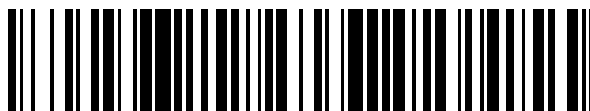


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 375**

51 Int. Cl.:

C01B 32/162 (2007.01)

C01B 32/164 (2007.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2012 PCT/RU2012/000985**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13081499**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2012 E 12848753 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 2785636**

54 Título: **Método y aparato para producir nanotubos de carbono largos**

30 Prioridad:

29.11.2011 RU 2011148461

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

14.02.2020

73 Titular/es:

**INFRA CARBON LIMITED (100.0%)
Riga Feraiou, 2, LIMASSOL CENTER, Block B, 6th
Floor, Flat/Office 601
3096 Limassol , CY**

72 Inventor/es:

**MORDKOVICH, VLADIMIR ZALMANOVICH;
KARAEVA, AIDA RAZIMOVNA;
KHASKOV, MAXIM ALEXANDROVICH y
MITBERG, EDUARD BORISOVICH**

74 Agente/Representante:

**INGENIAS CREACIONES, SIGNOS E
INVENCIONES, SLP**

ES 2 742 375 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

Método y aparato para producir nanotubos de carbono largos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de la nanotecnología y la producción de nanoestructuras, en concreto a un método y aparato para producir nanotubos de carbono y se puede usar para producir unas fibras de carbono de material compuesto y unos componentes de materiales compuestos de alta resistencia que se usan en la industria del automóvil y / o aeronáutica.

Antecedentes de la invención

Se sabe bien que los nanotubos de carbono son unas estructuras cilíndricas de pared única o de múltiples paredes, en las que cada una de las capas de la pared cilíndrica es una lámina de tipo grafito de átomos de carbono (grafeno).

Los nanotubos de carbono tienen un complejo de propiedades únicas debido a sus características químicas y estructurales, incluyendo el tamaño pequeño del diámetro, la estructura cilíndrica y un factor de forma (la relación de la longitud de un nanotubo de carbono con respecto al diámetro del mismo) alto. Los nanotubos de carbono están caracterizados por una resistencia alta (aproximadamente 150 GPa), un módulo de Young (aproximadamente 600 GPa), una densidad baja (aproximadamente 2 g / cm³) y una estabilidad química extraordinarios, y unas conductividades térmica y eléctrica, elevadas.

Unas características geométricas importantes de los nanotubos de carbono son un número de capas / paredes monomoleculares de carbono, un diámetro externo, un diámetro del orificio interior, una longitud, un factor de forma.

Los métodos principales para producir unos nanotubos de carbono son los métodos de arco, láser, de electrólisis y catalítico. En la industria se usa habitualmente el método catalítico, que posibilita el uso de un equipo relativamente simple, la provisión de un modo de síntesis continua y la producción de unos nanotubos de carbono de alto rendimiento (Ando Y., Zhao X., Sugai T., Kumar M. *Growing carbon nanotubes // Materials Today*, 2004, págs. 22 - 29). La esencia del método consiste en que un gas que contiene carbono (precursor de carbono) se descompone sobre un catalizador metálico a la temperatura de 500 °C a 1500 °C. El proceso se lleva a cabo por medio de uno de dos métodos: al hacer crecer unos nanotubos sobre un sustrato o en una corriente de gas (Mordkovich V. Z. *Ultrahigh-strength carbon nanofibers // Chemical industry today*, 2003, n.º 2, págs. 12 - 21).

Los nanomateriales de carbono, en concreto las fibras a base de nanotubos de carbono, se encuentran entre los materiales más prometedores para diversas aplicaciones, en concreto para su uso en la fabricación de sensores, pantallas, baterías de litio - carbono para ordenadores y teléfonos celulares, condensadores de arranque para la electrónica, biomateriales, materiales de sorción y sistemas de almacenamiento de hidrógeno. No obstante, los nanotubos de carbono tienen la aplicación más actual en el desarrollo de materiales compuestos estructurales y funcionales para fines diferentes y filamentos de complejo de carbono de alta resistencia y un módulo alto. El problema principal del uso de los nanotubos de carbono al nivel macroscópico radica en su longitud limitada. Por lo tanto, un desarrollo de un método para hacer crecer unos nanotubos de carbono largos (no menos de varios milímetros) es una condición necesaria para la aparición de la clase correspondiente de materiales estructurales y funcionales.

En la técnica se conoce un método para producir unos haces de nanofibras orientadas largas (Patente RU con n.º 2393276, publicada el 27 de junio de 2010), que consiste en que un catalizador de crecimiento de nanofibras de carbono, después de su pretratamiento a alta temperatura, se introduce en un reactor, la zona de reacción se calienta a la temperatura de pirólisis de una mezcla de gas de vapor de agua que contiene carbono que se alimenta al reactor y que comprende unos promotores a base de compuestos que contienen azufre y oxígeno, la zona de reacción se mantiene a la temperatura de pirólisis hasta que se forman dichos haces, a continuación se enfría el reactor. Una velocidad de alimentación lineal de la mezcla de gas de vapor de agua que contiene carbono se encuentra en el intervalo de 20 a 300 mm / s. El pretratamiento a alta temperatura del catalizador se lleva a cabo en una corriente de aire o gas inerte a la temperatura de 1200 a 1300 °C, la temperatura de pirólisis se encuentra en el intervalo de 1000 a 1150 °C, y la mezcla de gas que contiene carbono es una mezcla que consiste en hidrógeno, compuestos aromáticos y parafinas y / u olefinas, en donde un volumen de parafinas y / u olefinas es de menos de un 30 % del volumen global de gases. La desventaja principal de este método es que el proceso no es continuo. Además, no todas las nanofibras que componen haces son nanotubos debido a que no todos ellos tienen una estructura cilíndrica.

