

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 115**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 3/08</b>	(2006.01)	<b>B82Y 40/00</b>	(2011.01)
<b>C01B 13/32</b>	(2006.01)		
<b>C01F 7/16</b>	(2006.01)		
<b>C01G 23/047</b>	(2006.01)		
<b>C01G 45/12</b>	(2006.01)		
<b>C04B 35/01</b>	(2006.01)		
<b>C04B 35/443</b>	(2006.01)		
<b>C06B 23/00</b>	(2006.01)		
<b>C06B 47/14</b>	(2006.01)		
<b>B82Y 30/00</b>	(2011.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2011 PCT/IB2011/054637**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012 WO12052923**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2011 E 11787745 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2630079**

54 Título: **Proceso continuo para la síntesis de nanomateriales a partir de la emulsificación y detonación simultáneas de una emulsión**

30 Prioridad:

**18.10.2010 PT 2010105340**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.06.2019**

73 Titular/es:

**INNOVNANO - MATERIAIS AVANÇADOS, S.A.  
(100.0%)  
iParque - Parque tecnológico de Coimbra Lote n.º  
13  
3040 - 573 AntanhoI, Coimbra, PT**

72 Inventor/es:

**PRATAS DA SILVA, SÍLVIO, MANUEL y  
CALADO DA SILVA, JOÃO, MANUEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 718 115 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

Proceso continuo para la síntesis de nanomateriales a partir de la emulsificación y detonación simultáneas de una emulsión.

### Dominio técnico de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un proceso continuo para la síntesis de nanomateriales en seco a partir de la emulsificación y detonación de una emulsión en etapas simultáneas y a una misma velocidad de producción. La aplicación del proceso de la presente invención permite obtener una amplia gama de productos de nanomateriales. La simultaneidad de las etapas de emulsificación y detonación permite reproducir el proceso que tiene un rendimiento de producción de nanomateriales superior a 100 kg/h.

### 10 Antecedentes de la invención

- 15 Los nanomateriales inferiores a 100 nm son bloques constituyentes de un área temática novedosa de aparición reciente, designada nanotecnología. De hecho, actualmente se observa un enorme interés en todo el mundo hacia lo "muy pequeño". Desde las áreas científicas hasta la propia política, la nanotecnología frecuentemente también está presente en los principales discursos de los dirigentes mundiales. Se presenta como una tecnología capaz de proporcionar una discontinuidad tecnológica tanto con implicaciones positivas relevantes para la vida de los ciudadanos como eventos históricos en el pasado, tales como el descubrimiento de las máquinas de vapor, el tren, el automóvil, los ordenadores y la biotecnología. Este entusiasmo es el resultado de partículas o estructuras, tales como películas, poros o superficies nanométricas dentro de un material determinado, que presenta un grupo de propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y mecánicas, que son diferentes de aquellas del mismo material pero con unas dimensiones superiores. En particular, se hace referencia a propiedades tales como alta plasticidad, dureza superior, menor punto de fusión, transparencia y elevada área superficial por masa unitaria con la consiguiente mejora en la actividad catalítica, baja conductividad térmica, un aumento en el efecto magnético, elevada luminiscencia semiconductor, alteraciones de color, e incluso la conformidad con las leyes de la mecánica cuántica. Algunos científicos incluso proponen una teoría sobre el probable estado de la materia.

- 25 En los últimos años, y como resultado del conocimiento de estas nuevas propiedades, se ha observado una tendencia hacia la investigación exhaustiva para el desarrollo de métodos novedosos para la producción de nanomateriales que cumplan con dos requisitos fundamentales: i) rendimiento de producción a una escala industrial (toneladas/día); ii) reproducibilidad de las propiedades del nanomaterial, condiciones esenciales para soportar la incorporación a gran escala del nanomaterial así producido, creando ya sea nuevos productos o mejorando las funcionalidades de aquellos ya existentes en múltiples aplicaciones cruzadas tales como los campos técnicos de la energía, medio ambiente, construcción de edificios, automóviles, química, óptica, electrónica y medicinas.

Los métodos conocidos para la síntesis de nanomateriales, y a los que se hace extensa referencia en la bibliografía, se encuadran dentro de estas tres categorías principales:

### I - Métodos en fase líquida

- 35 Esta categoría comprende un grupo de métodos ya establecidos o en industrialización inminente, concretamente: a) sol-gel, b) co-precipitación y c) síntesis hidrotérmica y electroquímica. Estos métodos tienen un principio común, un material de partida en solución o en forma de gel, en el que los precursores se disuelven a una escala molecular o se dispersan en la proporción estequiométrica deseada. En una etapa posterior, estos precursores se descomponen de manera controlada, formándose un precipitado, por lo general como un hidróxido, que requiere diversas etapas de tratamiento posteriores, tales como calcinación, para su conversión en un óxido con la estructura cristalina deseada, que irán seguidas de una descomposición final mediante un proceso de trituración.

- 45 La principal desventaja/limitación en estos métodos de fase líquida, son las bajas velocidades de producción (g/h), así como las altas cantidades de líquido/disolvente que posteriormente se deben retirar o eliminar para mantener las nanopartículas en baja agregación. En este proceso de eliminación, el disolvente se debe separar cuidadosa y meticulosamente de las nanopartículas, lo que implica un reciclado forzoso y sistemas de tratamiento para los efluentes líquidos, lo cual consume mucha energía y requiere equipos complejos de operación que requieren tiempos de funcionamiento muy largos.

