanoparticulado tienen un diámetro inferior a 12 nm.

La concentración del catalizador metálico en partículas generado en la etapa (b) puede estar en el intervalo de 10^6 a 10^{10} partículas cm^{-3} .

Típicamente, el catalizador metálico es uno o más del grupo que consiste en metales alcalinos, metales de transición, elementos de tierras raras (por ejemplo, lantánidos) y actínidos.

- 35 Preferentemente, el catalizador metálico es uno o más del grupo que consiste en metales de transición, elementos de tierras raras (por ejemplo, lantánidos) y actínidos.

Preferentemente, el catalizador metálico es al menos uno del grupo que consiste en Fe, Ru, Co, W, Cr, Mo, Rh, Ir, Os, Ni, Pd, Pt, Ru, Y, La, Ce, Mn, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Hf, Li y Gd.

Preferentemente, el catalizador metálico es hierro.

- 40 La generación de catalizador metálico en partículas se puede iniciar en la etapa (b) por descomposición térmica o disociación del catalizador metálico o precursor del catalizador metálico en especies metálicas (por ejemplo, átomos, radicales o iones). La producción de catalizador metálico en partículas en la etapa (b) puede comprender la nucleación acompañada por el crecimiento de partículas. El resultado son grupos de catalizadores metálicos en partículas y una distribución más amplia de diámetros de partículas.

- 45 El catalizador metálico o el precursor de catalizador metálico introducido en la etapa (a) puede estar en forma gaseosa, líquida o sólida. El precursor de catalizador metálico puede ser sublimable. La etapa (a) puede estar precedida por la etapa de sublimar el precursor de catalizador metálico.

- 50 El catalizador metálico o el precursor de catalizador metálico se puede introducir en la etapa (a) con uno o más gases portadores. El (o cada) gas portador puede ser inerte o reductor. El (o cada) gas portador puede seleccionarse del grupo que consiste en argón, helio e hidrógeno. El flujo de masa del catalizador metálico o del precursor de catalizador metálico en mezcla con el gas portador está generalmente en el intervalo de 10 a 30 l/min.

El precursor de catalizador metálico puede ser un complejo metálico o un compuesto de metal organometálico. Los ejemplos incluyen pentacarbonilo de hierro, ferroceno o un derivado de ferrocenilo (por ejemplo, sulfuro de ferrocenilo).

5 Preferentemente, el precursor de catalizador metálico contiene azufre. Un precursor de catalizador metálico que contiene azufre puede promover el crecimiento de nanotubos de carbono. Preferentemente, el precursor de catalizador metálico es un organometálico que contiene azufre. De manera particularmente preferente, el precursor de catalizador metálico es un organometálico de hierro que contiene azufre. Más preferentemente, el precursor de catalizador metálico es un derivado de ferrocenilo que contiene azufre. Aún más preferentemente, el precursor de catalizador metálico es mono-(metiltio) ferroceno o bis-(metiltio) ferroceno.

10 En una realización preferida, el precursor de catalizador metálico es ferroceno y un derivado de ferrocenilo que contiene azufre. Esta realización proporciona un control ventajoso sobre la relación Fe:S para un crecimiento óptimo de CNT.

15 El catalizador metálico o el precursor de catalizador metálico se puede introducir en la etapa (a) junto con un aditivo que contiene azufre. El aditivo que contiene azufre puede promover el crecimiento de nanotubos de carbono. El aditivo que contiene azufre puede ser tiofeno, sulfuro de hierro, un derivado de ferrocenilo que contiene azufre (por ejemplo, sulfuro de ferrocenilo) o disulfuro de carbono.

20 En una realización preferida, el precursor de catalizador metálico es ferroceno opcionalmente junto con un aditivo que contiene azufre que es tiofeno o disulfuro de carbono. El catalizador metálico o el precursor de catalizador metálico pueden introducirse (por ejemplo, inyectarse) en una trayectoria de flujo lineal, axial, vortical, helicoidal, laminar o turbulenta. El catalizador metálico o el precursor de catalizador metálico pueden introducirse en una pluralidad de ubicaciones.

25 Preferentemente, la etapa (a) es: introducir un flujo de catalizador metálico o precursor de catalizador metálico axialmente en el reactor de flujo de temperatura controlada (por ejemplo, en el extremo aguas arriba del reactor de flujo de temperatura controlada). El catalizador metálico o el precursor de catalizador metálico puede introducirse axialmente a través de una sonda o inyector (por ejemplo, un inyector multi-orificio, tal como un inyector de cabezal de ducha).

30 Preferentemente, la etapa (a) es: introducir un flujo de catalizador metálico o precursor de catalizador metálico radialmente (por ejemplo, en un plano radial) en el reactor de flujo de temperatura controlada. De manera particularmente preferente, la etapa (a) es: introducir un flujo de catalizador metálico o precursor de catalizador metálico en un plano radial en una pluralidad de ángulos en el intervalo de -90° a $+90^\circ$ en el reactor de flujo de temperatura controlada. El catalizador metálico o el precursor de catalizador metálico pueden introducirse radialmente a través de uno o más puertos radiales o boquillas de inyección. Por ejemplo, el reactor de flujo de temperatura controlada puede equiparse con un colector a través del cual el catalizador metálico o el precursor de catalizador metálico se libera radialmente.

35 La fuente de azufre puede ser tiofeno, sulfuro de hierro, un derivado de ferrocenilo que contiene azufre (por ejemplo, sulfuro de ferrocenilo) o disulfuro de carbono. La fuente de azufre puede promover el crecimiento de nanotubos de carbono.

En una realización preferida, la fuente de azufre es tiofeno o disulfuro de carbono.

La fuente de azufre se puede liberar en la etapa (f) con un gas portador tal como helio, hidrógeno o argón.

40 Los nanotubos de carbono pueden ser nanotubos de carbono de pared simple y/o de pared múltiple. La estructura de los nanotubos de carbono puede ser una fibra, esterilla, placa, alambre, película o una mezcla de los mismos, o un intermedio de los mismos, tal como una red, aglomerado, agregado o aerogel.

El reactor de flujo de temperatura controlada puede ser cilíndrico. El reactor de flujo de temperatura controlada puede ser vertical u horizontal. Preferentemente, el reactor de flujo de temperatura controlada es horizontal.

45 Preferentemente, el procedimiento comprende además medir la distribución del tamaño de partícula del catalizador metálico en partículas en la primera zona de temperatura.

Preferentemente, el procedimiento comprende además medir la distribución del tamaño de partícula del catalizador metálico en partículas en la cuarta zona de temperatura.

50 Preferentemente, el procedimiento comprende además medir la región de concentración máxima de partículas en la primera zona de temperatura del reactor de flujo de temperatura controlada.

La presente invención se describirá ahora en un sentido no limitativo con referencia a los Ejemplos y las Figuras adjuntas en las que:

La Figura 1 ilustra los gradientes de temperatura entre la pared y la línea central de un reactor tubular;

las Figuras 2a-c ilustran el análisis FT-IR de los gases de escape en diferentes puntos de ajuste de temperatura para mostrar el comportamiento de descomposición del tiofeno y el ferroceno solos y juntos;
 la Figura 3 ilustra las mediciones del separador de barrido de las partículas por movilidad TSI 3080 (SMPS) de la distribución del tamaño de partícula en el reactor tubular;
 5 la Figura 4 ilustra la masa total de nanopartículas de catalizador a lo largo del reactor tubular;
 la Figura 5 ilustra imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) que muestran diferentes morfologías de la fibra de CNT a lo largo del eje del reactor tubular;
 la Figura 6 ilustra el perfil de temperatura en un punto de ajuste de 1200 °C, una distribución del tamaño de partícula medida en ese punto de ajuste a lo largo del reactor tubular, los resultados del modelado del
 10 crecimiento de partículas y la descomposición del ferroceno, una captura de la reacción y una medición de la resistencia;
 la Figura 7 ilustra esquemáticamente la configuración experimental utilizada en el Ejemplo 1;
 la Figura 8 ilustra la distribución del tamaño de partículas, la descomposición y la deposición a lo largo del reactor tubular en un punto de ajuste de 1200 °C;
 15 la Figura 9 ilustra diferentes reactivos en el reactor tubular a 1200 °C, concretamente a) ferroceno, tiofeno y metano (ejecución de 5 minutos); b) tiofeno; y c) metano;
 la Figura 10 ilustra un reactor tubular operado (A) convencionalmente y (B-C) de acuerdo con realizaciones del procedimiento de la invención;
 las Figuras 11a-c ilustran los resultados de la realización del procedimiento de la invención en comparación con el procedimiento convencional;
 20 la Figura 12 ilustra esquemáticamente una realización del procedimiento de la invención; y
 las Figuras 13a-b ilustran diversas salidas de descarga de múltiples diámetros del reactor tubular.

Ejemplo 1

Sección experimental

25 Los experimentos se realizaron en un reactor tubular horizontal en condiciones ambientales y a temperaturas variables. En la Figura 7 se muestra un esquema de la configuración experimental. Se usó un sistema de muestreo para extraer partículas de catalizador de ubicaciones axiales y se tomó información de los perfiles térmicos y de velocidad y del análisis axial de las especies de carbono sintetizadas a partir de las partículas.

30 Un flujo a granel de 0,5 slpm de hidrógeno (hidrógeno de grado de pureza N5.0 (BOC)) que llevaba ferroceno (~2% en peso) y tiofeno (~0,3% en peso) entró en el reactor tubular (40 mm de DI y 700 mm de longitud) a través de un inyector de cabezal de ducha. Esto aseguró una entrada uniforme y laminar con $Re \sim 25 < Re < 2300$ típico en la entrada. Los caudales se controlaron por controladores de flujo másico (Alicat). La cara del inyector se puso a 70 mm de la entrada del reactor tubular que estaba por debajo de 400 °C para evitar la descomposición del ferroceno en el inyector.