Lo más cercano desde un punto de vista técnico al método reivindicado es un método para la producción de hebras de nanotubo de carbono de pared única largas por medio de la descomposición catalítica de n-hexano que contiene un 0,45 % en peso de tiofeno como un promotor en un reactor de flujo vertical, en donde el catalizador (ferroceno) se introduce en la forma de una suspensión en un hidrocarburo líquido (el documento WO/2003/072859, IPC C01B 31/02, 2003). Las desventajas del método más cercano son una posibilidad limitada de retirada continua de los nanotubos obtenidos del reactor debido a que los nanotubos se inmovilizan en la forma de un "humo flexible" en la porción de debajo del reactor y se pueden retirar solo por estirado y torsión, y también una estructura de pared única de los

materiales obtenidos, lo que hace difícil su tratamiento químico y térmico adicional, que es requerido para producir unas fibras de carbono de material compuesto y materiales compuestos de alta resistencia usando los materiales obtenidos. Además, el método conocido no proporciona una calidad suficiente del producto obtenido debido a que los nanotubos de más de 5 cm de longitud apenas están orientados en las hebras resultantes, es decir, los nanotubos no son lo suficientemente paralelos en las hebras e incluso están enmarañados.

El documento EP 480492 A1 divulga un aparato para formar unas fibras de carbono en una reacción en fase de gas continua, comprendiendo dicho aparato un reactor que define una cámara de reacción vertical. Lo más cercano al aparato reivindicado es un aparato para producir unos nanotubos de carbono, que comprende unos medios para introducir un componente que contiene carbono, un promotor y un precursor de un catalizador de crecimiento de nanotubos de carbono en una corriente de gas portador para formar una mezcla de estos componentes; un reactor vertical que tiene una cámara de trabajo, unos medios para calentar la cámara de trabajo a una temperatura operativa, unos medios para entregar dicha mezcla a la cámara de trabajo del reactor y unos medios para retirar los productos de la cámara de trabajo (el documento WO/2003/072859, IPC C01B 31/02, 2003). Este aparato conocido tiene las mismas desventajas que el método más cercano.

Sumario de la invención

Un objeto principal de la presente invención es la provisión de un método y aparato de alto rendimiento para producir unos nanotubos de carbono, método y aparato que proporcionaría la producción de unos nanotubos de múltiples paredes de una longitud suficiente a una calidad suficiente de los haces que se forman a partir de los nanotubos mediante la formación de los haces con los nanotubos bien orientados y no enmarañados, así como proporcionaría una estabilidad de proceso continuo para producir el producto de calidad.

Un objeto adicional de la presente invención es la provisión de una calidad suficiente del producto resultante mediante la provisión de una dosificación estable de los componentes introducidos que se usan para la síntesis de los nanotubos.

El objeto principal de la presente invención se logra por medio de que, en el método para producir unos nanotubos de carbono, que comprende introducir un componente que contiene carbono, un promotor y un precursor de un catalizador de crecimiento de nanotubos de carbono en una corriente de gas portador para formar una mezcla de estos componentes, pasar dicha mezcla a través de un reactor que se calienta a una temperatura operativa de 1000 °C a 1200 °C y retirar los nanotubos que se forman en el reactor en una unidad de recepción de producto, de acuerdo con la presente invención, la mezcla se alimenta al reactor desde la parte de debajo hacia arriba a una velocidad de flujo lineal de 50 mm / s a 130 mm / s, en donde, cuando la temperatura en el reactor alcanza la dicha temperatura operativa, la velocidad de flujo lineal de la mezcla se disminuye a 4 - 10 mm / s, y la velocidad de flujo lineal se aumenta a 30 - 130 mm / s en la salida del reactor. Dicho objeto adicional de la presente invención se logra en el método de acuerdo con la presente invención por medio de que introducir el componente que contiene carbono, el promotor y el precursor del catalizador de crecimiento de nanotubos de carbono en la corriente de gas portador se lleva a cabo mediante la saturación de la corriente de gas portador con dichos tres componentes con el resultado de que el componente que contiene carbono, el promotor y el precursor del catalizador de crecimiento de nanotubos de carbono se encuentran en fase de gas inmediatamente después de introducir los mismos en la corriente de gas portador. Tal método para introducir los componentes en la corriente de gas portador proporciona una dosificación lo suficientemente exacta y estable de los componentes.

En el método de acuerdo con la presente invención, se usa preferiblemente hidrógeno como el gas portador. Se usan preferiblemente compuestos no aromáticos que contienen carbono, tales como metano, etano, propano, acetileno, etileno, metano, etanol o mezclas de los mismos, como el componente que contiene carbono. Se usan preferiblemente compuestos que contienen azufre, tales como tiofeno, como el promotor. Se usan preferiblemente compuestos volátiles de metales del grupo VIII, tales como ferroceno o cobalto carbonilo, como el precursor de catalizador. El contenido del metal del grupo VIII en la mezcla del gas portador, el componente que contiene carbono, el promotor y el precursor de catalizador es preferiblemente de un 0,03 a un 0,3 % en peso.