### II - Métodos en fase sólida

- 50 En esta categoría, las nanopartículas por lo general se preparan a partir de una primera reacción lenta en el estado sólido entre diferentes precursores, tales como carbonatos, óxidos, etc. También se designa "mecanosíntesis", en el que la energía de activación de la reacción se suministra por un molino, que será seguida por un proceso de trituración intensiva hasta que se obtengan partículas menores de 200 nm. Las principales limitaciones de este

método de bajo costo, además de las dificultades observadas en la obtención de dimensiones inferiores a 0,2 micrómetros, se relacionan con la presencia de impurezas, con una distribución de tamaño de partícula no homogénea y esencialmente con un grado de homogeneidad deficiente, especialmente cuando se trata de sintetizar compuestos y estructuras ternarias o estructuras superiores, originadas por reacciones de difusión incompletas entre los reactivos, teniendo esta última limitación notables consecuencias en la reproducibilidad de los nanomateriales sintetizados.

### III - Métodos en fase gaseosa

Estos métodos comprenden los procesos tanto para la producción de nanopartículas individuales como para la aplicación directa en el recubrimiento de superficie, a saber, a) síntesis de combustión, b) pirólisis por aerosol, c) evaporación/oxidación de metales, plasma, CVD, PVD, deposición por láser, etc.

En general, existen tres etapas de producción:

- a) Conversión del precursor en vapor, con la formación de un aerosol;
- b) Condensación como nanopartículas (con liberación de calor), posterior a la reacción de oxidación del precursor;
- c) Control y conservación del estado de dispersión del nanomaterial.

Debido a que este es un procedimiento "de abajo a arriba", cuanto mayor sea el estado de sobresaturación más pequeñas serán las primeras partículas termodinámicamente estables en forma condensada (etapa b). Este estado de sobresaturación se favorece por presiones muy altas o bajas temperaturas (en el caso de la formación de niebla). Por otro lado, con el fin de evitar fenómenos no deseados de coagulación/coalescencia, que conducen a un crecimiento extremadamente rápido de las partículas (etapa c), es necesario producir aerosoles extremadamente dispersos, que se traduzcan en velocidades de producción extraordinariamente reducidas (g/h). Hasta la fecha, las otras dos alternativas, tales como el enfriamiento inmediato, después de la condensación de las nanopartículas o el uso de flujos de gas a alta velocidad y turbulencia, han demostrado ser de difícil implementación industrial.

La detonación de la emulsión es un método singular en la síntesis de nanomateriales, por lo general en fase gaseosa, que contiene algunas características muy interesantes que permiten superar algunas de las limitaciones inherentes a la síntesis en fase gaseosa:

- a) Presiones extremadamente altas, que podrían llegar hasta 10 GPa (100.000 bar), convirtiendo la primera estructura de materia condensada estable en una dimensión muy pequeña;
- b) Enfriamiento extremadamente rápido, debido a la velocidad de expansión adiabática de los gases resultantes de la reacción;
- c) Flujo de gases con expansión a alta velocidad y turbulencia.

Estas razones han suscitado el interés hacia el uso del concepto de detonación de la emulsión como método para la síntesis de nanomateriales, en general en fase gaseosa, haciéndose referencia a un conjunto de documentos recientes, los cuales sin embargo divulgan algunos puntos débiles en cuanto al uso del material de clase-1, en lo que se refiere a explosivos y/o detonadores, y que representa un alto riesgo en las operaciones de producción continua:

EP1577265, "Producción de polvo fino de óxido de aluminio", divulga un proceso industrial para la producción de alúmina micrométrica a partir de un método de detonación cíclica de aluminio granulado mezclado con un oxidante, siendo posiblemente este último una emulsión (agua/aceite). Este es un método limitado a la obtención de alúmina de dimensión micrométrica, y representa principalmente el uso de metales como precursores. Se utiliza la preparación previa de la materia de clase-1 (explosivo), y por consiguiente, un proceso discontinuo, así como la recolección en húmedo asociada con el tratamiento de efluentes extremadamente complejos.

El documento WO2009040770 "Óxidos cerámicos esféricos nanocrystalinos, proceso para la síntesis y usos de los mismos" divulga un proceso de síntesis de partículas micrométricas esféricas, con estructura nanocrystalina, a partir de la detonación de una emulsión (agua/aceite) a una temperatura de detonación superior al punto de fusión de los óxidos así formados, permitiendo que estos asuman una forma esférica. Este es un método de síntesis discontinua en fase gaseosa que requiere la preparación previa de emulsiones de clase-1 (explosivos).

El documento WO2009144665 "Materiales cerámicos de tamaño nanométrico, proceso para su síntesis y usos de los mismos", divulga un método para la síntesis de nanomateriales, tales como óxidos binarios, ternarios y superiores, nitratos y carbonatos a partir de una detonación de una emulsión (agua/aceite) a bajas temperaturas (inferiores a 2000 °C), con la disolución de los precursores metálicos solubles en fase oxidante (interna), a partir de la adición de propelentes solubles a la fase externa o la adición de metales o aleaciones metálicas, después de la formación de la emulsión. Este también es un método de síntesis discontinua en fase gaseosa que también requiere la preparación previa de emulsiones de clase-1 (explosivos).

5 Xiao Hong Wang et al. (Nano-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder synthesis by detonation of emulsion explosive. Applied Physics A: Materials Science & Processing. Vol. 90, no. 3, Marzo 2008) divulgan la síntesis de nanopartículas de una ferrita (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) a partir de la detonación de una emulsión (agua/aceite) con ignición mediante un explosivo militar (RDX), en el que los precursores (nitratos de hierro y manganeso, respectivamente), se disolvieron con previamente en la fase interna. Este es un método de síntesis discontinua en fase gaseosa, que requiere el uso de un material explosivo (clase-1), tal como RDX y detonadores.