35 Las mediciones de partículas se realizaron *in situ* por medio de un sistema de separador de barrido de las partículas por movilidad TSI 3080 (SMPS) que incluía un contador de partículas de condensación ultrafino TSI 3776 (UCPC) y un analizador de movilidad diferencial TSI 3081 y 3085 (DMA) en un reactor tubular de alúmina (base al 99 % de Al_2O_3). Las muestras a lo largo de la línea central se tomaron a través de una sonda de alúmina de 1,9 mm de DI a caudales dentro de la sonda de 0,300-0,450 slpm y se asistieron por un sistema de expulsión que incluía un orificio
 40 de 16/1000 pulgadas. Típicamente, esto se implementó al final de la sonda mediante una dilución 1:50 con nitrógeno puro y a temperatura ambiente filtrado. Los datos presentados se corrigieron para la dilución, difusión y pérdidas termofóreticas en la sonda. Los gases de escape se expulsaron a la atmósfera a través de un filtro HEPA de baja caída de presión.

45 Se usó FT-IR para analizar gases a lo largo del eje del reactor tubular y en el escape. La muestra para el FTIR se ubicó en la parte más caliente del reactor tubular y la temperatura ajustada se elevó secuencialmente y se registró el efecto sobre el espectro de IR. Esto permitió la detección del inicio de (por ejemplo) la descomposición del ferroceno o del tiofeno y de la temperatura a la que se produjo la descomposición completa.

50 En una configuración adicional, se introdujo metano a 0,06 slpm para servir como fuente de carbono para el crecimiento de nanotubos de carbono. El acceso óptico se obtuvo utilizando un reactor tubular de cuarzo a 1200 °C y realizando un apagado rápido de todos los gases reactivos mientras se permite que el experimento se enfríe en una atmósfera de argón (99,998% (BOC)). La morfología de la red de nanotubos de carbono que se formó se investigó después mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Resultados y análisis

Dinámica de flujo

55 La velocidad del gas dentro del reactor tubular y a lo largo de su eje varía de acuerdo con la ley del gas ideal. Esto significa que la velocidad de la línea central aumenta al aumentar la temperatura. La conservación de la masa, el momento y la energía se tienen en cuenta en un modelo de reactor de simetría de eje bidimensional. Dado que la concentración de ferroceno y tiofeno en el flujo de hidrógeno en masa es muy baja, se puede ignorar y su dinámica

se desacopla de la dinámica de fluidos. En una simulación de la dinámica de flujo dentro del reactor tubular, se asume una entrada uniforme, un perfil de temperatura como se muestra en la Figura 1 en la pared exterior del reactor tubular y la presión atmosférica. Debido a una condición de no deslizamiento en la pared, el gradiente de velocidad aumenta a lo largo del reactor tubular hasta que la temperatura disminuye más allá del punto medio, lo que da como resultado una mayor cizalla dentro del flujo. La contribución de los CNT a las fuerzas viscosas se omite, pero puede desempeñar un papel importante en el perfil de la velocidad. No se tiene en cuenta la transferencia de calor por radiación entre los CNT y la pared.

Un perfil de temperatura en forma de parábola está presente en el reactor tubular (véase la Figura 6). La temperatura real en el flujo de gas casi sigue este perfil. El gradiente de temperatura radial ilustrado en la Figura 1 en diferentes ubicaciones dentro del reactor tubular representa la difusividad térmica de la energía de las paredes hacia el reactor tubular. El gradiente de temperatura en la línea central es $dT/dr|_{r=0} > 0$ hasta $x \approx 480$ mm y se vuelve negativo para $x > 480$ mm. A diferencia del gradiente de velocidad, el gradiente de temperatura está en un mínimo cerca de la región más caliente del reactor tubular y en un máximo cerca de la entrada y salida del reactor tubular. Dados los gradientes de temperatura entre la pared y la línea central, las fuerzas termoforéticas alejan las partículas de la pared cuando $dT/dr > 0$ para $x < 480$ mm y las empujan hacia la pared cuando $dT/dr < 0$ para $x > 480$ mm.

Descomposición de ferroceno y tiofeno

Los análisis FT-IR de los gases de escape a diferentes puntos de ajuste de temperatura mostraron el comportamiento de descomposición del tiofeno y el ferroceno solos y juntos (véanse las Figuras 2a-c).

Para el tiofeno que entra en el reactor tubular solo, un modo de CH_4 y un modo de triple enlace C aparecieron en los espectros de IR a medida que aumentaba la temperatura. Esto indica la descomposición de tiofeno. Además, la aparición de un modo de flexión de CH indicó que el tiofeno estaba desapareciendo a medida que aumentaba la temperatura. La descomposición comenzó en un punto de ajuste de ~ 750 °C y se completó en un punto de ajuste de ~ 1050 °C.

Para el ferroceno que entra en el reactor tubular solo, la aparición de un modo de triple enlace C indicó una descomposición del ferroceno en un punto de ajuste de ~ 550 °C que alcanzó su máximo a ~ 750 °C.

Para el tiofeno y el ferroceno que entran juntos en el reactor tubular, la desaparición del modo de flexión de CH fue independiente de la presencia de ferroceno. A ~ 750 °C, un modo de triple enlace C ya estaba presente, lo que indica que el ferroceno ya se había descompuesto. La intensidad del triple enlace C y el modo CH_4 aumentaron a medida que aumentaba la temperatura, lo que indicaba que el tiofeno se estaba descomponiendo.

Se observaron depósitos de hierro y hollín en la pared del reactor tubular en las zonas de temperatura respectivas (véase la Figura 9). La deposición y, por lo tanto, la descomposición de los reactantes son independientes entre sí y se pueden detectar individualmente para cada especie. Junto con los experimentos térmicos, resulta evidente que el ferroceno y el tiofeno son una fuente de carbono para la nucleación de CNT (véanse las Figuras 5 y 6).

Distribuciones del tamaño de partícula

La medición axial de las distribuciones del tamaño de partícula a lo largo de la línea central del reactor tubular en ausencia de metano mostró una nucleación casi instantánea de nanopartículas de catalizador (véase la Figura 3). La primera ubicación de detección estuvo en concordancia con la ubicación de la descomposición de ferroceno y tiofeno. La nucleación en masa y la detección de nanopartículas tuvieron lugar solamente después de la descomposición del tiofeno. Las mediciones corriente abajo mostraron una desaparición casi inmediata de partículas a ~ 1200 °C.

Las mediciones de SMPS de la distribución del tamaño de partícula mostraron un inicio de formación a 200 mm que corresponde a una temperatura de la pared del reactor tubular de ~ 960 °C. Las partículas nucleadas aparecieron con un tamaño de partícula de aproximadamente 4 nm. Es probable que el procedimiento de muestreo no corrija retroactivamente todas las pérdidas de partículas pequeñas. Moviéndose de 200 mm a 300 mm, la concentración de partículas y el diámetro crecieron. El pico de concentración de partículas fue 7×10^8 $\#/\text{cm}^3$ a ~ 1100 °C para el reactor tubular a 1150 °C y 10×10^8 $\#/\text{cm}^3$ a ~ 1100 °C para el reactor tubular a 1300 °C. Después de la concentración de partículas pico, los diámetros de partículas medidos disminuyeron a medida que la temperatura aumentaba hacia la zona más caliente, lo que indicaba una conversión potencial de partículas a gases, es decir, evaporación. Esta tendencia fue fuertemente dependiente de la temperatura y condujo a una evaporación casi completa de partículas a un punto de ajuste de 1300 °C. Para puntos de ajuste más bajos, la concentración de nanopartículas de catalizador transportadas por hidrógeno se mantuvo alta. La concentración máxima de partículas tuvo lugar en un punto de ajuste de 1300 °C y la más baja se midió a 1150 °C. Independientemente de los puntos de ajuste, las temperaturas más altas correspondieron a las concentraciones de partículas más bajas.

Cuando la temperatura descendió corriente abajo del máximo, se produjo una re-nucleación que dio como resultado un aumento en la concentración de partículas, pero a una concentración menor que la concentración que se observó aguas arriba. En un punto de ajuste de 1250 °C, la masa total estaba en un máximo, lo que indica que a temperaturas de punto de ajuste más altas, la evaporación compite con la descomposición, la nucleación y la

coagulación (véase la Figura 4).

Formación de CNT y distribuciones de tamaño de partícula

Se tomaron muestras de la fibra de CNT formada en experimentos con metano como fuente de carbono a lo largo del eje del reactor tubular. Las imágenes SEM revelaron diferentes morfologías de la fibra de CNT a lo largo del eje (véase la Figura 5). La fibra se extendió a través del reactor tubular y se unió a la pared donde el ferroceno se descompuso y el tiofeno comenzó a descomponerse a ≈ 170 mm, lo que corresponde a una temperatura de ≈ 700 °C. Al comienzo del reactor tubular se encontraron haces de CNT (diámetro 15-35 nm) y CNT individuales orientados principalmente a lo largo del flujo de gas. Algunas nanopartículas de catalizador se unieron a estos pequeños haces de CNT cerca de la entrada. Los primeros CNT que comenzaron a crecer en la zona de descomposición del ferroceno mostraron solo algunas nanopartículas unidas. El carbono para la formación de CNT en esta región probablemente provenga de la descomposición térmica del ferroceno y de la descomposición catalítica del metano. A medida que aumentaba la temperatura, había más descomposición de ferroceno y tiofeno y los CNT cultivados inicialmente actúan como una superficie para la nucleación heterogénea de las nanopartículas. El crecimiento de CNT y la nucleación de nanopartículas se producen en paralelo. Se observaron agrupaciones y ramificaciones de CNT debido a las fuerzas de Van der Waals. Se encontraron muchas nanopartículas entre las CNT y las uniones de haces. Las nanopartículas unidas a los CNT y los haces de CNT podrían actuar como un catalizador y punto de crecimiento para un mayor crecimiento de CNT.

