

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 780 691**

51 Int. Cl.:

C01B 32/16 (2007.01)

C01B 32/162 (2007.01)

B01J 19/08 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2014 PCT/GB2014/053621**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082936**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2014 E 14815410 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3077100**

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

30 Prioridad:

05.12.2013 GB 201321440

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

26.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PICK, MARTIN;
SWANSON, JACOB JOHN;
SMAIL, FIONA RUTH;
BOIES, ADAM;
HOECKER, CHRISTIAN y
HEFETZ, MEIR**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 780 691 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 y aparato para la producción de nanotubos de carbono

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

5 Los nanotubos de carbono son de interés considerable para una variedad de aplicaciones debido a sus excepcionales propiedades mecánicas, eléctricas y químicas. Sin embargo, la producción en masa de nanotubos de carbono a escala industrial aún no se ha logrado. Los procedimientos actuales producen un bajo rendimiento de nanotubos de carbono con bajos niveles de impurezas, un alto rendimiento de nanotubos de carbono con altos niveles de impurezas (> 60%) o una baja producción.

10 El documento US7591989B divulga un procedimiento para producir nanotubos de carbono de pared simple dentro de una descarga de plasma. El enfoque busca eliminar la acumulación de carbono dentro de la antorcha de plasma primario mediante la inyección de precursores de carbono directamente en el interior del plasma "secundario" aguas abajo de los electrodos. Dentro de la región de plasma secundario, el precursor de carbono es un componente de los gases de plasma y se disocia formando iones de carbono y átomos libres. A continuación se permite que el carbono atómico se nucleee en catalizadores metálicos que son inyectados en el plasma primario o en el plasma secundario. El procedimiento se basa inherentemente en las tasas de formación termodinámica de partículas de catalizador metálico para que se formen antes de la nucleación del carbono, lo que conduce a grandes cantidades de carbono grafitico u "hollín".

20 El documento US7846414B divulga un procedimiento para sintetizar plasma de nanotubos de carbono que utiliza una antorcha de plasma térmico no transferido de CC. Se pasa un precursor de carbono a través de la región del plasma para crear especies atómicas que nucleean libremente en un catalizador. El procedimiento está sujeto a las limitaciones de la velocidad termodinámica de formación de partículas de catalizador y la disponibilidad posterior de carbono fuera de la superficie del catalizador que puede inducir la formación de carbono grafitico.

25 El documento WO - A - 2006/135253 divulga un procedimiento para producir nanotubos de carbono en el que se genera plasma haciendo rotar un arco eléctrico usando un campo magnético aplicado externamente. Un precursor de carbono se descompone dentro del plasma.

30 El documento US - A - 2012/0201266 divulga un reactor de plasma con modulación de temperatura aguas abajo lograda por diferentes geometrías axiales y radiales para controlar el enfriamiento de los nanopolvos producidos dentro del plasma. Una región de temperatura controlada entre la descarga de plasma y la cámara de recogida está destinada a controlar la formación de nanopolvos. Las partículas son formadas solamente a partir del material que pasa a través de la región del plasma y los reactivos no se agregan aguas abajo con el fin de modificar la superficie de las partículas o inducir el crecimiento de nanotubos de carbono. Se utilizan gases de enfriamiento para enfriar la formación de los nanopolvos y no están destinados a agregar masa al polvo en el procedimiento de enfriamiento aguas abajo.

35 El documento WO - A - 2005/07926 divulga la producción de aglomerados de nanomateriales tales como nanotubos de carbono que son manipulados en una fibra. Los reactivos fluyen hacia un único reactor de pared caliente y se descomponen para formar partículas y posteriormente formar los nanomateriales. De manera similar a los procedimientos de plasma de un único reactor, el procedimiento se basa en tasas termodinámicas para controlar la producción secuencial de partículas y fibra.

40 El documento US - A - 2011/0165058 divulga en términos esquemáticos un procedimiento de dos etapas para la producción de nanotubos de carbono que incluye una primer etapa para generar partículas de catalizador en un reactor de microplasma.

45 La presente invención busca mejorar la producción de nanotubos de carbono mediante la formación de catalizadores metálicos particulados y nanotubos de carbono en etapas secuenciales discretas de un procedimiento continuo. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento en el que se genera plasma y se utiliza para iniciar la producción de un catalizador metálico particulado que se mezcla aguas abajo con una fuente de carbono en un reactor de flujo pasante de temperatura controlada.

Visto de esta manera desde un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de nanotubos de carbono que comprende:

- (A) generar un flujo de plasma dirigido desde un gas de trabajo en un dispositivo generador de plasma;
- (B) introducir un catalizador metálico o precursor de catalizador metálico radialmente en el flujo dirigido de plasma en el dispositivo generador de plasma;
- (C) descargar un efluente de plasma del dispositivo generador de plasma a una cámara de enfriamiento;

(D) introducir uno o más gases de enfriamiento en la cámara de enfriamiento para enfriar el efluente de plasma mediante los cual se produce un catalizador metálico particulado.

(E) descargar el catalizador metálico particulado desde la cámara de enfriamiento axialmente en un reactor de flujo pasante de temperatura controlada;

5 (F) introducir una fuente de carbono radialmente en el reactor de flujo pasante de temperatura controlada para producir nanotubos de carbono;

(G) descargar los nanotubos de carbono desde una salida de descarga del reactor de flujo pasante de temperatura controlada

10 Al separar la formación de catalizador metálico particulado de la introducción de la fuente de carbono, el procedimiento de la invención asegura que sea principalmente la superficie de las partículas de catalizador de un tamaño óptimo las que están disponibles para descomponer la fuente de carbono. Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención minimiza ventajosamente la subutilización de partículas de catalizador e inhibe la formación de material de nanotubos sin carbono (por ejemplo, hollín) para lograr un alto rendimiento de nanotubos de carbono.