El objeto principal de la presente invención también se logra por medio de que, en el aparato para producir unos nanotubos de carbono, que comprende unos medios para introducir un componente que contiene carbono, un promotor y un precursor de un catalizador de crecimiento de nanotubos de carbono en una corriente de gas portador para formar una mezcla de estos componentes; un reactor vertical que tiene una cámara de trabajo, unos medios para calentar la cámara de trabajo a una temperatura operativa, unos medios para entregar dicha mezcla a la cámara de trabajo del reactor y unos medios para retirar los productos de la cámara de trabajo, de acuerdo con la presente invención, la cámara de trabajo se realiza de tres secciones sucesivas, en concreto una sección de entrada inferior, una sección media y una sección de salida superior, en donde el diámetro de la sección de entrada inferior es de 1 / 5 a 1 / 3 del diámetro de la sección media y el diámetro de la sección de salida superior es de 1 / 4 a 1 / 3 del diámetro de la sección media.

Dicho objeto adicional de la presente invención se logra en el aparato de acuerdo con la presente invención por medio de que los medios para introducir el componente que contiene carbono, el promotor y el precursor del catalizador de crecimiento de nanotubos de carbono en la corriente de gas portador se realizan en la forma de un saturador o varios saturadores.

5

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se ilustra por medio de dibujos y fotografías:

- 10 la figura 1 muestra un diagrama esquemático del aparato para producir unos nanotubos de carbono de acuerdo con la presente invención;
 la figura 2 es un diagrama del movimiento de la corriente de gas en el reactor del aparato de acuerdo con la presente invención;
 15 las figuras 3 son unas fotografías de un producto que se obtiene por medio del método de acuerdo con la presente invención;
 las figuras 4 a 6 son unas fotografías que se tomaron usando la microscopía electrónica de barrido y que muestran los productos que se obtienen de acuerdo con los Ejemplos 1, 2 y 5 tal como se describe en lo sucesivo.

20

Descripción detallada de la invención

Como resultado de la investigación y el estudio de la bibliografía, los inventores de la presente invención han determinado que, para lograr el objeto principal mencionado en lo que antecede, no solo es necesario el uso de los componentes que contienen carbono, el catalizador y el promotor en una proporción óptima a una temperatura de síntesis óptima (muchos inventores en este campo hacen uso de una optimización similar con unos resultados diferentes), sino también permitir que el catalizador se encuentre en la zona de reacción durante un tiempo lo suficientemente largo para proporcionar un crecimiento de los nanotubos de carbono, pero este periodo de tiempo no se debería encontrar por encima de un límite más allá del cual se produzca la desorientación de los nanotubos en los haces y el ensuciamiento de los nanotubos con depósitos parásitos. Se ha determinado que tal tiempo de residencia es factible desde un punto de vista técnico cuando se usa un reactor con una cámara de un diámetro variable en la que la corriente se mueve hacia arriba. En tal reactor, la corriente de mezcla de gas entra en la primera sección de cámara (inferior) de un diámetro pequeño a una velocidad de flujo alta, en donde el precursor de catalizador se descompone para formar nanopartículas de catalizador, sobre las superficies de las cuales se inicia el crecimiento de los nanotubos. A continuación, la velocidad del flujo de corriente se disminuye en la segunda sección de cámara (media) de un diámetro grande, y la velocidad del flujo de corriente se aumenta en la entrada de la tercera sección de cámara (superior) de un diámetro pequeño con lo que se forman vórtices en la parte superior de la sección de cámara media (la figura 2). La presencia de estos vórtices en la sección media de la cámara de reactor da lugar al crecimiento de los nanotubos. Siempre que los aglomerados de los nanotubos alcancen una longitud determinada, los aglomerados adquieren una resistencia aerodinámica significativa y, por lo tanto, ya no se mantienen de forma estable en los vórtices y son retirados por la corriente saliente a la unidad de recepción de producto.

40

Los intervalos de las velocidades lineales de mezcla de gas en el reactor, de acuerdo con la presente invención, se seleccionan sobre la base de unos datos experimentales, los principales de los cuales se muestran en la Tabla 1 en lo sucesivo.

45 El intervalo de las concentraciones de los metales del grupo VIII en la mezcla de gas que se alimenta al reactor, de acuerdo con la presente invención, también se seleccionan sobre la base de unos datos experimentales, los principales de los cuales se muestran en la Tabla 1 en lo sucesivo. Se ha determinado que, si la concentración de metal es de menos de un 0,03 % en peso, el rendimiento del producto es muy bajo y, cuando la concentración aumenta por encima de un 0,3 % en peso, no hay aumento adicional alguno del rendimiento del producto y mejora en la calidad del producto. Por lo tanto, debido a que los compuestos volátiles de los metales del grupo VIII como el catalizador son costosos, el aumento del contenido de estos compuestos no es razonable cuando el contenido de metal es más alto que un 0,3 % en peso.

50

55 Las relaciones de de los diámetros de las secciones de reactor, de acuerdo con la presente invención, también se seleccionan sobre la base de unos datos experimentales, los principales de los cuales se muestran en la Tabla 2. Se ha determinado en el presente documento que, si el diámetro de la sección de entrada inferior del reactor es demasiado pequeño o demasiado grande (menos de $1/5$ (un quinto) o más grande que $1/3$ (un tercio) del diámetro de la sección media), los vórtices de corriente de gas que se requieren tal como se ha explicado en lo que antecede no se forman en la sección media. Además, si el diámetro de la sección de salida superior del reactor es de menos de $1/4$ (un cuarto) del diámetro de la sección media, el producto de carbono en formación cae desde los vórtices en la sección media y no puede llegar a la sección superior, es decir, el producto se adhiere en la sección media. Si el diámetro de la sección de salida superior del reactor es más grande que $1/3$ del diámetro de la sección media, los vórtices no se forman en la sección media.