La fibra más corriente abajo del eje del reactor tubular no mostró casi ninguna nanopartícula de catalizador unida. Las nanopartículas desaparecieron a medida que aumentaba la temperatura, lo que indicaba la evaporación de las partículas. Algunas nanopartículas unidas a CNT inicialmente cultivadas potencialmente catalizan un mayor crecimiento de CNT. A medida que la temperatura descendía corriente abajo de la temperatura máxima, se producía una re-nucleación dando como resultado un aumento de las impurezas en la red, mientras que la fibra en y justo antes de la zona más caliente parece estar casi libre de impurezas y nanopartículas de catalizador. La red de CNT a granel formada cerca de la salida tenía impurezas y estaban presentes grupos de nanopartículas de catalizador. Dado que el carbono está disponible principalmente aguas arriba de la descomposición del ferroceno y del tiofeno, el carbono del metano solo está disponible a medida que aumenta la temperatura y cuando las nanopartículas de catalizador comienzan a evaporarse. Una vez que se produce la re-nucleación de las nanopartículas a medida que baja la temperatura, se observa una formación masiva de CNT a partir del metano descompuesto presente junto a las nanopartículas de catalizador re-nucleadas.

Resumen de los resultados

Los experimentos con un solo reactivo (ferroceno, tiofeno o metano) revelan que un primer depósito de pared está relacionado con la descomposición del ferroceno y un segundo con la descomposición del tiofeno. La simulación de la descomposición de ferroceno a lo largo de la línea central del reactor tubular de acuerdo con

$$\frac{DC}{Dt} = D_c \nabla^2 C - k_c C e^{-E_{a_c}/(R_u T)}$$

es acorde con las observaciones experimentales y coincide con la ubicación en la que se puede detectar el hierro como un depósito en la pared del reactor tubular.

Una simulación que incluye el crecimiento de la superficie y la coagulación de nanopartículas a base de hierro a lo largo de la línea central muestra la evaporación de las nanopartículas. Una primera distribución de tamaño de partícula medida en un punto de ajuste de temperatura de 1200 °C y ≈ 1100 °C (240 mm) es donde la masa total de las nanopartículas en el aire es máxima. Una segunda distribución de tamaño de partícula medida a ≈ 700 °C (540 mm) es donde tiene lugar la re-nucleación y el crecimiento de la superficie a medida que la temperatura desciende. La primera y la segunda distribución de tamaño de partícula se utilizan como entrada para la simulación. En estas ubicaciones, se asume una relación de saturación de $S = \text{concentración de monómero real} / \text{concentración de saturación de monómeros} = 1$.

Una captura del proceso que incluye metano como un precursor de carbono muestra la fibra de CNT continua que llega a través de casi todo el reactor tubular. Adicionalmente corriente abajo, donde la temperatura desciende después de la zona más caliente, la fibra se une a la red de CNT a granel. En el medio del reactor tubular, la fibra está parcialmente unida a la pared. Las mediciones de resistencia entre la pared del reactor tubular y la salida se realizaron después de que se sacó la fibra que llegó a través del reactor tubular (véase la Figura 6). Comenzando cerca de la zona más caliente, la pared se vuelve conductora, lo que indica un revestimiento de CNT en la pared. El análisis microscópico del material obtenido de la pared confirmó estos resultados. En esta región, el metano se descompone térmicamente y la mayor parte del carbono está disponible. Al mismo tiempo, las mediciones de partículas mostraron que las nanopartículas catalizadoras se evaporan y ya no están disponibles para catalizar el crecimiento de CNT.

Conclusiones

Las distribuciones de tamaño de partícula a lo largo del eje del reactor tubular muestran una aparición y desaparición

5 distintivas, dependientes de la temperatura, de las nanopartículas catalíticas. Cuatro regiones específicas de la producción de la red de CNT que muestran diferentes características estructurales que se correlacionan directamente con el comportamiento de las nanopartículas se han confirmado mediante imágenes SEM. Al comienzo de la zona de reacción, la nucleación homogénea de nanopartículas en un ambiente pobre en carbono estimula el crecimiento de material de CNT con un perfil de impurezas bajo. Esto va seguido de una región caracterizada por una mayor concentración de impurezas donde existe una contribución de la nucleación heterogénea de las partículas de catalizador en las estructuras de CNT existentes y la aglomeración de las nanopartículas. La concentración de impurezas más baja se observa en la zona más caliente del reactor tubular donde se evaporan las nanopartículas no encapsuladas. Hacia la salida, la disminución del perfil de temperatura estimula la re-nucleación de las nanopartículas a base de hierro de un vapor saturado en un ambiente rico en carbono, lo que conduce a un rápido aumento en el crecimiento de nanoestructuras de carbono que está dominado por impurezas indeseables. Para eliminar la posibilidad de que la re-nucleación sea una aberración causada por el sistema cerrado, se realizó un experimento en un sistema abierto y mostró resultados similares.

10 Como muestran los datos de IR y la ubicación de los depósitos en las paredes del reactor tubular de cuarzo, el ferroceno y el tiofeno se descomponen independientemente dentro de zonas estrechas dependientes de la temperatura, lo que indica que el inicio de la descomposición de cada uno es impulsado térmicamente en lugar de catalíticamente.

Ejemplo 2

20 (A) La Figura 10A ilustra un reactor tubular 1 operado convencionalmente para introducir hidrógeno, ferroceno y tiofeno a través del inyector 12 en el extremo corriente abajo. Se introdujeron metano e hidrógeno en el extremo aguas arriba. El crecimiento de CNT se determinó ubicando la posición en la que se bloqueó una sonda de muestra. El inicio de la nucleación de CNT (el punto de nucleación de la fibra) tuvo lugar corriente abajo de una región de concentración de partículas máxima (5×10^8) y de una región de incubación sobre la cual cayó el recuento de partículas.

25 (B) La Figura 10B ilustra un reactor tubular 1 operado de acuerdo con una realización del procedimiento de la invención. En esta realización, se liberó un contraflujo de metano caliente e hidrógeno en la región de concentración máxima de partículas utilizando una lanza 11 insertada en el reactor tubular 1. Un caudal de 19 a 45 cm^3/min fue suficiente para que el crecimiento de los CNT se produjera en la región de concentración de partículas máxima. Un caudal de 45 a 55 cm^3/min desplazó el crecimiento de los CNT a una zona de baja temperatura y más cerca del inyector 12.

30 (C) La Figura 10C ilustra un reactor tubular operado de acuerdo con una realización del procedimiento de la invención. En esta realización, se liberó un contraflujo de metano caliente e hidrógeno en el punto de nucleación de la fibra.

La configuración experimental fue la siguiente:

35 Tubo de cuarzo 50 mm de DO, 46 mm de DI, punto de ajuste a 1200 °C,
inyector de cabezal de ducha Carbolite STF 15/180 85 mm en el tubo
Ferroceno 75C, 40 sccm en H_2
Tiofeno 0,1C, 10 sccm en H_2
línea de suministro de CH_4 (40 sccm) que entra a través del puerto central en la brida de salida, a través de una
40 línea de alúmina de 1/4" de DO cuya punta se sitúa a 20 cm de la entrada del tubo
 CH_4 diluido 1:4 con H_2 (160 sccm de H_2 + 40 sccm de CH_4) teniendo lugar la dilución en la entrada al tubo de cerámica para limitar la descomposición de CH_4 en la línea de alúmina de contraflujo
Cabezal de ducha: 340 sccm de H_2 + 40 sccm de H_2/Fe + 10 sccm de $\text{H}_2/\text{tiofeno}$
Flujo total a través del reactor tubular: 590 sccm.

45 El protocolo experimental fue el siguiente:

11:30 - Lavado con H_2 (340 sccm entrada, 160 sccm contraflujo)
11:33 - Inicio con Fe (40 sccm) y tiofeno (10 sccm) a través del cabezal de ducha (pausa durante $\square 1$ min)
11:40 - Iniciar contraflujo de CH_4 40 sccm
11:47:34 - Red de CNT formada en una tercera zona y que alcanza la salida
50 11:50:00 - Apagado de todos los reactivos, 10 sccm de Ar a través del inyector y la línea de contraflujo, apagado del calentamiento. Apagado del calentamiento de ferroceno. Una vez que el reactor tubular alcanzó ~ 80 °C, la brida de entrada se retiró y el reactor tubular se extrajo con la línea de contraflujo aún en su lugar.

La Figura 11a ilustra los resultados de esta realización del procedimiento de la invención en comparación con los resultados del procedimiento convencional (véase la Figura 11b-c). En la Figura 11a, el contraflujo de metano e hidrógeno estimuló el crecimiento del material de CNT en un corto periodo de tiempo (5 minutos) durante el cual el procedimiento convencional no produce fibra. Las deposiciones corriente abajo en el procedimiento de la invención (Figura 11a) son menos densas que las del procedimiento convencional (Figuras 11b-c).

Ejemplo 3

De acuerdo con una realización del procedimiento de la invención ilustrado esquemáticamente en la Figura 12, se liberó un contraflujo de 10 sccm de tiofeno en la región del reactor tubular (R) en el que se produjo la re-nucleación. Se estudió el efecto sobre la distribución y concentración de partículas. Posteriormente se introdujo metano para ver cómo el contraflujo de tiofeno afecta a la generación de fibra en comparación con la disposición convencional.