15 Típicamente, el catalizador metálico particulado es un catalizador metálico en nanopartículas. Preferiblemente, las nanopartículas del catalizador metálico nanoparticulado tienen un diámetro medio (por ejemplo, un número, volumen o diámetro medio de superficie) en el intervalo de 1 a 50 nm.

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

20 La concentración del catalizador metálico particulado producido en la etapa (D) puede estar en el rango de 10^6 a 10^{10} partículas \times 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.

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

Preferiblemente, 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.

Preferiblemente el catalizador metálico es hierro.

30 El precursor del 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).

Preferiblemente, el precursor del catalizador metálico contiene azufre. Un precursor de catalizador metálico que contiene azufre puede promover el crecimiento de nanotubos de carbono.

35 Preferiblemente, el precursor del catalizador metálico es un compuesto organometálico que contiene azufre. De manera particularmente preferida, el precursor del catalizador metálico es un hierro organometálico que contiene azufre. Más preferiblemente, el precursor del catalizador metálico es un derivado del ferrocenilo que contiene azufre. Aún más preferiblemente, el precursor del catalizador metálico es mono - (metiltio) ferroceno o bis - (metiltio) ferroceno.

En una realización preferida, el precursor del 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.

40 El catalizador metálico o el precursor del catalizador metálico pueden ser introducidos 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.

45 En una realización preferida, el precursor del catalizador metálico es ferroceno opcionalmente junto con un aditivo que contiene azufre que es tiofeno o disulfuro de carbono.

El plasma puede ser un plasma térmico, no térmico, frío o de microondas. Preferiblemente el plasma es un plasma térmico (por ejemplo, un plasma térmico de inducción).

El flujo dirigido de plasma puede ser generado a partir del gas de trabajo en la etapa (A) mediante calor, corriente continua (CC), corriente alterna (CA), irradiación de microondas, láser o un campo eléctrico de radiofrecuencia (RF).

Preferiblemente, el flujo dirigido de plasma es generado a partir del gas de trabajo en la etapa (A) por corriente continua o un campo eléctrico de radiofrecuencia.

- 5 El gas de trabajo es típicamente uno o más gases inertes o reductores. Un gas de trabajo preferido es hidrógeno y argón.

La producción de catalizador metálico particulado puede ser iniciada 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).

- 10 La producción de catalizador metálico particulado en la etapa (D) puede comprender nucleación acompañada de crecimiento de partículas. El resultado son grupos de catalizadores metálicos particulados y una distribución más amplia de diámetros de partículas. El gas de enfriamiento reduce la velocidad de estos mecanismos de crecimiento permitiendo el control de la distribución del tamaño de partícula.

- 15 El catalizador metálico o el precursor del catalizador metálico introducido en la etapa (B) puede estar en forma gaseosa, líquida o sólida. El catalizador metálico o el precursor del catalizador metálico puede ser introducido en la etapa (B) con un modificador o precursor del catalizador no metálico. El modificador de catalizador no metálico puede contener calcógenos (por ejemplo, conteniendo azufre).

En una realización preferida, la etapa (B) es: introducir un precursor de catalizador metálico en el flujo dirigido de plasma en el dispositivo generador de plasma.

- 20 El precursor del catalizador metálico puede ser sublimable. La etapa (B) puede estar precedida por la etapa de sublimación del precursor del catalizador metálico.

El catalizador metálico o el precursor del catalizador metálico puede ser introducido desde el exterior del dispositivo generador de plasma. El catalizador metálico o el precursor del catalizador metálico puede ser introducido en una trayectoria de flujo vortical, helicoidal, laminar o turbulento.

- 25 El catalizador metálico o el precursor del catalizador metálico pueden ser introducidos en una pluralidad de posiciones.

El catalizador metálico o el precursor del catalizador metálico pueden estar en una mezcla con un gas portador. El gas portador es típicamente uno o más de entre argón, helio o hidrógeno. El flujo másico del catalizador metálico o precursor del catalizador metálico mezclado con el gas portador se encuentra generalmente en el intervalo de 10 a 30 lpm.

- 30 El uno o más gases de enfriamiento actúan como un diluyente que sirve ventajosamente para suprimir el crecimiento del catalizador metálico particulado para evitar la aglomeración (es decir para controlar el diámetro del catalizador metálico particulado). El tiempo de residencia en la cámara de enfriamiento es preferiblemente inferior a 1000 ms (por ejemplo, en el rango de 10 a 1000 ms).

- 35 En una realización preferida, el uno o más gases de enfriamiento contienen metales. Un gas de enfriamiento que contiene metal puede modificar los núcleos de partículas para aumentar el crecimiento de nanotubos de carbono durante la etapa (F). El gas de enfriamiento puede contener hierro (por ejemplo, ferroceno).

- 40 El uno o más gases de enfriamiento pueden contener calcógenos. Preferiblemente, el uno o más gases de enfriamiento contienen azufre. Un gas de enfriamiento que contiene calcógenos (por ejemplo, que contiene azufre) puede promover el crecimiento de nanotubos de carbono. La fuente de azufre para el gas de enfriamiento que contiene azufre puede ser el precursor del catalizador metálico. Alternativamente, el gas de enfriamiento que contiene azufre puede ser exógeno (por ejemplo, un aditivo) El gas de enfriamiento 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.

Preferiblemente, el uno o más gases de enfriamiento son hidrógeno y / o argón.