10 Xinghua Xie et al. (Detonation synthesis of zinc oxide nanometer powders. Materials Letters, Vol. 60, números 25-26, Noviembre 2006. Pp 3149-3152) divulga un proceso para obtener nanopartículas de ZnO y Li<sub>2</sub>O a partir de la detonación de una emulsión, en la cual se disolvieron nitratos de litio y zinc en la fase interna. Esta emulsión es posteriormente sometida a ignición mediante un detonador N.º 8, colocado dentro de un explosivo militar (RDX). Este es un método de síntesis discontinua en fase gaseosa, que también recurre al uso de un material explosivo (clase-1), como RDX y detonadores, de acuerdo con los documentos anteriores.

El documento WO2010059070 divulga un proceso discontinuo para obtener polvos cerámicos recubiertos con una capa de nanopartículas a partir de la detonación de una emulsión.

15 El proceso de la presente invención es adecuado en la categoría de la detonación de la emulsión y está destinado a superar las limitaciones mencionadas anteriormente y actualmente inherentes a los métodos actuales, concretamente:

- 20 1) Uso y/o acumulación de materia de clase-1;  
2) Discontinuidad en el procedimiento, por lo general, la composición está destinada a la detonación, después de que se haya preparado y sensibilizado se coloca manualmente en una cámara de detonación, accionándose remotamente la ignición por medio de un detonador.

Para este fin, el proceso de la presente invención se ayuda de un conjunto de tecnologías, tales como:

- 25 - Sensibilización de la emulsión (transformación en materia de clase-1) sólo en la última etapa de la alimentación del reactor;  
- Ignición de la detonación sin detonadores o ninguna materia de clase-1;  
- Combinación simultánea y continua de las operaciones de emulsificación y detonación de la emulsión.

30 Como resultado, el proceso de la presente invención proporciona un rendimiento de producción de nanomateriales superior a 100 kg/h, con alta reproducibilidad en un proceso automático y con seguridad aumentada, ya que se evita el uso o acumulación de cualesquiera sustancias explosivas a lo largo del proceso total de síntesis. La recolección del nanomaterial se lleva a cabo en seco, evitando así todos los problemas asociados con la toxicidad de los efluentes líquidos.

### Descripción general de la invención

35 La presente invención se refiere a un proceso continuo para la síntesis de nanomateriales en seco. Este proceso combina un conjunto de tecnologías de tal forma que las operaciones de emulsificación, sensibilización, preformación, ignición y detonación de la emulsión se realizan simultánea y continuamente, permitiendo así velocidades de producción de nanomateriales superiores a 100 Kg/h. Al asegurarse que la etapa de sensibilización de la emulsión sólo se produce tras la alimentación en el reactor, se evita de esta forma la acumulación de cualesquiera sustancias explosivas a lo largo del proceso completo de síntesis.

En resumen, el proceso de acuerdo con la presente invención tiene como fin alcanzar los siguientes objetivos:

- 40 - Procesamiento industrial de la síntesis de nanomateriales en operación automática, continua y simultánea a velocidades de producción superiores a 100 kg/h;  
- Sin acumulación de ninguna materia de clase-1 (explosivos);  
- Sin producción de efluentes líquidos.

45 Con el fin de garantizar que el proceso de síntesis de nanomateriales cumpla con los tres objetivos mencionados, la combinación de un conjunto de tecnologías esencialmente asociadas con la preparación, emulsificación, sensibilización e ignición de las emulsiones, así como con la recolección y procesamiento de nanomateriales en seco se convierte un requisito.

La emulsión base a la que se hace referencia en la presente invención es del tipo agua en aceite (agua/aceite), que se formará en dos fases conectadas íntimamente bajo el efecto de un tensioactivo:

- 50 a) Fase interna, rica en oxígeno;

- b) Fase externa, propelente, a base de componentes orgánicos.

Los precursores del nanomaterial destinados a la síntesis pueden incluir una amplia gama de compuestos, siempre y cuando cumplan con los criterios de compatibilidad química y física con la emulsión. Además, se pueden alimentar ya sea en la fase interna o la fase externa de la emulsión o después de la etapa de emulsificación.

5 En términos generales, el método propuesto en la presente memoria comprende un conjunto de etapas:

- a) Preparación de las fases interna y externa de las emulsiones, en cantidades deseadas para la producción deseada;  
 b) Emulsificación de ambas fases, bajo el efecto de la energía mecánica;  
 c) Sensibilización de la emulsión;  
 10 d) Preformación en la geometría deseada para la composición;  
 e) Alimentación en el reactor;  
 f) Ignición de la emulsión;  
 g) Detonación de la emulsión;  
 h) Recolección del nanomaterial.

15 En el que la sensibilización, preformación, alimentación en el reactor, ignición y detonación de la emulsión (c; d; e; f; g) se llevan a cabo simultáneamente.

Los aspectos clave para llevar a cabo la presente invención son los siguientes:

- Las cantidades deseadas de las fases interna y externa se preparan previamente e irán seguidas por la emulsificación de ambas fases que se produce continuamente;
- 20 - Las etapas de emulsificación, preformación y sensibilización se realizan continuamente;
- Las etapas de alimentación en el reactor, ignición y detonación transcurren simultáneamente con las etapas anteriores y en un lugar general idéntico, para evitar cualquier acumulación de material;
- La sensibilización de la emulsión se lleva a cabo únicamente con la preformación y posterior alimentación de la composición en el reactor. La sensibilización de la emulsión por lo general se lleva a cabo ajustando su densidad final, añadiendo un grupo de sustancias que alimentan y dispersan un gran número de microesferas en la misma.
- 25 Esta alimentación puede producirse mediante inyección directa y homogeneización de un gas mediante reacción química, o añadiendo partículas sólidas que retienen el gas en su interior.