60

65 Además, es importante que los componentes que están implicados en la síntesis de nanotubos (el componente que contiene carbono, el promotor y el precursor de catalizador) se encuentren en la fase de gas inmediatamente después

de introducir los mismos en la corriente de gas portador con el fin de proporcionar una dosificación exacta de los mismos y evitar unos procesos químicos no deseables antes de que la mezcla de gas alcance el reactor. En el método de acuerdo con la presente invención, se usan los métodos conocidos de saturación por medio de un saturador o varios saturadores de un tipo conocido para introducir dichos componentes en la corriente de gas portador, componentes que se encuentran inicialmente en forma sólida o líquida. El precursor de catalizador (ferroceno) en una forma sólida se pone en un cartucho de saturador que es soplado por la corriente de gas portador, y este cartucho es soplado por el gas portador a una temperatura alta previamente determinada. Los componentes líquidos (alcohol como el componente que contiene carbono y tiofeno como el promotor) se ponen en un saturador de tipo recipiente de limpieza por descarga de agua, y el gas portador se satura mediante burbujeo a través de la capa de líquido a una temperatura alta previamente determinada. Se pueden usar saturadores de diversos tipos conocidos que son adecuados para saturar el gas portador con dichos componentes. Dichos procesos de saturación se pueden llevar a cabo en un saturador o en varios saturadores que están dispuestos de forma sucesiva.

El aparato de acuerdo con la presente invención (la figura 1) comprende una unidad de suministro de gas 1, una unidad de saturación 2, una unidad de reactor 3 y una unidad de retirada de gas gastado 4. La unidad de suministro de gas 1 comprende un recipiente de gas inerte 5, un recipiente de gas portador 6 y una mezcladora de gas 7. Cada uno de los recipientes 5, 6 se dota de una válvula 8 para ajustar con precisión el caudal de gas. Se dispone un medidor de flujo 9 entre cada válvula 8 y la mezcladora de gas 7.

La unidad de saturación 2 comprende unos medios que se realizan en la forma de un saturador 10 para introducir el componente que contiene carbono, el promotor y el precursor de catalizador en la corriente de gas portador y unos medios que se realizan en la forma de una línea de temperatura constante 11 con una unidad de dosificación de gas 12 para entregar la mezcla de gas que se forma en el saturador 10 a la unidad de reactor 3.

La unidad de reactor 3 comprende un reactor de flujo vertical de cuarzo 13, un horno eléctrico 14 que tiene una unidad de control electrónica y que se usa como unos medios para calentar la cámara de trabajo del reactor 13 a la temperatura operativa, y una unidad de recepción de producto 15 que se usa como unos medios para retirar los productos de la cámara de trabajo del reactor 13. La cámara de trabajo del reactor 13 se realiza de secciones sucesivas dispuestas en vertical, en concreto una sección de entrada inferior 16, una sección media 17 y una sección de salida superior 18. El diámetro de la sección inferior 16 es de $1/5$ a $1/3$ del diámetro de la sección media 17, mientras que el diámetro de la sección superior 18 es de $1/4$ a $1/3$ del diámetro de la sección media 17. La unidad de dosificación de gas 12 se coloca en la entrada de la sección de entrada inferior 16 y la unidad de recepción de producto 15 se coloca en la salida de la sección de salida superior 18.

La unidad de retirada de gas gastado 4 comprende una trampa 19 con un sistema de escape 20 y una bomba de primera etapa 21.

El método de acuerdo con la presente invención es llevado a cabo por el aparato reivindicado de la siguiente forma. Se usa hidrógeno ultrapuro (99,9999 %) como el gas portador, se usa etanol como el componente que contiene carbono, se usa tiofeno como el promotor y se usa ferroceno como el precursor de catalizador. De acuerdo con las reivindicaciones adjuntas, también se pueden usar otros compuestos como dichos componentes.

Ferroceno y etanol con tiofeno se ponen en el saturador 10. Se comprueba la estanqueidad del aparato y el reactor 13 se purga dentro de 15 minutos con una corriente de gas inerte, tal como argón, que entra desde el recipiente 5. El reactor 13 se calienta por medio del horno eléctrico 14 con la condición de que la temperatura operativa máxima sea de 1200 °C. La temperatura se controla por medio de la unidad de control de horno electrónica. Después de que el reactor se haya purgado, la temperatura de la corriente de gas inerte en la zona de reacción (en la sección media 17 del reactor 13) se aumenta a la temperatura operativa de síntesis (1000 - 1200 °C) a una tasa de 10 °C / min.

Una vez que la temperatura en la sección media 17 ha alcanzado la temperatura operativa de síntesis, se alimenta hidrógeno del recipiente 6 al reactor 13 a una tasa de 200 - 600 ml / min y se corta el suministro del gas inerte. La corriente de hidrógeno entra en el saturador 10, en donde pasa de forma secuencial a través de la mezcla de etanol con tiofeno y, a continuación, a través de ferroceno. Como resultado, la corriente de gas hidrógeno se satura con dichos reactivos a las concentraciones requeridas, y la mezcla de gas obtenida de hidrógeno, etanol, tiofeno y ferroceno se dirige a la sección de entrada inferior 16 del reactor 13 a través de la línea de temperatura constante 11 calentada. La presión de vapor de saturación de etanol y ferroceno se mantienen por medio del saturador 10.