La configuración experimental fue la siguiente:

Reactor de tubo de alúmina 50 mm de DO, 40 mm de DI

Punto de ajuste 1200 °C

Aislamiento: igual que el que se usó con las series de cuarzo anteriores para mantener el perfil de temperatura lo más similar posible

Inyector de cabezal de ducha

Sonda de muestreo de partículas: alúmina de 3 mm de DO (1,9 mm de DI) a través del puerto central de la brida de salida, orificio crítico 16/1000

Tiofeno de contraflujo: tubo de alúmina insertado a través del puerto de salida, de modo que la punta estaba a 25 cm de la salida del reactor tubular justo aguas arriba de la región R.

El tiofeno parece condicionar la re-nucleación de las partículas de catalizador para el crecimiento de CNT. Después de cinco minutos de flujo de metano, una inspección visual reveló que se había formado una capa de red gruesa y apareció fibra a lo largo del reactor tubular. El hilo parecía más grueso que el formado sin contraflujo de tiofeno y los particulados eran visibles a lo largo del hilo.

Ejemplo 4

Se realizó un experimento para determinar si el estrechamiento del diámetro del reactor tubular hacia la salida de descarga condujo a un cambio en la velocidad de flujo para ayudar a la recuperación del material CNT como una malla.

En la disposición de cuello mostrada en la Figura 13a, un experimento en el que diferentes longitudes se extendieron más allá del reactor tubular mostró que se podría generar una malla de CNT en un tubo de 28 mm de diámetro con velocidades de alimentación de reactivo más bajas para permitir que la malla se extraiga aguas arriba de la tercera zona.

En la disposición de trompeta que se muestra en la Figura 13b, un experimento en el que diferentes longitudes se extendieron más allá del reactor tubular mostró que se podría generar una malla de CNT en un tubo de 50 mm de diámetro para permitir que la malla se extraiga aguas arriba de la tercera zona.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de estructuras de nanotubos de carbono que comprende:

(a) introducir un flujo de catalizador metálico o precursor de catalizador metálico en un reactor de flujo de temperatura controlada;

5 (b) exponer el flujo de catalizador metálico o precursor de catalizador metálico a una primera zona de temperatura suficiente para generar un catalizador metálico en partículas, en el que la primera zona de temperatura incluye una región de concentración máxima de partículas, en el que la primera zona de temperatura suficiente para generar un catalizador metálico en partículas se extiende en al menos el intervalo de 600 a 1100 °C;

10 (c) liberar un flujo axial o radial de una fuente de carbono en el reactor de flujo de temperatura controlada en un punto de liberación;

(d) exponer el catalizador metálico en partículas y la fuente de carbono a una segunda zona de temperatura corriente abajo de la primera zona de temperatura, en el que la segunda zona de temperatura es suficiente para producir estructuras de nanotubos de carbono, en el que la segunda zona de temperatura suficiente para producir estructuras de nanotubos de carbono se extiende al menos en el intervalo de 900 a 1150 °C,

15 (e) exponer el catalizador metálico en partículas y la fuente de carbono a una tercera zona de temperatura corriente abajo de la segunda zona de temperatura, en el que la tercera zona de temperatura es suficiente para evaporar el catalizador metálico en partículas, en el que la tercera zona de temperatura suficiente para evaporar el catalizador metálico en partículas se extiende sobre al menos el intervalo de 1150 a 1400 °C;

20 (f) exponer el catalizador metálico en partículas y la fuente de carbono a una cuarta zona de temperatura corriente abajo de la tercera zona de temperatura, en el que la cuarta zona de temperatura es suficiente para volver a nuclear el catalizador metálico en partículas y para producir estructuras de nanotubos de carbono, en el que la cuarta temperatura la zona suficiente para volver a nuclear el catalizador metálico en partículas y para producir estructuras de nanotubos de carbono se extiende en al menos el intervalo de 600 a 1150 °C; y

25 (g) descargar las estructuras de nanotubos de carbono de una salida de descarga del reactor de flujo de temperatura controlada,

en el que, *o bien* el punto de liberación se encuentra entre el comienzo de la primera zona de temperatura y el final de la segunda zona de temperatura, *o bien* el procedimiento comprende además: (f') liberar un flujo axial o radial de una fuente de azufre en el reactor de flujo de temperatura controlada en una ubicación de liberación, en el que la ubicación de liberación está en la cuarta zona de temperatura.

30 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el punto de liberación está entre el comienzo de la primera zona de temperatura y el final de la segunda zona de temperatura, y el procedimiento comprende además: (f') liberar un flujo axial o radial de una fuente de azufre en el reactor de flujo de temperatura controlada en una ubicación de liberación, en el que la ubicación de liberación está en la cuarta zona de temperatura.

35 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el punto de liberación es coincidente con la región de concentración máxima de partículas.

4. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que la ubicación de liberación está corriente arriba de y cerca de la cuarta zona de temperatura.

40 5. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el perfil de temperatura en el reactor de flujo de temperatura controlada es parabólico.

6. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que, en la etapa (c), la fuente de carbono se libera en un contraflujo axial.

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que, en la etapa (c) la fuente de carbono se libera radialmente.

45 8. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que la fuente de carbono es metano opcionalmente en presencia de un hidrocarburo aromático o alifático, acíclico o cíclico opcionalmente sustituido y/o hidroxilado opcionalmente que está opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos.

9. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el catalizador metálico es hierro.

50 10. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el precursor de catalizador metálico es un organometálico que contiene azufre.

11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que el precursor de catalizador metálico es ferroceno y un derivado de ferrocenilo que contiene azufre.

12. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el catalizador metálico o el precursor de catalizador metálico se introduce en la etapa (a) junto con un aditivo que contiene azufre.

13. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que el precursor de catalizador metálico es ferroceno opcionalmente junto con un aditivo que contiene azufre que es tiofeno o disulfuro de carbono.
14. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que la fuente de azufre es tiofeno o disulfuro de carbono.
- 5 15. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, que comprende además: medir la distribución del tamaño de partículas del catalizador metálico en partículas en la primera zona de temperatura.
16. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, que comprende además: medir la distribución del tamaño de partículas del catalizador metálico en partículas en la cuarta zona de temperatura.