30 Estas microesferas, cuando se comprimen adiabáticamente bajo energía mecánica o pulsos externos, forman un grupo de "puntos calientes" que alcanzan aproximadamente 400-600 °C dentro de los mismos. Esta etapa se lleva a cabo en un corto tiempo significativo, entre  $10^{-3}$  y  $10^{-5}$  s, desencadenando y soportando el progreso de la detonación a lo largo de la emulsión.

35 Uno de los aspectos más relevantes del proceso de la presente invención es que la emulsión cambia de una materia oxidante de clasificación 5.1 a una materia explosiva de clase-1, y a la cual se le proporciona la capacidad de detonar bajo un efecto de choque, lo cual ocurre continuamente y principalmente mientras sucede la pre-formación y la posterior alimentación en el reactor. Por lo tanto, la acumulación de materia clase-1 se evita a lo largo del proceso de síntesis, dando como resultado un método extremadamente seguro.

En la presente invención, la sensibilización se lleva a cabo preferiblemente al inyectar y homogeneizar un gas inerte, tal como aire o dióxido de carbono, en el interior de la emulsión por medios mecánicos.

- 40 - La ignición de la emulsión en el interior del reactor, de acuerdo con la presente invención no debe incluir ninguna sustancia clase-1, tal como detonadores.

45 Siendo así, la ignición de la detonación en el proceso de la presente invención se puede desencadenar por láser o descarga capacitiva con una batería condensadora. Dependiendo de la sensibilidad de la composición de la emulsión, la ignición podría realizarse directamente o mediante otra emulsión no contaminante y más sensible, lo cual podría proporcionar la energía de choque necesaria para detonar la emulsión de la presente invención. En una realización preferida de la presente invención, la ignición de la detonación en la emulsión de síntesis se lleva a cabo por medio de una emulsión de ignición.

- 50 - La recolección del material en seco se beneficia de la intermitencia entre detonaciones, en el que se realiza la suspensión del nanomaterial en el gas para hacer circular en un ciclo cerrado entre la cámara de expansión y el separador centrífugo, preferiblemente un separador centrífugo de alta eficiencia, concretamente, con una eficiencia superior al 95 %. Esta realización permite más de diez pases a través del separador centrífugo (antes de un nuevo ciclo de detonación) y por lo tanto alcanza una recuperación final superior al 99,5 %. La velocidad de recuperación por pase es de aproximadamente 65 %.

## 1. Preparación de las fases interna y externa de la emulsión

Ambas fases se deben preparar previamente en cantidades necesarias antes del proceso de producción continuo.

### 1.1 Fase interna

5 La fase interna de la emulsión se prepara a partir del nitrato de amonio disuelto en agua desmineralizada, debiéndose haber seleccionado oxidantes solubles, propelentes solubles o precursores insolubles, los cuales también se incorporan en esta fase. La mezcla se calienta hasta 85-105 °C, para permitir la disolución completa de los precursores solubles. La disolución de nitrato, cloruro, sulfato y acetato por lo general deriva en valores de pH significativamente bajos, en el rango entre 0-4, lo que significa que son necesarios recipientes que consistan en un material resistente, tal como aleaciones de metal y acero inoxidable.

### 10 1.2 Fase externa

La fase externa es la única responsable de la determinación de las características generales físicas y químicas de la emulsión, así como de su consistencia y de las características reológicas finales, por lo tanto serán igualmente importantes su selección y preparación adecuadas:

15 a) La emulsión se debe detonar preferiblemente en el interior del reactor, sin un alojamiento, para evitar que la pirólisis de la misma tenga como resultado la presencia de sustancias contaminantes en el nanomaterial final. Si se utiliza un alojamiento, este debe estar compuesto de un material orgánico tal como polietileno (PE) o polipropileno (PP), libre de cualesquiera aditivos inorgánicos que puedan contaminar el producto final. Para este fin, la reología final de la emulsión debe presentar una consistencia significativamente alta, con una viscosidad superior a 200 Pa.s asegurando el soporte de la composición y el auto-confinamiento necesario para garantizar una detonación estable;

20 b) Por otro lado, la composición emulsionada debe tener una viscosidad/consistencia relativamente baja durante las primeras etapas del proceso para garantizar su procesamiento simple -emulsificación, bombeo, inyección de aire, etc.;

c) Adicionalmente, se debe formar en diferentes geometrías, tales como cilíndricas, planas o esféricas.

25 Para cumplir con estos requisitos contrarios, la fase externa de la emulsión se basa en derivados de hidrocarburo, por ejemplo, ceras tales como, ceras parafínicas o microcristalinas o mezclas de ceras con polímeros, las cuales, tras calentamiento y licuefacción, tienen índices de viscosidad extremadamente bajos de entre 0,004 y 0,020 Pa.s a 40 °C, asegurando con esto una formación simple de la emulsión y el procesamiento de la misma, y la cual tras un enfriamiento repentino cambia al estado sólido, proporcionando así alta consistencia a la emulsión, lo cual es un requisito importante para la etapa de alimentación y detonación en el interior del reactor, en el caso de que se hayan seleccionado para la fase externa propelentes miscibles, los cuales se deben incorporar en esta etapa.

## 30 2. Emulsificación

A partir de la emulsión obtenida se prepara una emulsión con matriz de agua en aceite (agua/aceite) en las dos fases bajo un efecto de energía mecánica en un equipo de mezcladora estática, una mezcladora de chorro, molino coloidal, mezcladora para reciclar, etc.; la fase interna es acuosa y rica en oxígeno, mientras que la fase externa es un propelente que consiste en una mezcla de ceras parafínicas con aceites minerales, a la cual se agregó previamente un tensioactivo, que permite una disminución en la tensión superficial entre ambas fases.