La mezcla de gas se alimenta a la sección de entrada inferior 16 del reactor 13 a la velocidad lineal de 50 mm / s a 130 mm / s. La temperatura de la mezcla de gas aumenta en esta sección y alcanza la temperatura operativa de síntesis en la entrada de la sección media 17. Debido al diámetro agrandado de la sección media 17, la velocidad lineal de la corriente de mezcla de gas disminuye a 4 - 10 mm / s en la sección media 17, y debido al diámetro más pequeño de la sección de salida superior 18, la velocidad lineal del gas aumenta a 30 - 130 mm / s en la entrada de la sección de salida superior 18.

La síntesis se lleva a cabo a la temperatura de 1000 - 1200 °C y una presión atmosférica dentro de 5 - 60 min. El producto fibroso obtenido de los nanotubos de carbono se recoge en la unidad de recepción de producto 15 a partir de la cual el producto se descarga de forma periódica o continua.

5 Unas microfotografías de los nanotubos de carbono largos que se obtienen por medio del método de acuerdo con la presente invención se muestran en la figura 3. La figura 3A (una microfotografía que se tomó usando la microscopía electrónica de transmisión) muestra una imagen de un único nanotubo de carbono cilíndrico de múltiples paredes, el diámetro interno del cual es de 6 nm y el diámetro externo es de 7 nm. La figura 3B (una microfotografía que se tomó usando la microscopía electrónica de barrido) muestra una imagen de haces bien orientados de los nanotubos.

10 En lo sucesivo se describen unos ejemplos que ilustran la producción de unos nanotubos de carbono pero que no tienen por objeto limitar la presente invención. Los datos de los Ejemplos 1 - 12 se muestran en la Tabla 1 y los datos de los Ejemplos 13 - 19 se muestran en la Tabla 2. En las Tablas se usan las siguientes designaciones:

15 Q - caudal de la mezcla de gas (hidrógeno, etanol, tiofeno, ferroceno) que entra en la sección de entrada inferior 16 del reactor 13;
L - longitud de haces orientados de los nanotubos obtenidos;
D - diámetro externo de los nanotubos obtenidos.

20 La corriente de gas portador (hidrógeno) se saturó con vapores de etanol, tiofeno y ferroceno en el saturador 10 a las concentraciones que son especificadas en las Tablas 1, 2. Las concentraciones de los componentes se especifican en relación con el peso total de la mezcla de gas que entra en el reactor 13 (la suma de los pesos de hidrógeno, etanol, tiofeno y ferroceno). La concentración del metal (hierro) se especifica entre paréntesis después de la concentración de ferroceno. La temperatura operativa de síntesis era de 1150 °C en la totalidad de los ejemplos.

25 De acuerdo con los Ejemplos 1 - 12 (la Tabla 1), se obtuvieron unos nanotubos de carbono usando el aparato de acuerdo con la presente invención cuando la relación de los diámetros de las secciones de entrada inferior y de salida superior 16, 18 con respecto al diámetro de la sección media 17 era de 0,29.

30 De acuerdo con los Ejemplos 13 - 19 (la Tabla 2), se obtuvieron unos nanotubos de carbono usando el reactor que tiene diversas relaciones de sus diámetros de sección. En la Tabla 2, la relación del diámetro de la sección de entrada inferior 16 con respecto al diámetro de la sección media 17 (la columna "Sección inferior") y la relación del diámetro de la sección de salida superior 18 con respecto al diámetro de la sección media 17 (la columna "Sección superior") se especifican entre paréntesis después de la velocidad lineal del flujo de mezcla de gas. El Ejemplo 17 es idéntico al
35 Ejemplo 8 (la Tabla 1).

Tabla 1.

<u>Parámetros de síntesis y características principales de los nanotubos de carbono cuando la relación de los diámetros de las secciones inferior y superior con respecto al diámetro de la sección media es de 0,29</u>							
Número de ejemplo	Concentración de los componentes, % en peso de alcohol : tiofeno : ferroceno (Fe)	Q, ml / min	Velocidad lineal del flujo de mezcla de gas en el reactor, mm / s			Características de los nanotubos	
			Sección inferior	Sección media	Sección superior	L, cm	D, nm
1	61,1 : 0,6 : 0,07 (0,032)	400	64	5	64	≥ 5	7 - 34
2	60,8 : 0,6 : 0,6 (0,276)	200	32	3	32	≥ 5	12 - 43
3	60,8 : 0,6 : 0,6 (0,276)	600	97	8	97	≥ 5	8 - 30
4	60,8 : 0,6 : 0,6 (0,276)	400	64	5	64	≥ 5	8 - 32
5	60,8 : 0,6 : 0,6 (0,276)	824	132	11	132	≤ 5	5 - 20
6	61,0 : 0,15 : 0,6 (0,276)	400	64	5	64	≥ 5	8 - 33
7	60,4 : 1,2 : 0,6 (0,276)	400	64	5	64	≥ 5	6 - 24
8	61,0 : 0,3 : 0,6 (0,276)	400	64	5	64	≥ 5	6 - 30
9	60,4 : 0,6 : 1,2 (0,552)	400	64	5	64	≥ 5	11 - 46
10	61,1 : 0,6 : 0,1 (0,046)	400	64	5	64	≥ 5	8 - 33
11	61,0 : 0,6 : 0,3 (0,138)	400	64	5	64	≥ 5	7 - 36
12	60,0 : 0,6 : 2,4 (1,104)	400	64	5	64	-	-

40 **Ejemplo 1.** Se obtuvo un producto fibroso de carbono de una cantidad grande de haces orientados de unos nanotubos de carbono (la figura 4). La figura 4A muestra haces de carbono orientados, la figura 4B muestra unos nanotubos de carbono largos.