Preferiblemente, el uno o más gases de enfriamiento son hidrógeno y una fuente de azufre (por ejemplo, tiofeno).

- 45 El uno o más gases de enfriamiento pueden incluir un gas reactivo.

El uno o más gases de enfriamiento pueden ser introducidos en la etapa (D) en una trayectoria de flujo vortical, helicoidal, laminar o turbulento.

El uno o más gases de enfriamiento pueden ser introducido radialmente en la etapa (D) (por ejemplo, por múltiples puertos radiales en la cámara de enfriamiento).

En una realización preferida, las etapas (E) y (F) son sustancialmente concurrentes.

Antes de la etapa (E), el catalizador metálico particulado puede ser calentado.

Antes de la etapa (E), el catalizador metálico particulado puede ser sometido a transferencia de calor por radiación por una fuente de energía infrarroja, visible, ultravioleta o de rayos X.

5 Antes de la etapa (E), el catalizador metálico particulado puede ser sujeto a modificación química.

Antes de la etapa (E), el procedimiento puede comprender, además: (D1) introducir un precursor de carbono en la cámara de enfriamiento. El precursor de carbono se puede descomponer en presencia del catalizador metálico particulado para promover el crecimiento de nanotubos de carbono en la etapa (E).

10 En la etapa (E), el catalizador metálico particulado puede ser descargado para formar un trayecto de flujo vortical, helicoidal, laminar o turbulento.

En la etapa (E), el catalizador metálico particulado puede ser descargado al interior del reactor de flujo pasante de temperatura controlada en una pluralidad de posiciones.

Antes de la etapa (F), la fuente de carbono puede ser calentada.

15 Antes de la etapa (F), la fuente de carbono puede estar sujeta a transferencia de calor por radiación por una fuente de energía infrarroja, visible, ultravioleta o de rayos X.

En la etapa (F), la fuente de carbono puede ser introducida en un trayecto de flujo vortical, helicoidal, laminar o turbulento.

En la etapa (F), la fuente de carbono puede ser introducida en una pluralidad de posiciones.

20 Preferiblemente, la etapa (F) es: introducir la fuente de carbono sustancialmente en un plano radial en una pluralidad de ángulos en el intervalo de -90° a $+90^\circ$.

25 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 trisustituido (por ejemplo, tolueno) o alcohol C_{1-6} (por ejemplo, etanol).

Preferiblemente, la fuente de carbono es metano, opcionalmente (pero preferiblemente) 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.

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

Los nanotubos de carbono pueden ser nanotubos de carbono de pared simple y / o de paredes múltiples.

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

35 Visto desde otro aspecto adicional, la presente invención proporciona un aparato para la producción de nanotubos de carbono que comprende:

un dispositivo generador de plasma para generar un flujo dirigido de plasma, en el que el dispositivo generador de plasma comprende:

40 una carcasa alargada que se extiende desde un extremo de aguas arriba hasta un extremo de aguas abajo,

una alimentación primaria en o cerca del extremo de aguas arriba de la carcasa alargada para alimentar un flujo pasante de un gas de trabajo desde el extremo de aguas arriba y más allá del extremo de aguas abajo de la carcasa alargada,

45 una fuente de energía situada en posición intermedia de la corriente en la carcasa alargada que en uso es suficiente para inducir la ionización del gas de trabajo con el fin de generar el flujo dirigido de

plasma y provocar la descarga de efluentes de plasma desde el extremo de aguas abajo de la carcasa alargada,

en el que el dispositivo generador de plasma está adaptado para introducir un catalizador metálico o precursor de catalizador metálico radialmente en el interior del flujo dirigido de plasma,

5 una cámara de enfriamiento que contiene el extremo de aguas abajo de la carcasa alargada, en la que la cámara de enfriamiento está adaptada para introducir uno o más gases de enfriamiento para enfriar el efluente de plasma con el fin de producir catalizador metálico particulado y está adaptada además para descargar axialmente el catalizador metálico particulado; y

10 un reactor de flujo pasante de temperatura controlada aguas abajo de la cámara de enfriamiento, en el que el reactor de flujo pasante de temperatura controlada está adaptado para introducir radialmente una fuente de carbono,

en el que los ejes longitudinales del dispositivo generador de plasma, la cámara de enfriamiento y el reactor de flujo pasante de temperatura controlada son sustancialmente colineales y definen una trayectoria de flujo sustancialmente lineal.

15 El extremo de aguas abajo de la carcasa alargada puede ser una boquilla de descarga para descargar el efluente de plasma.

La carcasa alargada, la alimentación primaria y la fuente de energía pueden constituir una antorcha de plasma, arco de plasma o pistola de plasma.

20 Preferiblemente, la fuente de energía es un cátodo y un ánodo montados en posición intermedia en la carcasa alargada en una relación separada, entre los cuales, en uso, se forma un arco eléctrico.

De manera particularmente preferible, uno o ambos de entre el cátodo y el ánodo están compuestos por el catalizador metálico. En esta realización, un campo eléctrico aplicado al ánodo y al cátodo puede ser suficiente para causar sublimación y / o ablación del catalizador metálico en especies metálicas (por ejemplo, átomos, radicales o iones).

25 Alternativamente, preferiblemente la fuente de energía es una bobina de inducción montada en posición intermedia en la carcasa.

En una realización preferida, el dispositivo generador de plasma está adaptado para introducir un catalizador metálico o precursor de catalizador metálico en el flujo dirigido de plasma mediante una alimentación secundaria en la carcasa alargada.

La alimentación secundaria puede ser axial, radial o tangencial al eje de la carcasa alargada.