## 3. Preformación

40 En la etapa de preformación, la emulsión se bombea en un molde mediante una bomba de membrana, teniendo el molde una forma esférica, cilíndrica o plana y las dimensiones deseadas para la composición que será detonada.

## 4. Sensibilización de la emulsión

Cuando se introduce en el molde, se inyecta en la emulsión un cierto volumen de aire, de acuerdo con la densidad final deseada, que por lo general es inferior a 1,25 g/cm<sup>3</sup>. La posterior homogeneización del aire en el interior de la estructura de la emulsión se asegura al hacer pasar la mezcla de aire/emulsión a través de una mezcladora estática.

## 45 5. Enfriamiento

La emulsión en el interior del molde se enfría bajo el efecto de flujo de agua fría en el interior de un manguito externo

alrededor del molde, hasta que se alcance una temperatura inferior al punto de fusión de la cera que forma su fase externa, proporcionando con esto la reología y la rigurosidad necesarias para obtener las características deseadas. En el interior del molde, también se disponen la placa de ignición o fibra óptica dependiendo del método de ignición seleccionado: láser o descarga capacitiva.

## 5 6. Alimentación del reactor

La emulsión que tiene la forma y reología adecuadas para el fin deseado, junto con el sistema de ignición, se alimenta al interior del reactor.

## 7. Ignición/Detonación

La detonación se activa y la onda de choque resultante convierte los precursores en el nanomaterial deseado.

## 10 8. Recolección del nanomaterial

Los gases resultantes de la detonación se expanden en una cámara de carga (superior a 20 m<sup>3</sup>), donde las nanopartículas suspendidas circulan en ciclo cerrado entre la cámara de expansión y el separador centrífugo de alta eficiencia, en pausas entre las detonaciones. Esta realización permite más de diez pases a través del separador centrífugo (antes de un nuevo ciclo de detonación), alcanzando por lo tanto una recuperación final superior al 99,5 %.

15 La velocidad de recuperación por pase es de aproximadamente 65 %.

## 9. Operación

La presente invención se puede llevar a cabo con diversas configuraciones de conexión entre las etapas del proceso, en el que independientemente de la configuración seleccionada, la sensibilización y detonación son etapas obligatorias para evitar la acumulación de cualquier material de clase-1 (explosivos). Siendo así,

20 independientemente de la configuración seleccionada, la emulsión sensibilizada se detona rápidamente antes de un nuevo ciclo de sensibilización (inyección de aire en la emulsión), siendo posibles las siguientes operaciones de configuración:

25 a) **Emulsificación en operación continua:** la etapa de emulsificación transcurre en una etapa idéntica al del ciclo final de sensibilización/detonación. A partir de la preparación previa de las fases interna (oxidante) y externa (propelente) de la emulsión (figura 1) . Aunque implica alta complejidad en los términos del control de proceso, todas las operaciones transcurren en la misma etapa y en un estado estacionario, sin ninguna acumulación de materia intermedia;

30 b) **Emulsificación en operación discontinua:** en esta configuración, la etapa de emulsificación se lleva a cabo por lotes, produciéndose en cada lote una cantidad prevista de la matriz de emulsión (figura 2), no estando aún sensibilizada la emulsión (clase 5.1). Después de esto, se llevan a cabo las etapas de preformación y sensibilización, y las etapas restantes se llevan a cabo cíclicamente, hasta que se utiliza la cantidad de la emulsión de matriz. Con la preparación de una nueva emulsión de matriz "por lotes", el proceso se reinicia. Esta configuración implica la producción intermedia y acumulación de una matriz de emulsión de clase-5.1, aunque por otro lado, es menos exigente en términos de la complejidad del sistema control, proporcionando así una

35 reproducibilidad más sólida del proceso de síntesis.

La recolección del nanomaterial es similar en ambas configuraciones, es decir, pasando consecutivamente la suspensión de nanopartículas a través de un separador centrífugo de alta eficiencia entre las detonaciones.

## 10. Nanomaterial

40 El proceso de la presente invención, permite obtener un nanomaterial con estructuras única (un elemento), binaria (dos elementos), ternaria (tres elementos) o superior, así como composites (combinaciones de dos o más diferentes nanomateriales), con áreas superficiales superiores a 10 m<sup>2</sup>/g y que consisten en partículas primarias entre 5-80 nm. Estas propiedades se obtienen a partir de la onda de choque a lo largo de la emulsión, cuyo efecto acciona los siguientes mecanismos, casi simultáneamente:

45 a) Descomposición y fragmentación de los precursores;  
 b) Reacción entre las diversas especies químicas, para formar la composición final deseada;  
 c) Expansión y enfriamiento rápido a aproximadamente 99726,85 °C/s de la composición final, reduciendo al mínimo con esto los fenómenos de coalescencia/coagulación.

## Descripción detallada de la invención

### 1. Preparación de las emulsiones

#### 1.1 Preparación de la fase interna de la emulsión

1.1.1 Dependiendo del criterio de compatibilidad entre los precursores y el agua, el nitrato de amonio se:

- 5 a) Disuelve, en caso de los precursores compatibles con agua, ya sea solubles o insolubles, tales como carbonatos, óxidos e hidróxidos, en agua desmineralizada, a una concentración de aproximadamente 80-90 % y se calientan hasta que se alcanza una temperatura entre 95-105 °C superior a la temperatura de cristalización de la mezcla, para formar una solución totalmente transparente libre de cristales visibles;
- 10 b) Licua, en el caso de precursores incompatibles con agua, después de mezclar con un compuesto que reduce su punto de fusión, siendo seguido de calentamiento lento y gradual con vapor que circula en un manguito de calentamiento, hasta que se alcanza una temperatura de 110 °C y el estado líquido.