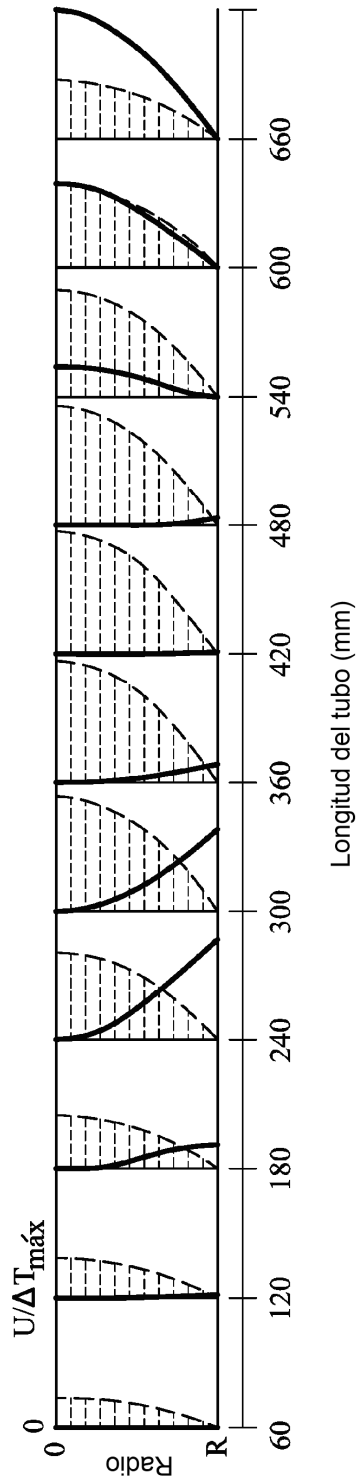


FIGURA 1

Espectros de IR: Descomposición de tiofeno/ferroceno de fase de gas

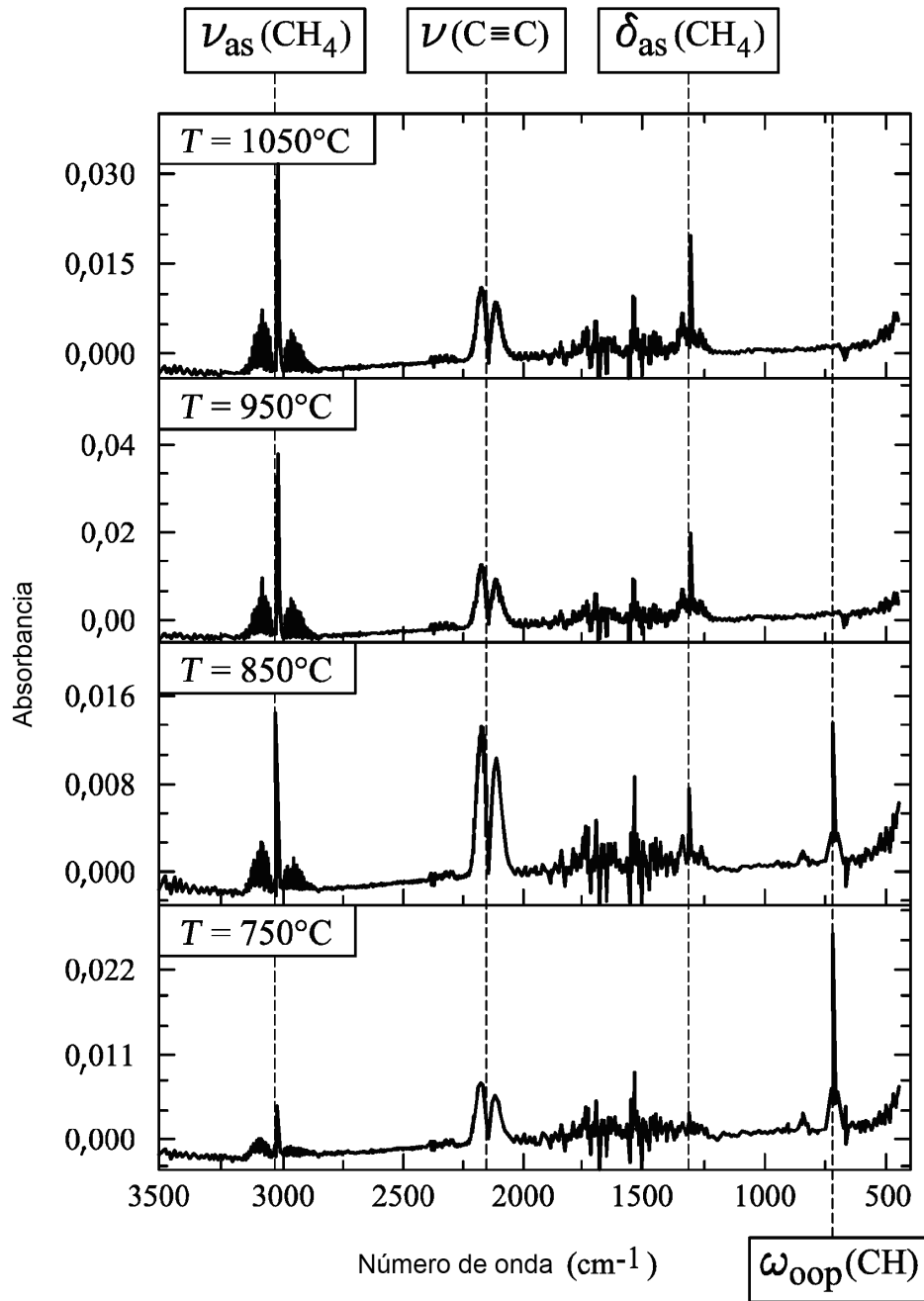


FIGURA 2a

Espectros de IR: Descomposición de tiofeno de fase de gas