30 Preferiblemente, la alimentación secundaria es un puerto radial o boquilla de inyección (por ejemplo, un puerto radial o boquilla de inyección en o cerca del punto medio de la carcasa alargada). Más preferiblemente, el puerto radial o la boquilla de inyección es adyacente a la fuente de energía (preferiblemente adyacente a la región de alta temperatura controlada del flujo dirigido de plasma).

35 El catalizador metálico o el precursor del catalizador metálico puede ser transportado a la alimentación secundaria por un gas portador en un conjunto de alimentación. El catalizador metálico o el precursor del catalizador metálico puede ser transportado desde un depósito alojado en un evaporador.

En una realización preferida, la cámara de enfriamiento está adaptada para introducir uno o más gases de enfriamiento por múltiples puertos (por ejemplo, múltiples puertos radiales).

40 En una realización preferida, la cámara de enfriamiento está adaptada para descargar el catalizador metálico particulado mediante un inyector de múltiples orificios (por ejemplo, un inyector de tipo cabezal de ducha).

Las paredes de la cámara de enfriamiento pueden ser calentadas selectivamente.

Las paredes de la cámara de enfriamiento pueden ser enfriadas selectivamente por exposición a un fluido refrigerante tal como agua, nitrógeno líquido o helio líquido.

45 El reactor de flujo pasante de temperatura controlada puede estar adaptado para introducir una fuente de carbono por una boquilla de inyección o un inyector de orificios múltiples (por ejemplo, un inyector de tipo cabezal de ducha).

Preferiblemente, la distancia entre el punto de descarga del catalizador metálico particulado y el punto de introducción de la fuente de carbono es de 10 cm o menos.

Preferiblemente, la temperatura del reactor de flujo pasante de temperatura controlada es controlada por calentamiento resistivo.

Preferiblemente, el reactor de flujo pasante de temperatura controlada está adaptado para proporcionar un gradiente de temperatura axial.

- 5 Las paredes del reactor de flujo pasante de temperatura controlada pueden ser enfriadas selectivamente por exposición a un fluido refrigerante tal como agua, nitrógeno líquido o helio líquido.

El reactor de flujo pasante de temperatura controlada puede ser cilíndrico.

- 10 En una realización preferida, el reactor de flujo pasante de temperatura controlada está equipado en o cerca de su extremo de aguas arriba con un colector para ayudar a la introducción radial de la fuente de carbono o la descarga del catalizador metálico particulado desde la cámara de enfriamiento radialmente al interior del reactor de flujo pasante de temperatura controlada.

La presente invención se describirá a continuación en un sentido no limitativo con referencia a los ejemplos y las figuras que se acompañan, en las que:

- 15 la figura 1 es una ilustración esquemática de una primera realización de un aparato de acuerdo con la invención que se usa para llevar a cabo una primera realización del procedimiento de la invención; y

la figura 2 se proporciona únicamente con fines ilustrativos y es una ilustración esquemática de un aparato que no forma parte de la invención.

Ejemplo 1

- 20 La figura 1 es una ilustración esquemática de una primera realización de un aparato de acuerdo con la invención designado generalmente por el número de referencia (1) que se usa para llevar a cabo una primera realización del procedimiento de la invención. El aparato (1) comprende una antorcha de plasma térmico de CC (9) equipada con una boquilla de inyección radial (8). El extremo de aguas abajo de la antorcha de plasma (9) es una boquilla de descarga (11) y está contenida en una cámara de enfriamiento (16). El aparato (1) comprende además un reactor de flujo pasante de temperatura controlada (10) aguas abajo de la cámara de enfriamiento (16) en el que el control de temperatura se logra mediante paredes cilíndricas (17) del reactor que son calentadas por elementos resistivos. Los ejes longitudinales de la antorcha de plasma (9), la cámara de enfriamiento (16) y el reactor de flujo pasante de temperatura controlada (10) son sustancialmente colineales y definen una trayectoria de flujo sustancialmente lineal.

- 25 El ferroceno (3) se sublima en un burbujeador (2) equipado con un controlador de presión (4), manómetro (5) y vacío (7) y es transportado por gas portador de hidrógeno (6) a través de un conjunto de alimentación (19) a la boquilla de inyección radial (8) de la antorcha de plasma (9). Se proporciona un conjunto de alimentación adicional (18) para introducir aditivos (tales como un aditivo que contenga carbono) al flujo de ferroceno (3) y gas portador de hidrógeno (6) en el conjunto de alimentación (19).

- 30 La antorcha de plasma (9) genera un flujo dirigido de plasma desde una mezcla de gases de trabajo Ar / H₂ (30/0,5 lpm). El ferroceno (3) es inyectado en la antorcha de plasma (9) a través de la boquilla de inyección radial (8) de tal manera que el impulso del chorro de impacto es suficiente para penetrar en la región de alta temperatura controlada del plasma (ver Rao, N.P, et al, Producción de materiales nanoestructurados por deposición hipersónica de partículas de plasma. Nanostructured Materials, 1997. 9 (1 - 8): pags. 129 - 132).

La temperatura controlada del burbujeador (2) y el caudal del gas portador de hidrógeno (6) contribuyen al impulso del chorro de impacto.

- 35 En el flujo dirigido de plasma generado por la antorcha de plasma (9), el ferroceno (3) se descompone en especies elementales o radicales denominadas "especies activadas". La entalpía del plasma que está determinada por la potencia eléctrica aplicada determina la tasa de disociación del ferroceno (3). Por lo tanto, la concentración de especies activadas es controlada en primer lugar por medio de la regulación de la potencia aplicada a la antorcha de plasma (9) (típicamente 5 - 10 Kw) y el flujo másico de ferroceno (3) y del gas portador de hidrógeno (6) (típicamente 10 - 30 lpm) en el interior de la antorcha de plasma (9).