1.1.2 Continuamente, se agregan los precursores seleccionados al nitrato de amonio en solución acuosa o licuado, en las proporciones estequiométricas de acuerdo con la estructura cristalina deseada para el nanomaterial que se va a sintetizar, conservándose las mezclas en agitación para garantizar su homogeneidad.

#### 15 1.2. Preparación de la fase externa de la emulsión

La fase externa o propelente se prepara fundiendo previamente una cera parafínica que tenga un punto de fusión entre 40-70 °C, y un mezclado posterior con aceite mineral y un agente emulsionante, con una proporción de hidrófilo/lipófilo (HLB) adecuada para la formación de la emulsión aceite en agua (agua/aceite). La fase externa en general representa aproximadamente 2-30 % de la composición de la emulsión.

#### 20 2. Emulsificación

La emulsificación de ambas fases, en una matriz emulsionada, perteneciente a la clase oxidante 5.1, puede tener lugar de forma continua o discontinua, utilizando cualquiera de las tecnologías de emulsificación conocidas. Posteriormente, la matriz se refina a aproximadamente 4,1-10,3 bar, para obtener una emulsión, con un tamaño de micela de 0,5 a 10 micrómetros que proporciona la estabilidad requerida.

#### 25 3. Preformación

Después de esto, la emulsión se bombea en un molde mediante una bomba de membrana, teniendo el molde una forma esférica, cilíndrica o plana, y las dimensiones deseadas para que la composición se detone.

#### 4. Sensibilización de la emulsión

- 30 Cuando se introduce en el molde, se inyecta en la emulsión un cierto volumen de aire, de acuerdo con la densidad final deseada, que por lo general es inferior a 1,25 g/cm<sup>3</sup>. La posterior homogeneización del aire en el interior de la estructura de la emulsión se asegura al hacer pasar la mezcla de aire/emulsión a través de una mezcladora estática.

#### 5. Enfriamiento

- 35 La emulsión en el interior del molde se enfría bajo el efecto de agua fría que fluye al interior de un manguito externo alrededor del molde, hasta que se alcanza una temperatura inferior al punto de fusión de la cera formando su fase externa, proporcionando así la reología y rigurosidad necesarias para obtener las características deseadas. En el interior del molde, también se disponen la placa de ignición o fibra óptica, dependiendo del método de ignición seleccionado: láser o descarga capacitiva.

#### 6. Alimentación del reactor

- 40 La emulsión que tiene la forma y reología adecuadas para el fin deseado, junto con el sistema de ignición, se alimenta posteriormente al interior del reactor.

#### 7. Ignición/Detonación

La detonación se activa y la onda de choque resultante convierte los precursores en el nanomaterial deseado.

## 8. Recolección del nanomaterial

Los gases resultantes de la detonación se expanden en una cámara de carga (superior a 20 m<sup>3</sup>), donde las nanopartículas suspendidas se extraen y se recolectan dentro de un separador centrífugo de alta eficiencia, posteriormente a la circulación consecutiva entre las detonaciones.

## 5 9. Caracterización del nanomaterial

El nanomaterial obtenido mediante el presente método se caracteriza por:

a) Múltiples estructuras cristalinas:

Binaria, tales como: cúbica, hexagonal, fluorita rutilo, etc.;  
Ternaria, tales como: espinela, perovskita, calcita olivino, etc.;

10 Superior, tales como: granate, pseudobrookita, etc.

b) Partículas primarias entre 5 y 70 nm.

c) Áreas superficiales entre 10 y 500 m/g.

## Ejemplos

15 Para una comprensión más clara de la presente invención, se incluyen ejemplos que representan las realizaciones preferidas de la invención, aunque los mismos no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

### Ejemplo 1. Síntesis de espinela de aluminato de magnesio nanométrica (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

#### 1. Preparación de la fase interna de la emulsión

20 Se disuelve nitrato de amonio sólido (99,9 % de pureza) en agua desmineralizada a una concentración de 85 %, en un depósito de acero inoxidable calentado con vapor, agitándose la mezcla a una temperatura de aproximadamente 98 °C. El valor de pH de la solución se ajusta con carbonato de amonio hasta un valor entre 5 y 6. Se agregaron los precursores nitrato de aluminio soluble 38 % y nitrato de magnesio 13 %, manteniéndose el calentamiento con vapor hasta que la solución se restablece a 98 °C. Así, se completará la preparación de la fase interna.

#### 2. Preparación de la fase externa de la emulsión

25 La preparación de la fase externa de la emulsión se basa en una cera parafínica que representa el 70 % en peso de la fase externa, y que tiene un punto de fusión a 56 °C. En primer lugar se somete a calentamiento a una temperatura de hasta 65 °C, añadiéndose un agente emulsionante a base de PIBSA (anhídrido poliisobutilén succínico), que representa aproximadamente el 30 % en peso de la fase externa total. La mezcla permanece bajo calentamiento en otro depósito de acero inoxidable a 75 °C, lo que permite que permanezca en el estado líquido, sin  
30 la degradación de la molécula emulsionante.

#### 3. Producción - Emulsificación/Detonación

35 Las dos fases descritas anteriormente se alimentan continuamente con unos caudales de 9,4 kg/min (fase interna) y 0,6 kg/min (fase externa), mezclándose y emulsionándose continuamente en un mezclador, como un mezclador de cuchilla a una velocidad de 10 kg/min. La matriz de emulsión así obtenida se bombea simultáneamente, con un caudal idéntico al de la emulsificación (10 kg/min), por medio de una bomba de membrana a aproximadamente una presión de 4 bar, en un molde de acero inoxidable cilíndrico que tiene un diámetro de 45 mm y 400 mm de largo. Al final de la tubería de alimentación al molde, se inyecta aire a 4,2 bar, con un caudal de 2,4 g/min, lo cual ajustará la densidad final de la emulsión en 1,10 g/cm<sup>3</sup>. La homogeneización del aire presente en la emulsión se asegura al hacer pasar la mezcla de emulsión/aire a través de una mezcladora estática.