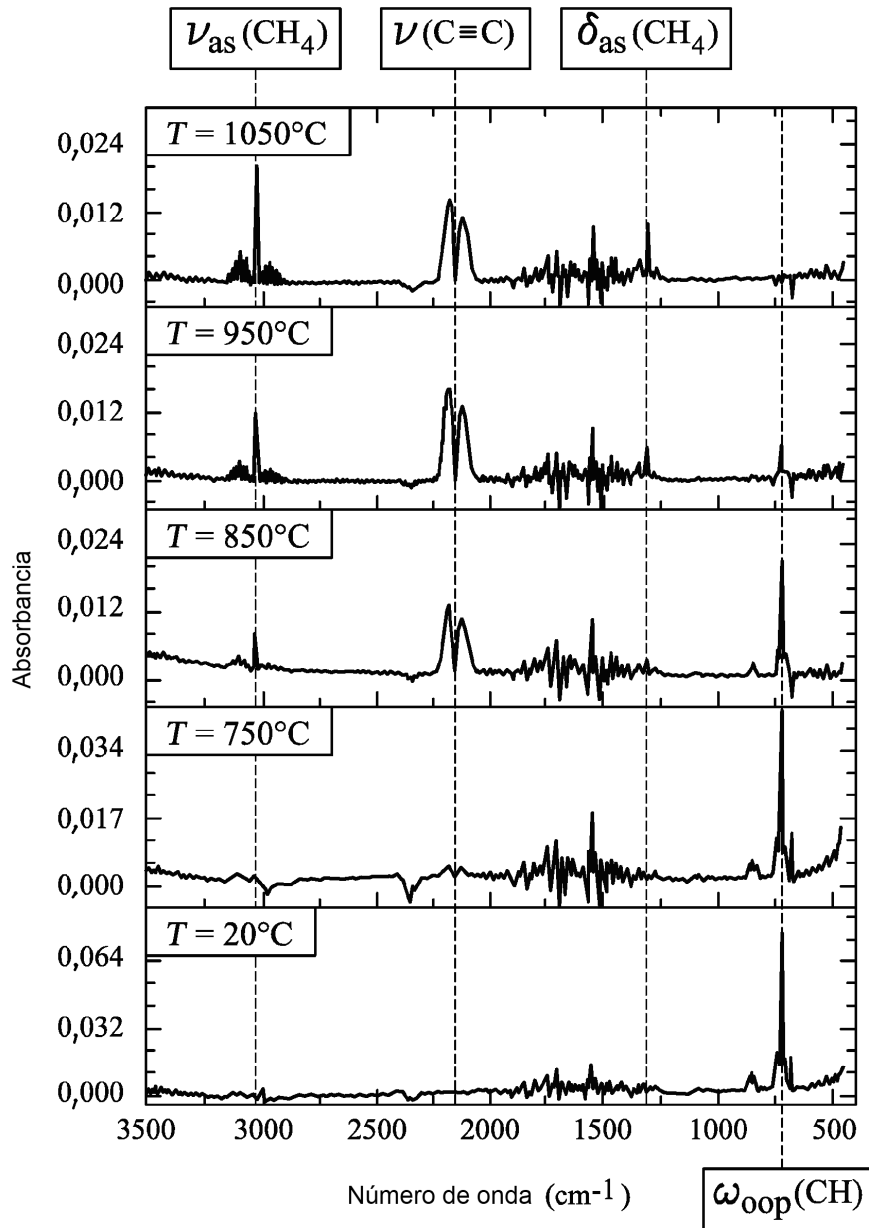


FIGURA 2b

Espectros de IR: Descomposición de ferroceno de fase de gas

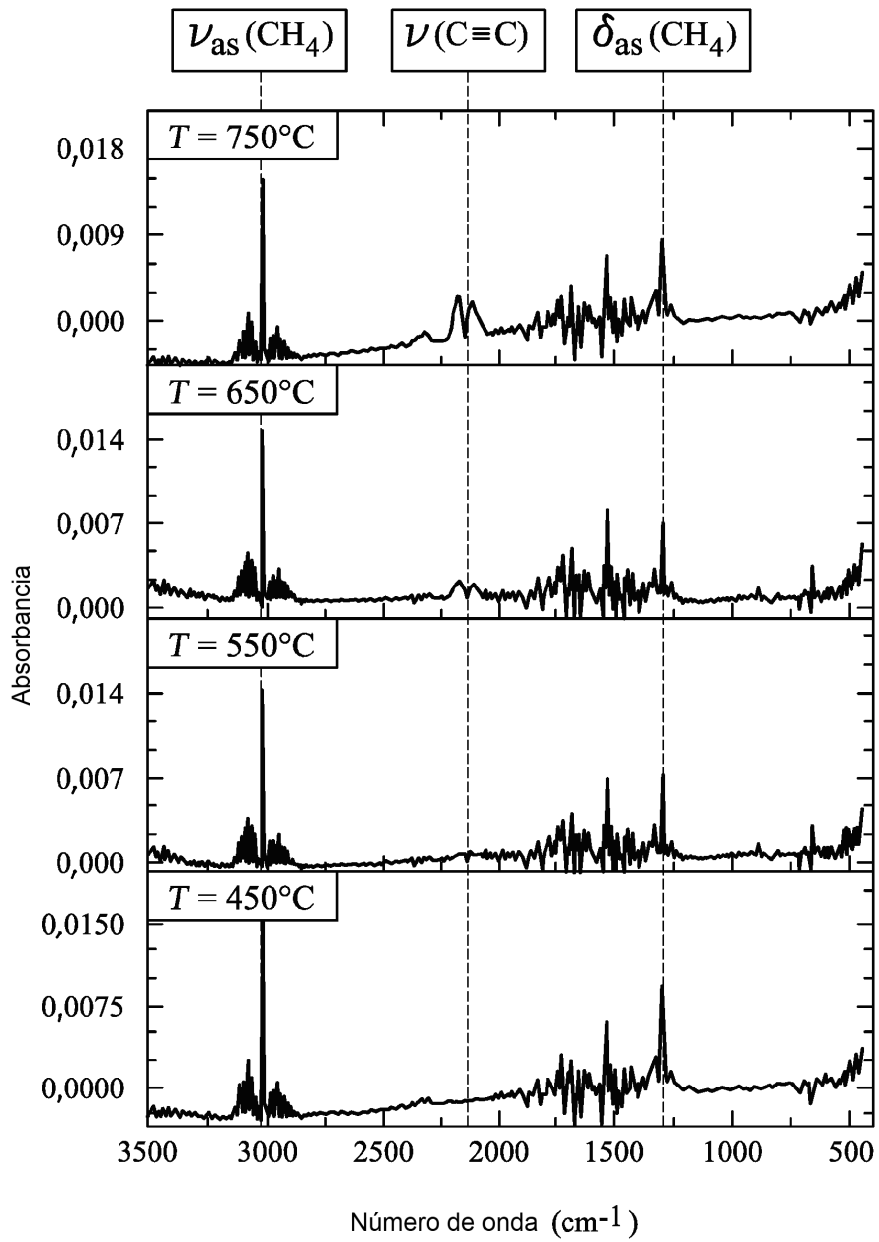


FIGURA 2c

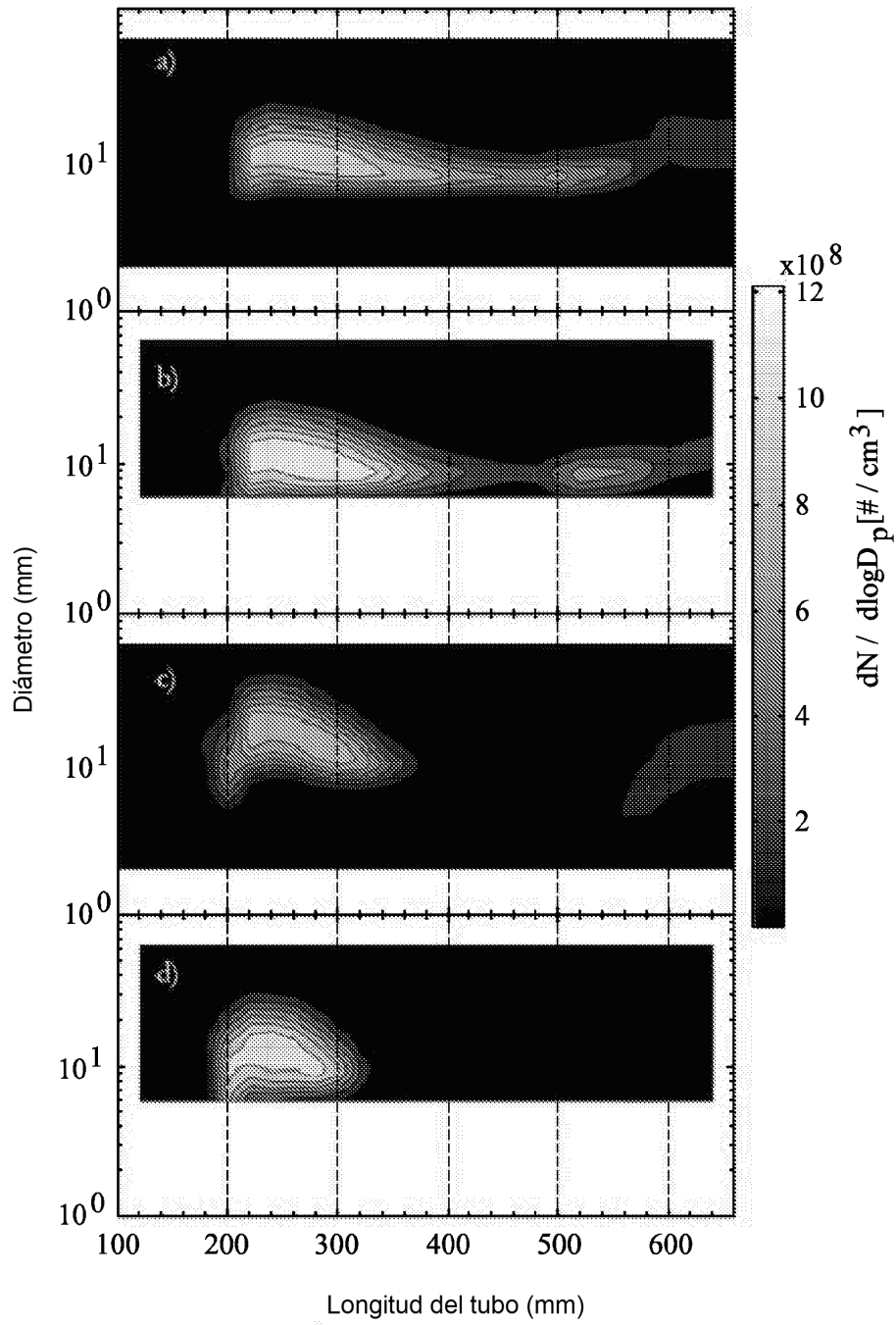


FIGURA 3

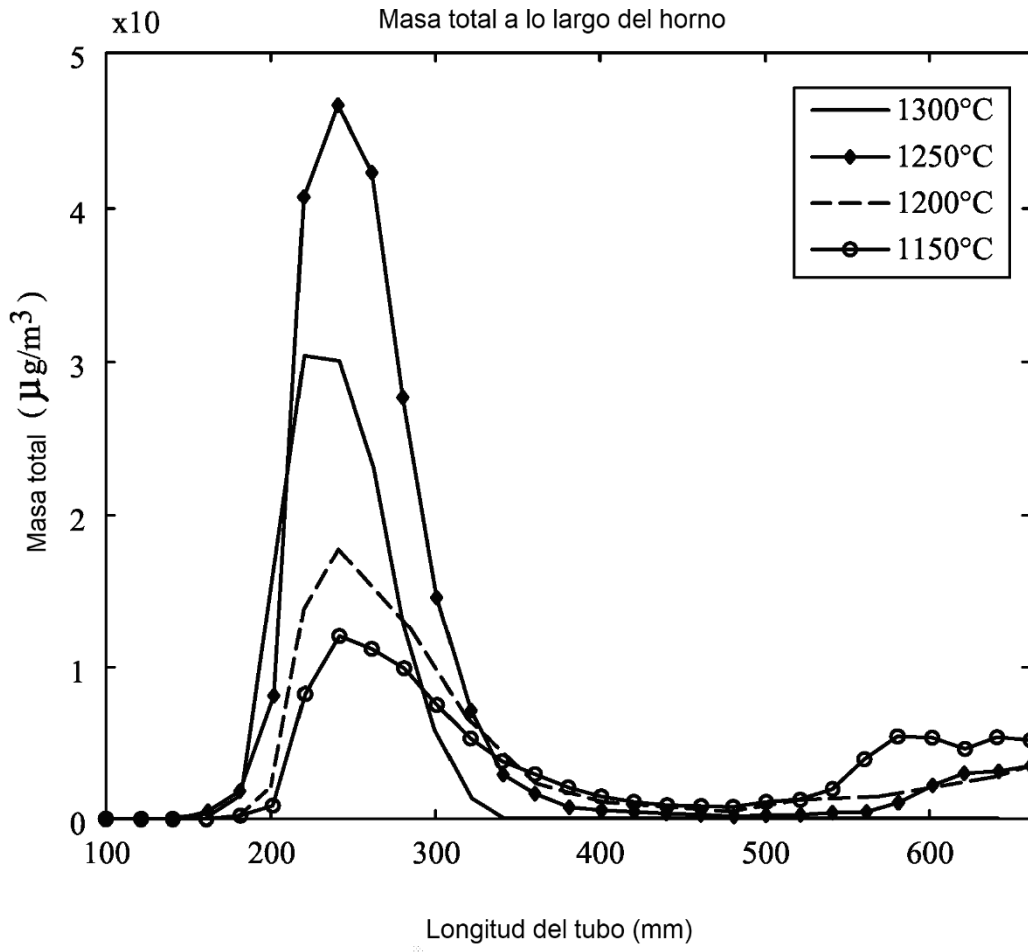