Ejemplo 2. Se obtuvo un producto fibroso de carbono de haces orientados de unos nanotubos de carbono. Se formaron depósitos parásitos sobre los haces y nanotubos de carbono (la figura 5). La figura 5A muestra haces de carbono orientados, la figura 5B muestra unos nanotubos de carbono largos.

Ejemplos 3 - 4. Se obtuvo un producto fibroso de carbono de haces orientados de unos nanotubos de carbono largos.

5 **Ejemplo 5.** Se obtuvo un producto fibroso de carbono de haces orientados de unos nanotubos de carbono largos, en donde los nanotubos están revestidos de forma abundante con unos aglomerados de depósitos parásitos (la figura 6).

Ejemplo 6. Se obtuvo un producto fibroso de carbono de haces orientados de unos nanotubos de carbono largos.

Ejemplo 7. Se obtuvo un producto fibroso de carbono de haces orientados de unos nanotubos de carbono largos. Hay depósitos parásitos.

10 **Ejemplos 8 - 11.** Se obtuvo un producto fibroso de carbono de haces orientados de unos nanotubos de carbono largos.

Ejemplo 12. Se obtuvo una gran cantidad de un producto no fibroso de carbono en copos. No se formaron haces orientados de unos nanotubos de carbono.

Tabla 2.

<u>Parámetros de síntesis y características principales de los nanotubos de carbono a diversas relaciones de los diámetros de las secciones de reactor</u>							
Número de ejemplo	Concentración de los componentes, % en peso de alcohol : tiofeno : ferroceno (Fe)	Q, ml / min.	Velocidad lineal del flujo de mezcla de gas en el reactor, mm / s (relación de los diámetros de sección)			Características de los nanotubos	
			Sección inferior	Sección media	Sección superior	L, cm	D, nm
13	61,0 : 0,3 : 0,6 (0,276)	400	154 (0,18)	5	130 (0,25)	<< 1	5 - 20
14	61,0 : 0,3 : 0,6 (0,276)	400	130 (0,20)	5	140 (0,23)	≥ 5	5 - 20
15	61,0 : 0,3 : 0,6 (0,276)	400	130 (0,20)	5	130 (0,25)	≥ 5	6 - 30
16	61,0 : 0,3 : 0,6 (0,276)	400	80 (0,25)	5	130 (0,25)	≥ 5	6 - 30
17 (8)	61,0 : 0,3 : 0,6 (0,276)	400	64 (0,29)	5	64 (0,29)	≥ 5	6 - 30
18	61,0 : 0,3 : 0,6 (0,276)	400	50 (0,31)	5	30 (0,33)	≥ 5	6 - 30
19	61,0 : 0,3 : 0,6 (0,276)	400	45 (0,35)	5	25 (0,39)	<< 1	40 - 100

15 **Ejemplo 13.** Se obtuvo un producto fibroso de carbono de haces de los nanotubos de carbono que tienen una longitud insuficiente.

Ejemplo 14. Se obtuvo un producto fibroso de carbono que tiene una cantidad insuficiente de los nanotubos que no forman haces orientados.

20 **Ejemplos 15 - 18.** Se obtuvo un producto fibroso de carbono de haces orientados de los nanotubos de carbono largos.

Ejemplo 19. Un producto fibroso de carbono que tiene una cantidad insuficiente de los nanotubos de carbono, la longitud del cual también es insuficiente.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de nanotubos de carbono, que comprende introducir un componente que contiene carbono, un promotor y un precursor de un catalizador de crecimiento de nanotubos de carbono en una corriente de gas portador para formar una mezcla de estos componentes, pasar dicha mezcla a través de un reactor que se calienta a una temperatura operativa de 1000 °C a 1200 °C y retirar los nanotubos que se forman en el reactor en una unidad de recepción de producto, **caracterizado por que** dicha mezcla se alimenta al reactor desde la parte de debajo hacia arriba a una velocidad de flujo lineal de 50 mm / s a 130 mm / s, en donde, cuando la temperatura en el reactor alcanza la dicha temperatura operativa, la velocidad de flujo lineal de la mezcla se disminuye a 4 - 10 mm / s, y la velocidad de flujo lineal se aumenta a 30 - 130 mm / s en la salida del reactor.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde introducir el componente que contiene carbono, el promotor y el precursor del catalizador de crecimiento de nanotubos de carbono en la corriente de gas portador se lleva a cabo mediante la saturación de la corriente de gas portador con dichos tres componentes de tal modo que el componente que contiene carbono, el promotor y el precursor del catalizador de crecimiento de nanotubos de carbono se encuentran en fase de gas inmediatamente después de introducir los mismos en la corriente de gas portador.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se usa hidrógeno como el gas portador.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se usan compuestos no aromáticos que contienen carbono, tales como metano, etano, propano, acetileno, etileno, metano, etanol o mezclas de los mismos, como el componente que contiene carbono.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se usan compuestos que contienen azufre, tales como tiofeno, como el promotor.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se usan compuestos volátiles de metales del grupo VIII, tales como ferroceno o cobalto carbonilo, como el precursor de catalizador.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el contenido del metal del grupo VIII en dicha mezcla del gas portador, el componente que contiene carbono, el promotor y el precursor del catalizador de crecimiento de nanotubos de carbono es de un 0,03 a un 0,3 % en peso.
8. Un aparato para producir nanotubos de carbono, que comprende:
- unos medios para introducir un componente que contiene carbono, un promotor y un precursor de un catalizador de crecimiento de nanotubos de carbono en una corriente de gas portador para formar una mezcla de estos componentes;
 - un reactor vertical que tiene una cámara de trabajo,
 - unos medios para calentar la cámara de trabajo a una temperatura operativa,
 - unos medios para entregar dicha mezcla a la cámara de trabajo del reactor y unos medios para retirar los productos de la cámara de trabajo,
- caracterizado por que** dicha cámara de trabajo se realiza de tres secciones sucesivas, en concreto una sección de entrada inferior, una sección media y una sección de salida superior, en donde el diámetro de la sección de entrada inferior es de 1 / 5 a 1 / 3 del diámetro de la sección media y el diámetro de la sección de salida superior es de 1 / 4 a 1 / 3 del diámetro de la sección media.
9. El aparato de acuerdo con la reivindicación 8, en donde dichos medios para introducir el componente que contiene carbono, el promotor y el precursor del catalizador de crecimiento de nanotubos de carbono en la corriente de gas portador se realizan en la forma de un saturador o varios saturadores.