- 40 Las especies activadas son nucleadas para formar grupos atómicos que a continuación crecen por medio de crecimiento superficial (conversión de gas a partículas) y colisiones de grupos (aglomeración y coalescencia de partícula - partícula). El crecimiento es una función de la concentración de las especies activadas, la concentración numérica de partículas nucleadas, el área de superficie disponible de las partículas, el tiempo de residencia, la temperatura controlada de las partículas y el efluente del plasma y la presión del sistema.

Después de la descarga del efluente de plasma desde la boquilla de descarga (11) como un chorro en el interior de la cámara de enfriamiento (16), los gases de enfriamiento son inyectados radialmente al interior de la cámara de enfriamiento (16) en las entradas (12) y son arrastrados turbulentamente en el efluente de plasma que sirve para enfriar rápidamente el flujo. Los gases de enfriamiento son hidrógeno y tiofeno. El enfriamiento rápido sobresatura las especies activadas y aumenta la tendencia a la nucleación de partículas y la aglomeración rápida posterior. Sin embargo, la dilución del efluente del plasma por los gases de enfriamiento reduce las colisiones de partículas para suprimir la tendencia creciente a la nucleación, controlando así el tamaño de las partículas. El tiofeno se descompone térmicamente en el efluente de plasma caliente (300 - 1000°C) para formar un recubrimiento en la superficie de las partículas de catalizador. Esto estabiliza las partículas de catalizador y mejora su efectividad en la producción de nanotubos de carbono en el reactor de flujo pasante de temperatura controlada (10). Se consiguen concentraciones de partículas de 10^6 a 10^{10} partículas \times cm^{-3} con diámetros en el rango de 1 a 50 nm.

Los tiempos de residencia en la cámara de enfriamiento (16) son deliberadamente cortos (típicamente de 10 a 1000 ms) para suprimir la aglomeración después de la nucleación y el crecimiento superficial. La temperatura controlada de las paredes de la cámara de enfriamiento (16) impacta en la descomposición del tiofeno y el recubrimiento de las partículas de catalizador. Mientras las paredes enfriadas por agua ayudan a reducir rápidamente la temperatura controlada del efluente del plasma, las paredes cerámicas mantienen una temperatura controlada alta (300 - 1600°C) que es útil en la descomposición del tiofeno.

Desde la cámara de enfriamiento (16), las partículas de catalizador son inyectadas axialmente en el reactor de flujo pasante de temperatura controlada (10) a través de un inyector de tipo cabezal de ducha (15). Una mezcla de metano (13) y gas portador de hidrógeno es inyectada radialmente a través de un colector circunferencial (270) en una posición axial dentro de los 10 cm del inyector del cabezal de ducha (15). La inyección radial de metano (13) sirve para recubrir el flujo del efluente de plasma cargado de partículas, reduciendo así las pérdidas por difusión de partículas de catalizador a las paredes (17) del reactor.

A medida que el metano (13) es calentado por medio de transferencia de calor por difusión desde las paredes (17) del reactor, comienza a descomponerse en la superficie de las partículas de catalizador para producir carbono atómico. La fuente de carbono se descompone catalíticamente sobre la nanopartícula. Cuando el carbono alcanza su límite de solubilidad en la nanopartícula del catalizador, el carbono es precipitado como nanotubos. A medida que las partículas de catalizador - nanotubos de carbono fluyen hacia abajo del reactor de flujo pasante de temperatura controlada (10), el crecimiento de carbono continúa hasta que las partículas salen por una salida (14) del reactor de flujo pasante de temperatura controlada (10) hacia el procesamiento aguas abajo y la recogida.

Ejemplo 2

La figura 2 se proporciona únicamente con fines ilustrativos y es una ilustración esquemática de un aparato que no forma parte de la invención, designado generalmente por el número de referencia (21).

El aparato (21) comprende una antorcha de plasma (29) acoplada inductivamente a RF equipada con una alimentación axial (50) en el extremo de aguas arriba (28). El extremo de aguas abajo de la antorcha de plasma (29) está contenido por una cámara de enfriamiento (216). El aparato (21) comprende además un reactor de flujo pasante de temperatura controlada (210) aguas abajo de la cámara de enfriamiento (216) en el que el control de temperatura se logra mediante paredes cilíndricas (217) del reactor calentadas por elementos resistivos. Los ejes longitudinales de la antorcha de plasma (29) y la cámara de enfriamiento (216) son sustancialmente colineales y definen una trayectoria de flujo sustancialmente lineal. El eje longitudinal del reactor de flujo pasante de temperatura controlada (210) es sustancialmente normal a los ejes longitudinales de la antorcha de plasma (29) y de la cámara de enfriamiento (216).

El ferroceno (23) es sublimado en un burbujeador (22) equipado con un controlador de presión (24), manómetro (25) y vacío (27) y es transportado por medio de gas portador de hidrógeno (26) a través de un conjunto de alimentación (219) a la alimentación axial (50) en el extremo de aguas arriba (28) de la antorcha de plasma (29). Se proporciona un conjunto de alimentación adicional (218) para introducir aditivos (tales como un aditivo que contiene carbono) al flujo de ferroceno (23) y gas portador de hidrógeno (26) en el conjunto de alimentación (219).

La antorcha de plasma (29) genera un flujo dirigido de plasma desde una mezcla de gases de trabajo Ar / H₂ (30/0,5 lpm). El ferroceno (23) es inyectado axialmente por la alimentación axial (50) en el extremo de aguas arriba (28) de la antorcha de plasma (29) con los gases de trabajo.