FIGURA 4

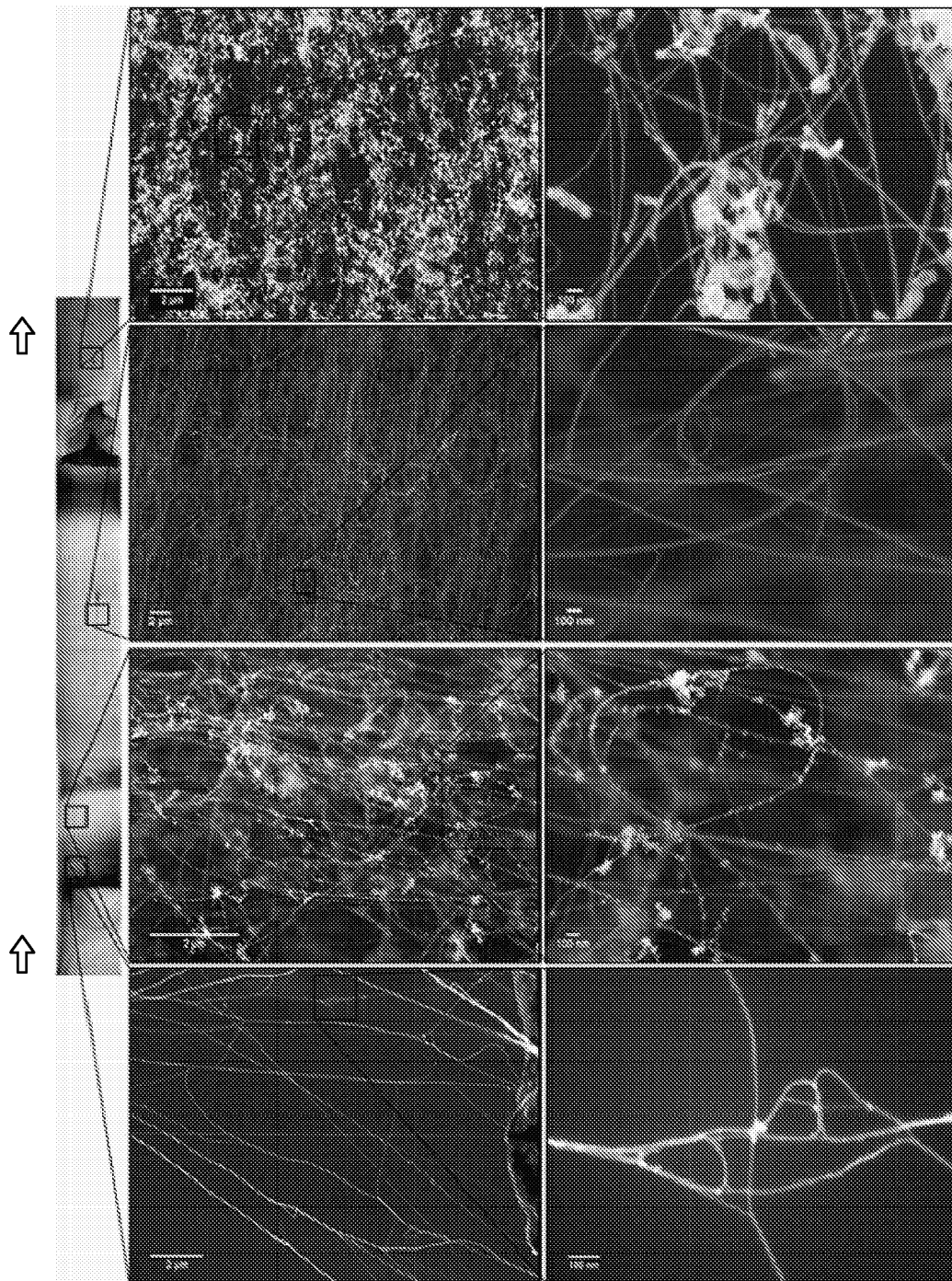


FIGURA 5

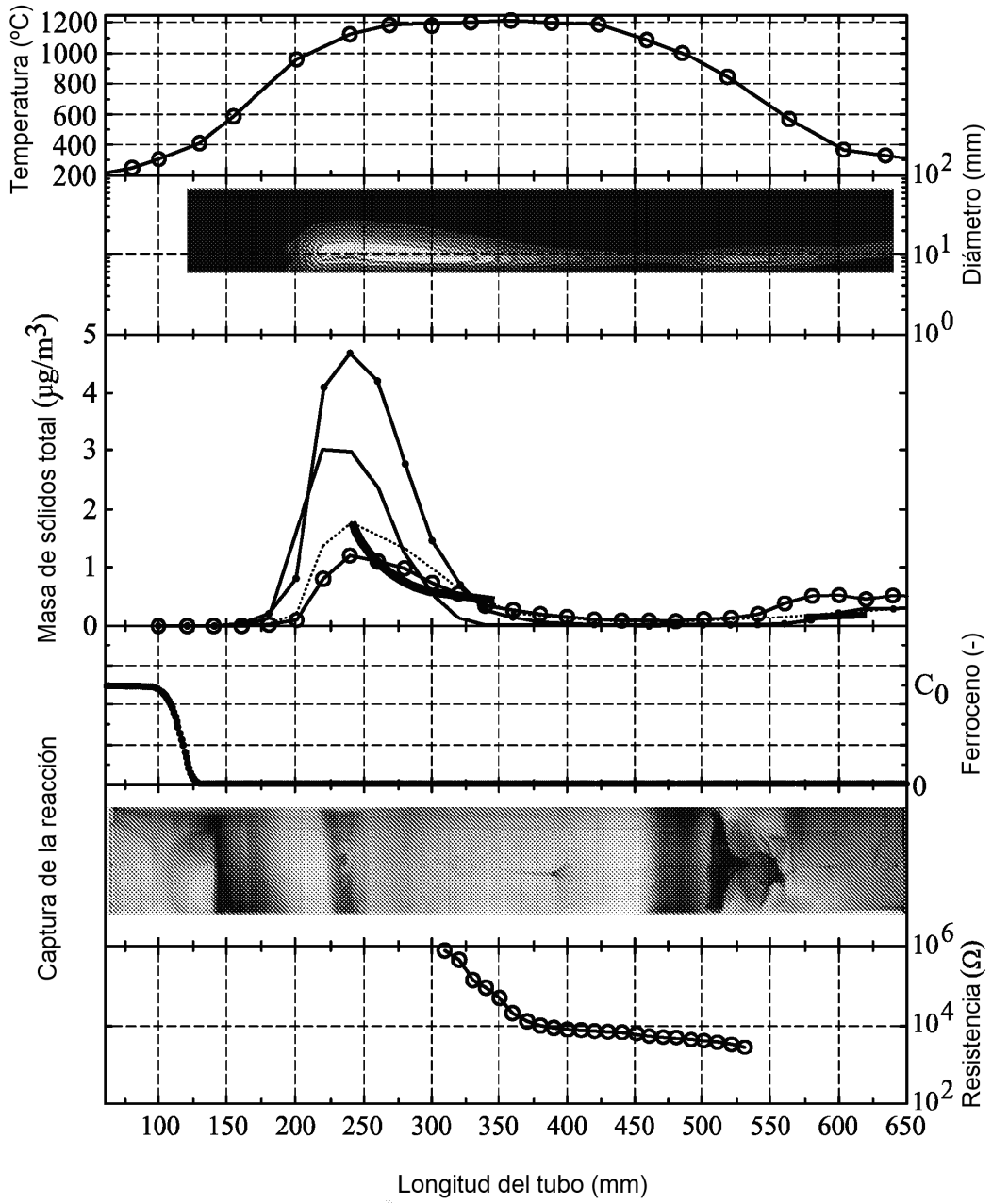


FIGURA 6

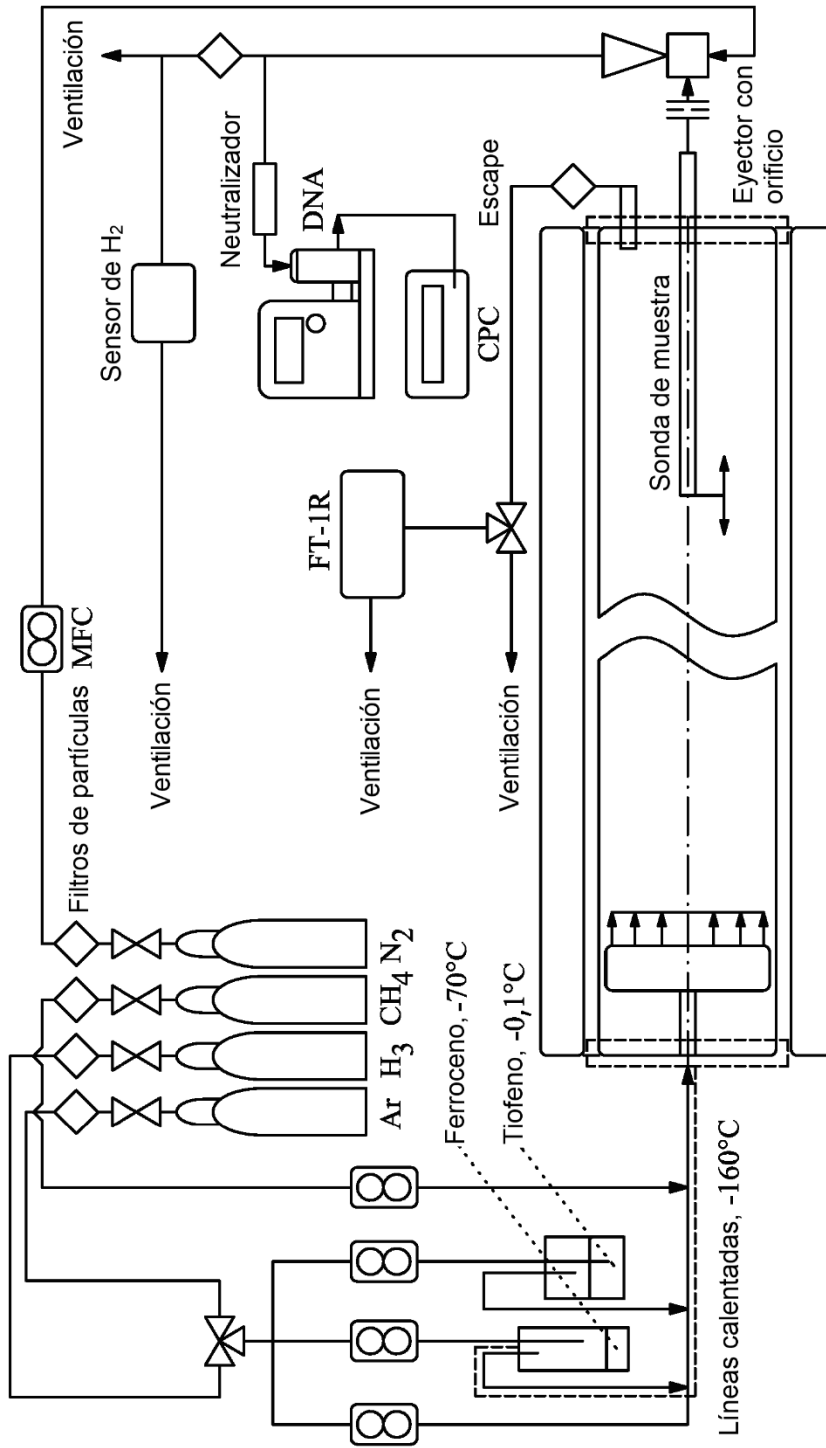


FIGURA 8

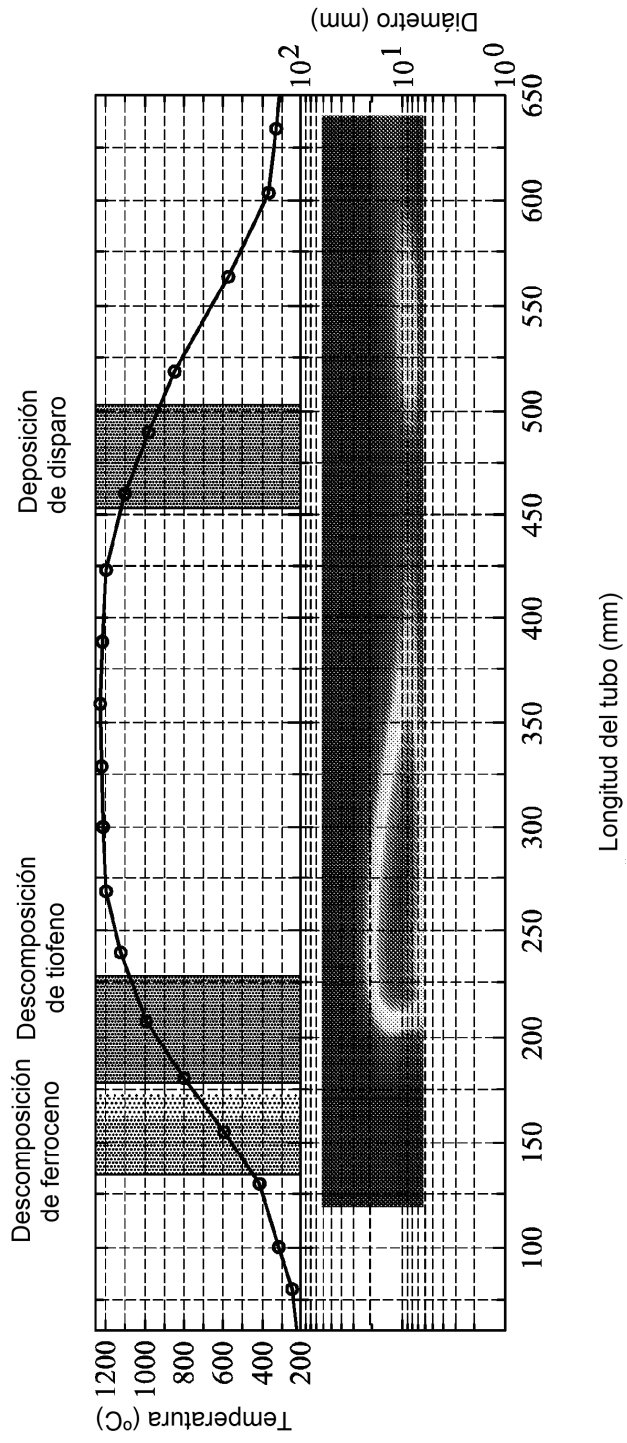


FIGURA 8

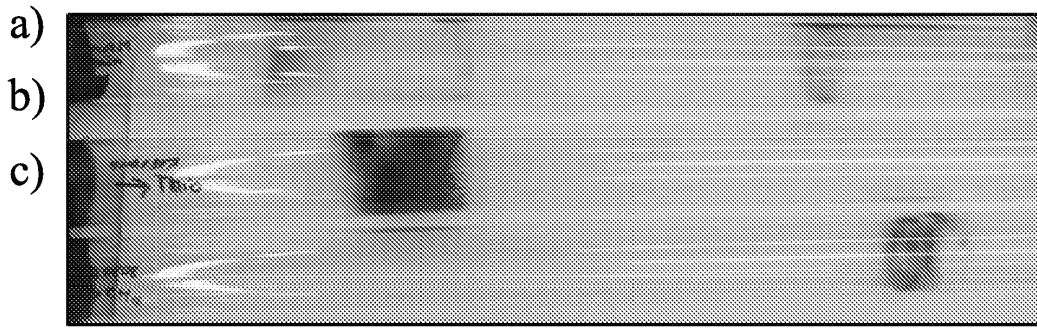