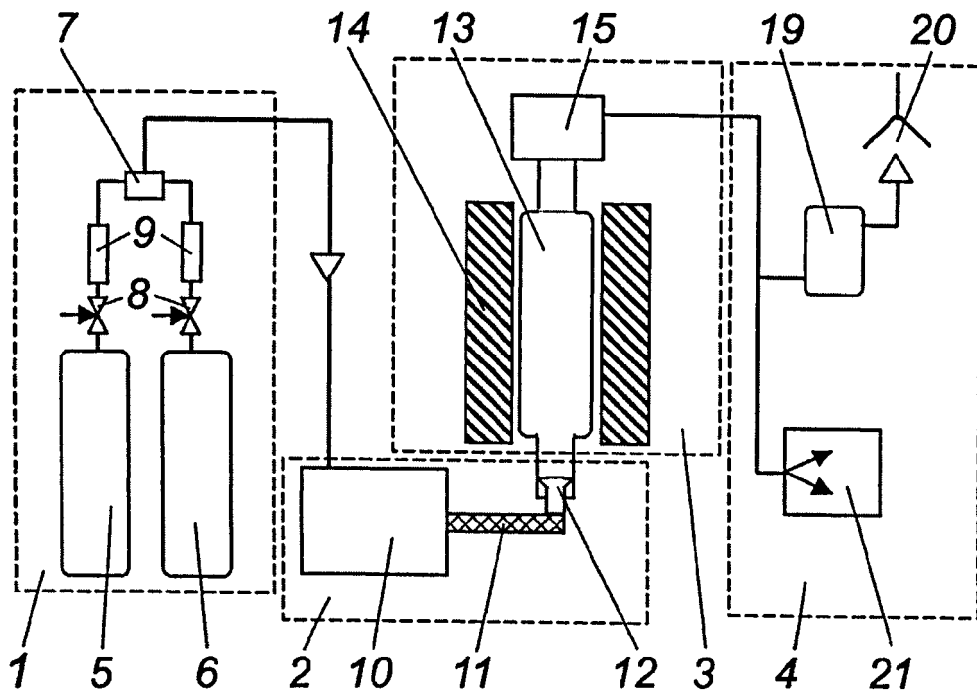


FIG. 1

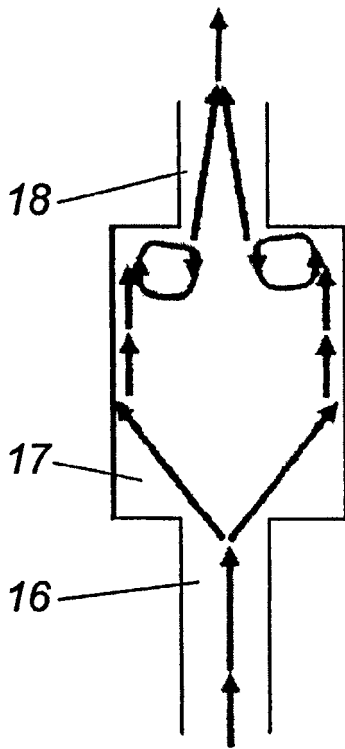


FIG. 2

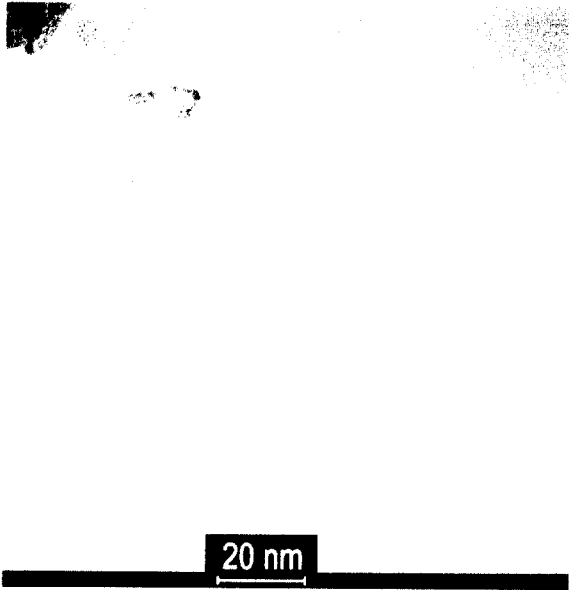


FIG. 3A

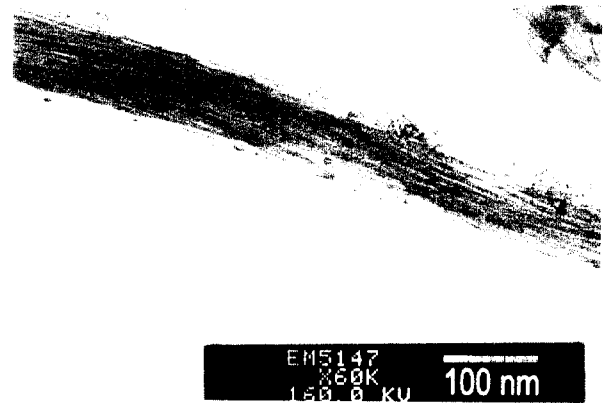


FIG. 3B

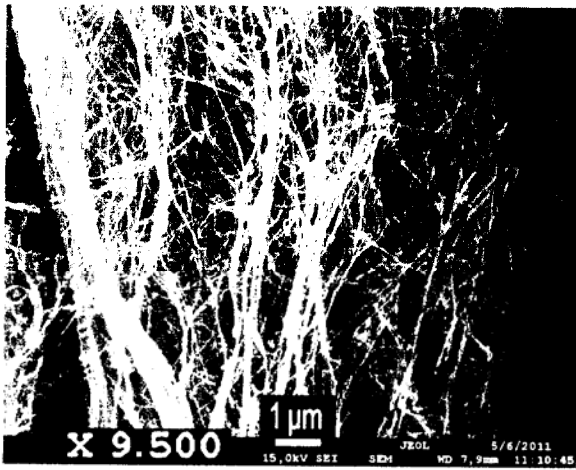