En el flujo dirigido de plasma generado por la antorcha de plasma (29), el ferroceno (23) se descompone en especies elementales o radicales denominadas "especies activadas" como se describe en el Ejemplo 1. La potencia aplicada a la antorcha de plasma (29) es típicamente de 5 - 30 Kw y el flujo másico de ferroceno (23) y gas portador de hidrógeno (26) en la antorcha de plasma (29) es típicamente de 10 - 30 lpm.

A continuación de la descarga del efluente de plasma desde el extremo de aguas abajo de la antorcha de plasma (29) en la cámara de enfriamiento (216), los gases de enfriamiento son inyectados radialmente en las entradas (212) y son

arrastrados turbulentamente en el efluente de plasma. Los gases de enfriamiento son hidrógeno y tiofeno. Los efectos de esto en términos de enfriamiento rápido y el impacto de la dilución y estabilización se describen en el Ejemplo 1.

El enfriamiento generalmente se produce a una velocidad más lenta que en la primera realización ya que el efluente de plasma está menos confinado, causando así un arrastre más lento de los gases de enfriamiento (típicamente 20 - 100°C). El enfriamiento más lento generalmente conduce a una distribución de tamaño más amplia de partículas de catalizador (desviación estándar geométrica > 1,5 en comparación con 1,3 - 1,5 para la primera realización). La dilución incrementada del efluente de plasma puede reducir la desviación estándar geométrica a 1,4 - 1,5. Por otro lado, la conversión de tiofeno es típicamente mayor que en la primera realización debido a que la totalidad del tiofeno pasa directamente a través de la región de plasma.

Una mezcla de metano (213) y gas portador de hidrógeno es inyectada axialmente desde un inyector de tipo cabezal de ducha (no mostrado) en el reactor de flujo pasante de temperatura controlada (210) y se deja calentar a una temperatura controlada superior a 800°C antes de la inyección de las partículas de catalizador. Desde la cámara de enfriamiento (216), las partículas de catalizador son inyectadas radialmente en el reactor de flujo pasante de temperatura controlada (210) por medio de un inyector de tipo cabezal de ducha (215) a través de un colector circunferencial (240). El metano comienza inmediatamente a descomponerse en la superficie de las partículas de catalizador para producir carbono atómico. El carbono atómico se reorganiza en la superficie del catalizador para comenzar el crecimiento de nanotubos de carbono en las partículas del catalizador. A medida que las partículas de nanotubos de catalizador - carbono fluyen hacia abajo del reactor de flujo pasante de temperatura controlada (210), el crecimiento de carbono continúa hasta que las partículas pasan por una salida (214) del reactor de flujo pasante de temperatura controlada (210) hacia el procesamiento aguas abajo y la recogida.

Ejemplo 3

En una realización adicional del procedimiento de la invención, un electrodo compuesto de un metal de transición sufre una ablación y es sublimado por una descarga de chispa de plasma en un flujo cruzado de gas de trabajo (típicamente 10 - 30 lpm de mezclas de argón, helio e hidrógeno). La ruptura de un campo eléctrico entre dos electrodos separados se logra aplicando un voltaje alterno de alta frecuencia a los electrodos. La descomposición hace que los electrones e iones bombardeen la superficie del electrodo metálico de transición desde el cual se realiza la ablación de los átomos metálicos de transición. La disipación de alta potencia por medio de la chispa provoca un aumento de la temperatura controlada y provoca que los átomos metálicos de transición también abandonen la superficie debido a la sublimación. Después de abandonar la superficie del electrodo, los átomos metálicos de transición se sobresaturaron casi de inmediato en el flujo cruzado frío (< 300°C) del gas de trabajo.

Tras la sobresaturación, las partículas se nuclean y crecen mediante conversión de gas a partícula y colisiones de partículas a partículas. El crecimiento es controlado aguas abajo mediante la inyección de un gas de enfriamiento rápido que sirve para enfriar el crecimiento y preservar el tamaño de las partículas.

Las partículas de catalizador son inyectadas axialmente en un reactor de flujo pasante de temperatura controlada. Una fuente de carbono (típicamente metano) y gas portador de hidrógeno es inyectada radialmente en el reactor de flujo pasante de temperatura controlada. El hidrógeno y el metano se precalientan a 800°C antes de la inyección radial. La superficie del catalizador es un sitio de activación para la descomposición del metano, lo cual es seguido por nucleación y crecimiento. A medida que las partículas de nanotubos de catalizador - carbono fluyen hacia abajo del reactor de flujo pasante de temperatura controlada, el crecimiento de carbono continúa hasta que las partículas salen de una salida del reactor de flujo pasante de temperatura controlada hacia el procesamiento y la recogida aguas abajo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de nanotubos de carbono que comprende:
 - (A) generar un flujo dirigido de plasma desde un gas de trabajo en un dispositivo generador de plasma (9);
 - 5 (B) introducir un catalizador metálico o un precursor de catalizador metálico (3) radialmente en el flujo dirigido de plasma en el dispositivo generador de plasma (9);
 - (C) descargar un efluente de plasma del dispositivo generador de plasma (9) en una cámara de enfriamiento (16);
 - (D) introducir uno o más gases de enfriamiento en la cámara de enfriamiento (16) para enfriar el efluente de plasma con el fin de producir un catalizador metálico particulado;
 - 10 (E) descargar el catalizador metálico particulado desde la cámara de enfriamiento (16) axialmente en un reactor de flujo pasante de temperatura controlada (10);
 - (F) introducir una fuente de carbono (13) radialmente en el reactor de flujo pasante de temperatura controlada (10) para producir nanotubos de carbono; y
 - 15 (G) descargar los nanotubos de carbono desde una salida de descarga (14) del reactor de flujo pasante de temperatura controlada (10).
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador metálico particulado es un catalizador metálico nanoparticulado.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el flujo dirigido de plasma es generado del gas de trabajo en la etapa (A) por corriente continua o un campo eléctrico de radiofrecuencia.
- 20 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de residencia en la cámara de enfriamiento rápido (16) es inferior a 1000 ms.
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (F) consiste en:

25 introducir la fuente de carbono (13) sustancialmente en un plano radial en una pluralidad de ángulos en el rango de - 90° a +90°.
6. Un aparato (1) de producción de nanotubos de carbono que comprende:

un dispositivo generador de plasma (9) para generar un flujo dirigido de plasma, en el que el dispositivo generador de plasma (9) comprende:

 - 30 una carcasa alargada que se extiende desde un extremo de aguas arriba hasta un extremo de aguas abajo,
 - una alimentación primaria en o cerca del extremo de aguas arriba de la carcasa alargada para alimentar un flujo pasante de un gas de trabajo desde el extremo de aguas arriba y más allá del extremo de aguas abajo de la carcasa alargada,
 - 35 una fuente de energía situada en posición intermedia de la corriente en la carcasa alargada que en uso es suficiente para inducir la ionización del gas de trabajo con el fin de generar el flujo dirigido de plasma y provocar la descarga de efluentes de plasma desde el extremo de aguas abajo de la carcasa alargada,
 - en el que el dispositivo generador de plasma (9) está adaptado para introducir un catalizador metálico o un precursor de catalizador metálico (3) radialmente en el interior del flujo dirigido de plasma,
 - 40 una cámara de enfriamiento (16) que contiene el extremo de aguas abajo de la carcasa alargada, en la que la cámara de enfriamiento (16) está adaptada para introducir uno o más gases de enfriamiento para enfriar el efluente de plasma con el fin de producir catalizador metálico particulado y además está adaptada para descargar axialmente el catalizador de partículas metálicas; y
 - 45 un reactor de flujo pasante de temperatura controlada (10) aguas abajo de la cámara de enfriamiento (16), en el que el reactor de flujo pasante de temperatura controlada (10) está adaptado para introducir radialmente una fuente de carbono (13),

en el que los ejes longitudinales del dispositivo generador de plasma (9), la cámara de enfriamiento (16) y el reactor de flujo pasante de temperatura controlada (10) son sustancialmente colineales y definen una trayectoria de flujo sustancialmente lineal.

- 5
7. Un aparato (1) de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la fuente de energía es un cátodo y un ánodo montado en posición intermedia en la carcasa alargada en una relación separada, entre los cuales, en uso, es formado un arco eléctrico.
8. Un aparato (1) de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la fuente de energía es una bobina de inducción montada en posición intermedia de la corriente en la carcasa alargada.
- 10
9. Un aparato (1) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el dispositivo generador de plasma (9) está adaptado para introducir un catalizador metálico o un precursor de catalizador metálico (3) radialmente en el flujo dirigido de plasma mediante una alimentación secundaria (8) en la carcasa alargada.
10. Un aparato (1) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que la distancia entre el punto de descarga del catalizador metálico particulado y el punto de introducción de la fuente de carbono (13) es de 10 cm o meno.