FIGURA 9

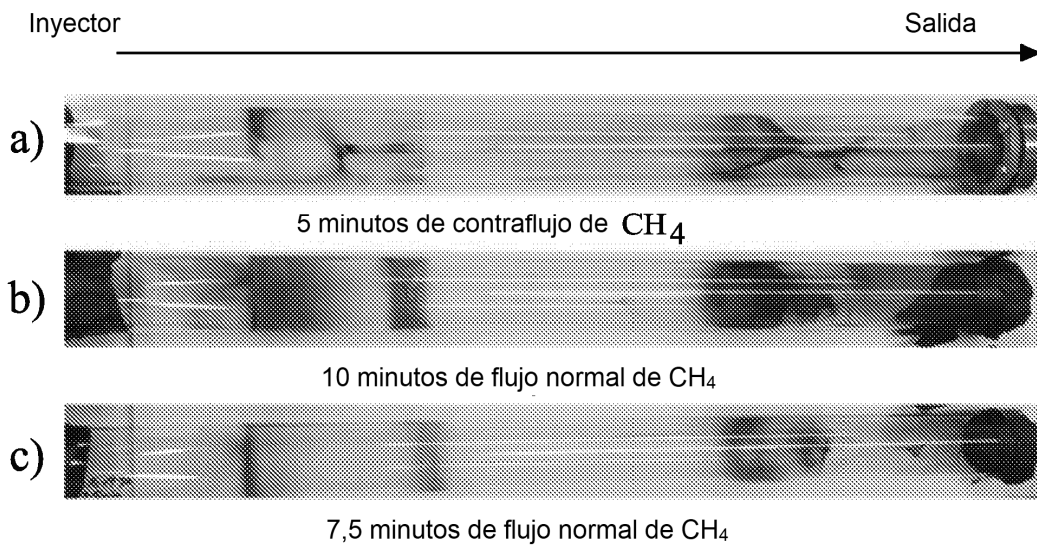


FIGURA 11

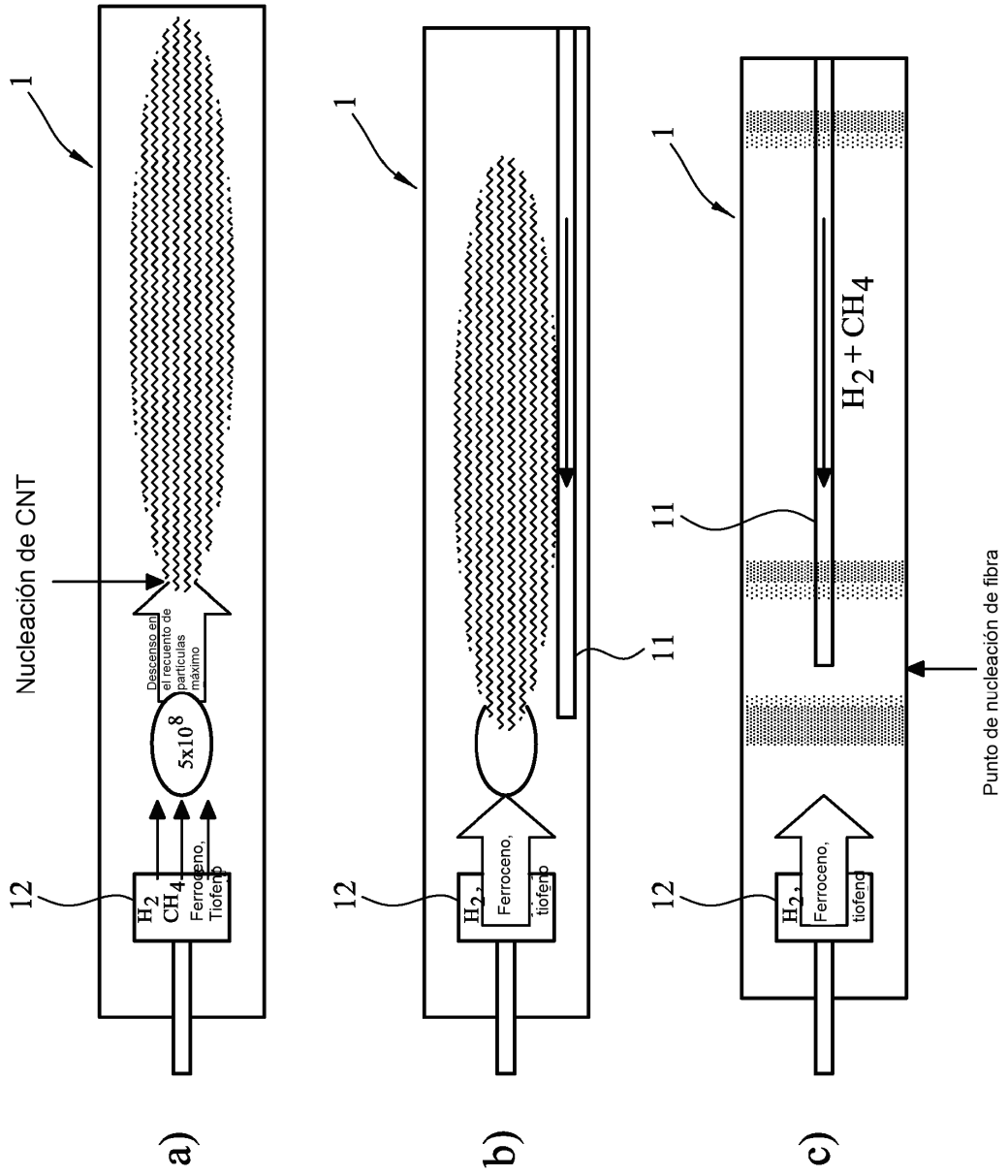


FIGURA 10

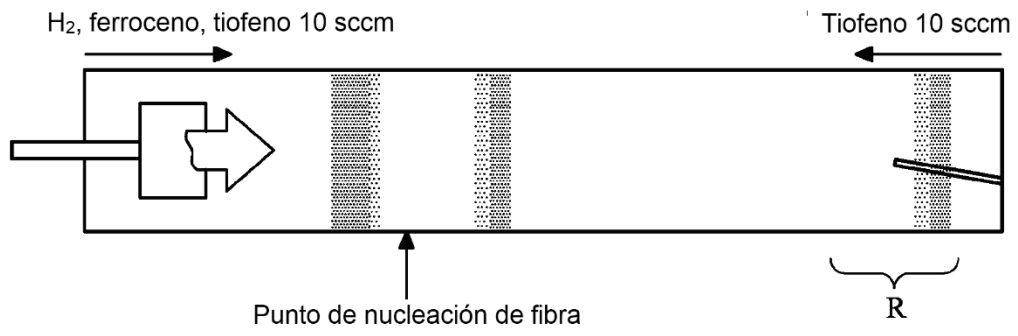
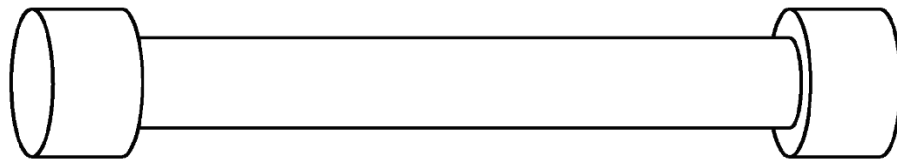


FIGURA 12



a)



b)

FIGURA 13