FIG. 4A

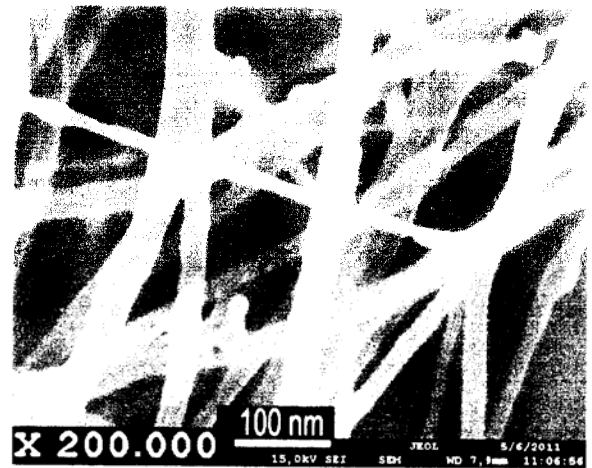


FIG. 4B

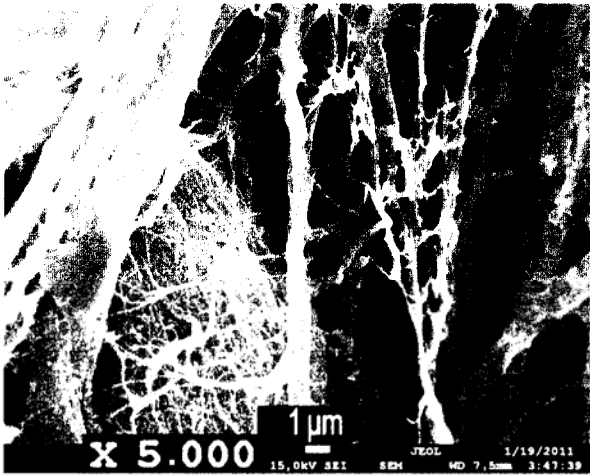


FIG. 5A

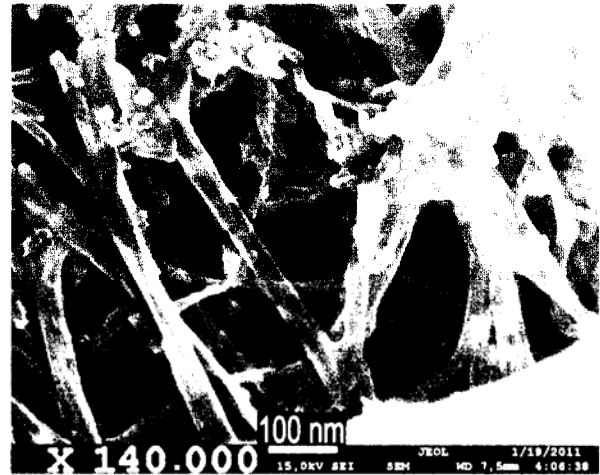


FIG. 5B

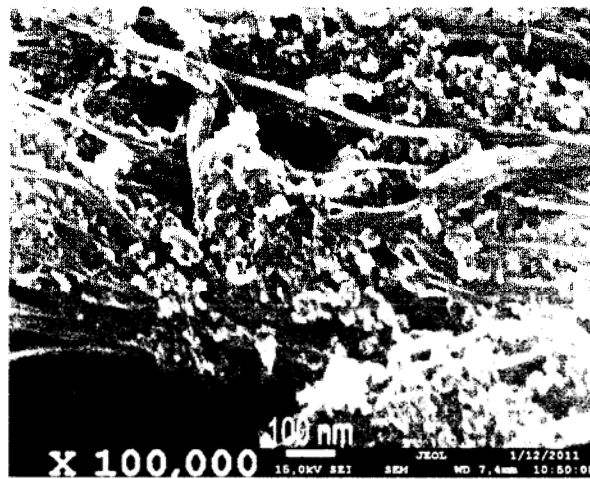


FIG. 6