15

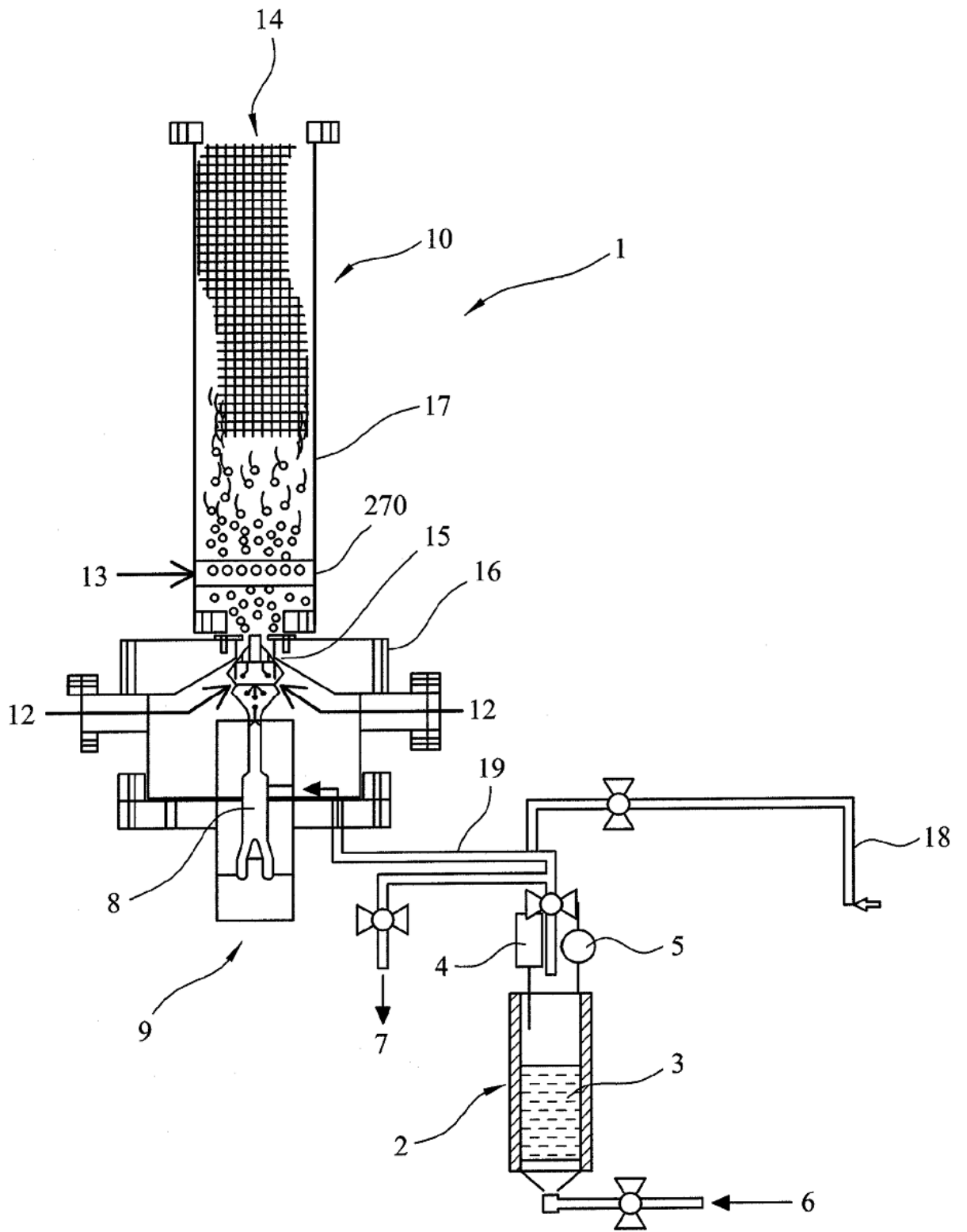


FIGURA 1

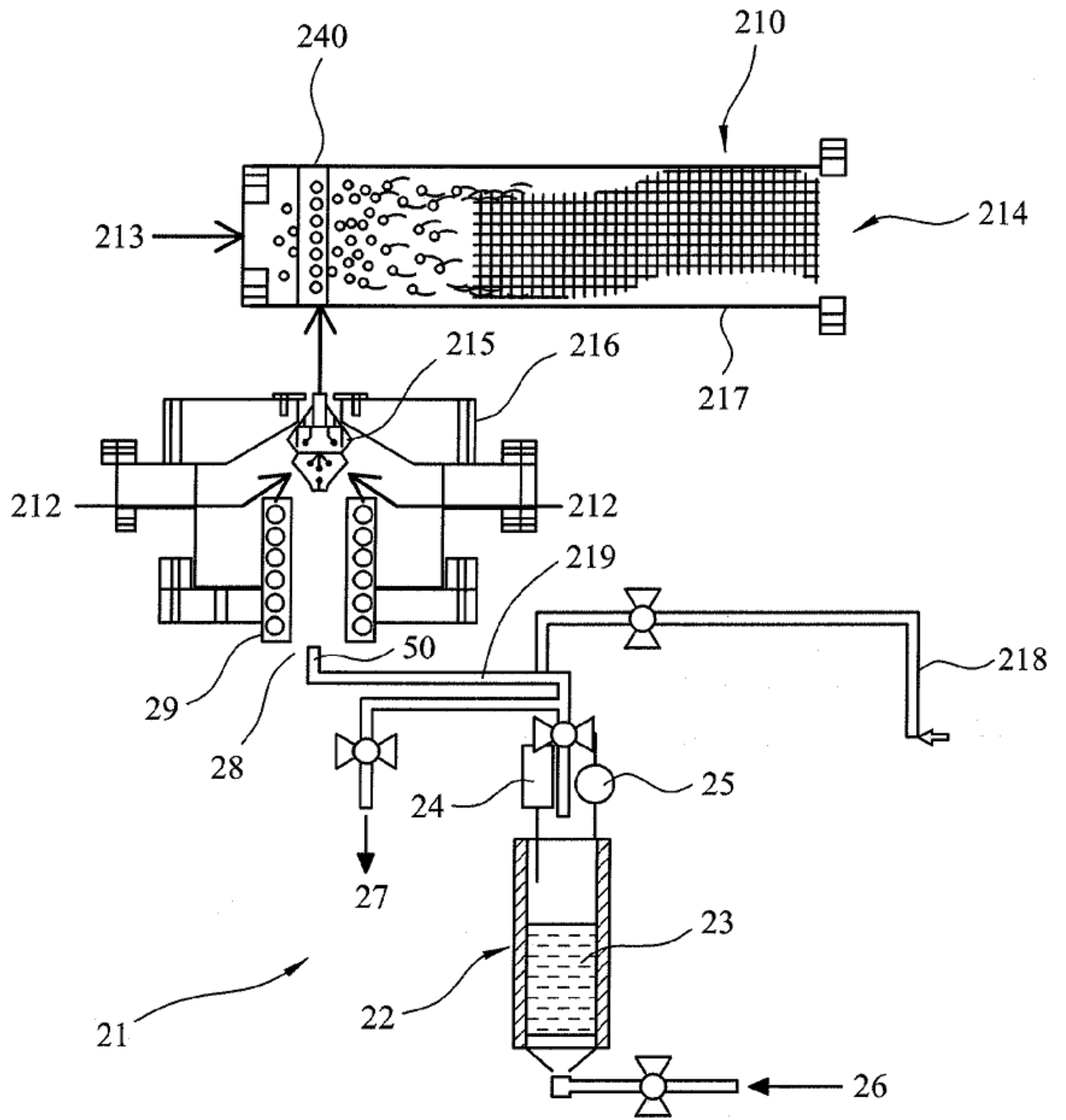


FIGURA 2