40 El molde está provisto de un manguito externo en el que se hace circular agua fría a una temperatura de 2 °C, y a una velocidad de 4 m/s, asegurando así la transferencia de calor y el posterior enfriamiento hasta aproximadamente 30 °C y una solidificación de la fase continua de la emulsión, alcanzándose la consistencia deseada durante la alimentación en el molde.

45 A continuación, un alimentador robótico/mecánico coloca un puente de metal sobre la base de la composición y alimenta el conjunto en el reactor a una frecuencia de 20 ciclos/min. Cada ciclo se completa con el cierre del reactor y una descarga capacitiva de aproximadamente 10 KV, que acciona la reacción de detonación.

Después de expandir los gases dentro de las cisternas de 20 m<sup>3</sup>, se abre la válvula de entrada hacia el separador centrífugo y se recolecta la espinela de aluminato de magnesio nanométrica, reiniciándose rápidamente un nuevo ciclo de alimentación en el reactor.

5 La Tabla I, muestra un resumen de los parámetros del procedimiento y las propiedades de la espinela de aluminato de magnesio nanométrica.

### **Ejemplo 2 - Síntesis de la espinela de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanométrica con precursores aplicados en la fase interna de la emulsión**

#### **1. Preparación de la fase interna de la emulsión**

10 Se disuelve nitrato de amonio sólido (99,9 % de pureza) en agua desmineralizada a una concentración de 85 %, en un depósito de acero inoxidable calentado con vapor, agitándose la mezcla a una temperatura de aproximadamente 98 °C. El valor de pH de la solución se ajusta con carbonato de amonio hasta un valor entre 5 y 6. Se agregaron los precursores carbonato de magnesio 17,3 % y carbonato de litio 2,77 %, manteniéndose el calentamiento con vapor hasta que la solución se restablece a 98 °C. Así, se completará la preparación de la fase interna.

La fase externa de la emulsión se prepara como en el Ejemplo 1.

15 Las dos fases se alimentan continuamente con unos caudales de 9,4 kg/min (fase interna) y 0,6 kg/min (fase externa), mezclándose y emulsionándose continuamente en un mezclador, como un mezclador de cuchilla a una velocidad de 10 kg/min. La matriz de emulsión así obtenida se bombea simultáneamente, con un caudal idéntico al de la emulsificación (10 kg/min), por medio de una bomba de membrana a aproximadamente una presión de 4 bar, en un molde de acero inoxidable cilíndrico que tiene un diámetro de 45 mm y 400 mm de largo. Al final de la tubería de alimentación al molde, se inyecta aire a 4,2 bar, con un caudal de 2,4 g/min, lo cual ajustará la densidad final de la emulsión en 1,15 g/cm<sup>3</sup>. La homogeneización del aire presente en la emulsión se asegura al hacer pasar la mezcla de emulsión/aire a través de una mezcladora estática.

25 El molde está provisto de un manguito externo en el que se hace circular agua fría a una temperatura de 2 °C, y a una velocidad de 4 m/s, asegurando así la transferencia de calor y el posterior enfriamiento y una solidificación de la fase continua de la emulsión a aproximadamente 30 °C, alcanzándose la consistencia deseada durante la alimentación en el molde. A continuación, un alimentador robótico/mecánico coloca un puente de metal sobre la base de la composición y alimenta el conjunto en el reactor a una frecuencia de 20 ciclos/min. Cada ciclo se completa con el cierre del reactor y una descarga capacitiva de aproximadamente 10 KV, que acciona la reacción de detonación. Después de expandir los gases dentro de las cisternas de 20 m<sup>3</sup>, se abre la válvula de entrada hacia el separador centrífugo y se recolecta la espinela de litio nanométrica, reiniciándose rápidamente un nuevo ciclo de alimentación en el reactor.

30 La Tabla I, muestra un resumen de los parámetros del procedimiento y las propiedades de la espinela de litio/manganeso nanométrica.

### **Ejemplo 3 - Síntesis de TiO<sub>2</sub> a partir de la detonación de una matriz exenta de agua**

#### **35 1. Preparación de la fase interna de la emulsión**

Una mezcla de nitrato de amonio sólido al 80 % (99,9 % de pureza) y urea al 10 % (99,9 % de pureza) se calienta con vapor en un depósito de acero inoxidable a aproximadamente 110 °C, manteniéndose la mezcla en agitación. Por último se agrega isopropóxido de titanio (20 %) en estado líquido y se completa la preparación de la fase interna.

#### **2. Preparación de la fase externa de la emulsión**

40 La fase externa se prepara como en los Ejemplos 1 y 2.

#### **3. Producción-Emulsificación/Detonación**

45 Las dos fases se alimentan continuamente con unos caudales de 9,4 kg/min (fase interna) y 0,6 kg/min (fase externa), mezclándose y emulsionándose continuamente en un mezclador, como un mezclador de cuchilla a una velocidad de 10 kg/min. La matriz de emulsión así obtenida se bombea simultáneamente, con un caudal idéntico al de la emulsificación (10 kg/min), por medio de una bomba de membrana a aproximadamente una presión de 4 bar, en un molde de acero inoxidable cilíndrico que tiene un diámetro de 45 mm y 400 mm de largo. Al final de la tubería de alimentación al molde, se inyecta aire a 4,2 bar, con un caudal de 2,4 g/min, lo cual ajustará la densidad final de la emulsión en 1,10 g/cm<sup>3</sup>. La homogeneización del aire presente en la emulsión se asegura al hacer pasar la

mezcla de emulsión/aire a través de una mezcladora estática.

5 El molde está provisto de un manguito externo en el que se hace circular agua fría a una temperatura de 2 °C, y a una velocidad de 4 m/s, asegurando así la transferencia de calor y el posterior enfriamiento y una solidificación de la fase continua de la emulsión a aproximadamente 30 °C, alcanzándose la consistencia deseada durante la alimentación en el molde. A continuación, un alimentador robótico/mecánico coloca un puente de metal sobre la base de la composición y alimenta el conjunto en el reactor a una frecuencia de 20 ciclos/min.

10 Cada ciclo se completa con el cierre del reactor y una descarga capacitiva de aproximadamente 10 KV, que acciona la reacción de detonación. Después de expandir los gases dentro de las cisternas de 20 m<sup>3</sup>, se abre la válvula de entrada hacia el separador centrífugo y se recolecta el TiO<sub>2</sub>, reiniciándose rápidamente un nuevo ciclo de alimentación en el reactor.

La Tabla I, muestra un resumen de los parámetros del procedimiento y las propiedades del TiO<sub>2</sub> nanométrico.

**Tabla I - Resultados de los tres ejemplos**

Parámetros	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Caudal de la fase interna (kg/min)	9,4	9,4	9,4
Caudal de la fase externa (kg/min)	0,6	0,6	0,6
Tasa de emulsificación (kg/min)	10	10	10
Viscosidad pre-mezcla (Pa.s)	60	70	90
Temperatura pre-mezcla (°C)	85 °C	85 °C	95 °C
Caudal de aire (g/min)	2,4	2,4	2,4
Densidad de la emulsión sensibilizada (g/cm <sup>3</sup> )	1,10	1,15	1,10
Tasa de producción (kg nanomaterial/h)	120	90	40
Tamaño de partícula (TEM)	15 nm	70 nm	20 nm
Fases cristalinas	ZrO <sub>2</sub> (cúbica) 100 %	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 100 %	Anatasa 65 % Rutilo 35 %
BET (m <sup>2</sup> /g)	35	18	65

15 Los tres ejemplos presentados en la presente memoria muestran, para las diferentes familias de precursores, realizaciones preferenciales de la invención, concretamente, el carácter cíclico y continuo del proceso de síntesis. Además, demuestran la sensibilización de la emulsión de detonación principalmente tras su alimentación en el reactor y por consiguiente la ausencia de materiales de clase-1, así como la recolección del nanomaterial en seco entre las detonaciones.

Las siguientes reivindicaciones establecen realizaciones preferidas adicionales de la presente invención.

20

## REIVINDICACIONES

1. Proceso continuo para la síntesis de nanomateriales a partir de la detonación de al menos una emulsión, **que comprende** las siguientes etapas:
- 5 a) Preparación de una fase interna y una fase externa de una emulsión del tipo agua en aceite (agua/aceite), en cantidades deseadas para la producción deseada, en la que:
- la fase interna es rica en oxígeno;
  - la fase externa es un propelente y se basa en componentes orgánicos;
- 10 b) Emulsificación de ambas fases, bajo el efecto de la energía mecánica;
- c) Sensibilización de la emulsión;
- d) Preformación en la geometría deseada para la composición;
- e) Alimentación en el reactor;
- 15 f) Ignición de la emulsión;
- g) Detonación de la emulsión;
- h) Recolección del nanomaterial.
- en el que la sensibilización, preformación, alimentación en el reactor, ignición y detonación de la emulsión (c; d; e; f; g) se llevan a cabo simultáneamente
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, **en el que** la dicha emulsión comprende nitrato de amonio y precursores, tales como, preferiblemente: oxidantes solubles, o propelentes solubles o precursores insolubles en la fase interna o derivados de hidrocarburos, o precursores propelentes miscibles en la fase externa, o metales, o mezclas de los mismos.
3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, **en el que** los precursores se pueden alimentar en la fase interna o la fase externa de la emulsión, o posteriormente en la etapa de emulsificación.
- 25 4. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, **en el que** la cantidad total de precursores es inferior al 70 % en peso de la composición total.
5. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, **en el que** dichos precursores son carbonatos u óxidos o hidróxidos, o mezclas de los mismos.
- 30 6. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, **en el que** la emulsión de síntesis comprende nitrato de amonio disuelto en agua.
7. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, **en el que** los derivados de hidrocarburos en la fase externa comprenden al menos uno de los compuestos siguientes: ceras, hidrocarburos líquidos o aceites, o mezclas de los mismos.
- 35 8. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, **en el que** los derivados de hidrocarburos en la fase externa tienen un índice de viscosidad de 0,004 a 0,020 Pa.s, cuando se licuan.
9. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, **en el que** la fase externa de la emulsión incluye además un compuesto tensioactivo.
10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **en el que** la etapa de emulsificación se lleva a cabo por lotes.
- 40 11. Proceso de síntesis de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **en el que** la sensibilización de la emulsión se lleva a cabo sólo tras la alimentación en el reactor de síntesis.
12. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **en el que** dicha sensibilización se lleva a cabo al inyectar y homogeneizar un gas inerte dentro de la dicha emulsión, o por medio de una reacción química o al agregar partículas sólidas que retienen el gas en la misma.
- 45 13. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **en el que** dicha detonación de la emulsión para síntesis se lleva a cabo mediante descarga capacitiva o láser.
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, **en el que** dicha detonación comprende además la adición de

una emulsión para ignición.

15. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **en el que** la recolección de dicho nanomaterial se lleva a cabo en seco.

5 16. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **en el que** la recolección de dicho nanomaterial se lleva a cabo dentro de una batería centrífuga.