

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 025 467**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 21/04</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/18</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/847</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/887</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/00</b>	(2014.01)
<b>B01J 37/00</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/04</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/08</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2021 PCT/EP2021/064253**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2021 WO21239903**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2021 E 21727494 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2025 EP 4157518**

54 Título: **Catalizador mejorado para la producción de MWCNT**

30 Prioridad:

**29.05.2020 EP 20177383**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.06.2025**

73 Titular/es:

**NANOCYL S.A. (100.00%)  
Rue de l'Essor 4  
5060 Sambreville, BE**

72 Inventor/es:

**CHAN, FANG-YUE;  
HOULLE, MATTHIEU y  
JORIS, JEAN-PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 3 025 467 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

Catalizador mejorado para la producción de MWCNT

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un sistema catalizador soportado para la conversión de hidrocarburos en nanotubos de carbono y en particular a un catalizador soportado exento de hierro para un proceso de producción de nanotubos de carbono de pared múltiple con selectividad y rendimiento mejorados.

10

**Estado de la técnica**

Las nanoestructuras de carbono (CNS) se refieren colectivamente a estructuras de carbono de tamaño nanométrico que tienen varias formas, como nanotubos, nanopelos, fullerenos, nanoconos, nanocuernos y nanovarillas. Las nanoestructuras de carbono se pueden utilizar ampliamente en una variedad de aplicaciones tecnológicas por que poseen excelentes características.

15

Los nanotubos de carbono (CNT) son materiales tubulares que consisten en átomos de carbono dispuestos en un patrón hexagonal y tienen un diámetro de aproximadamente 1 a 100 nm. Los nanotubos de carbono exhiben propiedades aislantes, conductoras o semiconductoras dependiendo de su quiralidad inherente. Los nanotubos de carbono tienen una estructura en la que los átomos de carbono están unidos fuertemente entre sí mediante enlace covalente. Debido a esta estructura, los nanotubos de carbono tienen una fuerza de tracción aproximadamente 100 veces mayor que la del acero, son altamente flexibles y elásticos y son químicamente estables.

20

Los nanotubos de carbono se dividen en tres tipos: nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) que están compuestos por una sola lámina y tienen un diámetro de alrededor de 1 nm; nanotubos de carbono de pared doble (DWCNT) que están compuestos por dos láminas y tienen un diámetro de alrededor de 1,4 a alrededor de 3 nm; y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) que están compuestos por tres o más láminas y tienen un diámetro de alrededor de 5 a alrededor de 100 nm.

25

30

Los nanotubos de carbono se están investigando para su comercialización y aplicación en diversos campos industriales, por ejemplo, industria aeroespacial, pilas de combustible, material compuesto, biotecnología, farmacéutica, eléctrica/electrónica y semiconductores, debido a su elevada estabilidad química y elasticidad.

35

Los nanotubos de carbono se producen generalmente mediante diversas técnicas, como descarga por arco, ablación láser y deposición química de vapor. Sin embargo, la descarga por arco y la ablación láser no son apropiadas para la producción en masa de nanotubos de carbono y requiere elevados costes de producción de arco o costosos equipos láser. La deposición química catalítica de vapor (CCVD) de hidrocarburos sobre catalizadores metálicos proporciona, con respecto a otros métodos, rendimientos y calidad más elevados y simplifica el proceso de fabricación a una escala industrial.

40

La mayoría de investigaciones llevadas a cabo en la tecnología CCVD se centran actualmente en el desarrollo de nuevos catalizadores y condiciones de reacción para controlar el tipo (de pared simple, doble o múltiple), diámetro, longitud y pureza de nanotubos de carbono. Las propiedades estructurales, físicas y químicas de nanotubos de carbono se han relacionado con su capacidad de conductividad eléctrica, resistencia mecánica y propiedades térmicas, ópticas y magnéticas.

45

El documento WO 03/004410 A1 divulga una gran variedad de sistemas de óxido metálico (como Co, Fe, Ni, V, Mo y Cu) y soportes de catalizador (como Al(OH)<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ti(OH)<sub>4</sub>, Ce(OH)<sub>4</sub> y La(OH)<sub>3</sub>), para la producción de nanotubos de carbono de pared simple y de pared múltiple. Los diversos metales y mezclas de metales en este documento se probaron por sus propiedades de selectividad, es decir, la capacidad del catalizador para producir selectivamente nanotubos de pared simple, doble o múltiple con respecto a una cierta proporción de carbono amorfo o fibras formadas simultáneamente durante la reacción.

50

El documento EP 2 883 609 A1 divulga un catalizador soportado impregnado y un agregado de nanotubos de carbono que comprende el catalizador soportado impregnado, preparándose dicho catalizador soportado mediante adición secuencial de un ácido multicarboxílico y precursores del primer (Co) y segundo (Fe, Ni) componente catalítico a precursores del primer (Mo) y segundo (V) componente activo para obtener una disolución de metal acuosa transparente, impregnación de un soporte granular con la disolución de metal acuosa transparente, seguida de secado y calcinación, en donde el catalizador soportado tiene una densidad aparente de 0,8 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>.

60

El documento US 9 956 546 A1 divulga un catalizador para la producción de nanotubos de carbono que comprenden un soporte y un catalizador de grafitización soportado en el soporte, en donde el catalizador de metal de grafitización es un catalizador de metal multicomponente que comprende un catalizador principal y un catalizador auxiliar, en donde el catalizador principal se selecciona a partir de Co, Fe, y mezclas de los mismos, y el catalizador auxiliar es V, y en donde el catalizador es un catalizador soportado obtenido mediante calcinación de hidróxido de aluminio a una

65

temperatura de calcinación primaria de 250°C a 500°C para formar el soporte, soportando un precursor de metal catalítico en el soporte y calcinando el precursor de metal catalítico soportado en el soporte a una temperatura de calcinación secundaria de 450°C a 800°C.

5 El documento EP 3 053 877 A1 divulga un método para la producción de nanotubos de carbono que comprende principalmente calcinar un precursor de soporte que tiene un área superficial específica BET de 1 m<sup>2</sup>/g o menos a una temperatura de 100 a 450°C para formar un soporte, soportando un catalizador de metal de grafitización en el soporte, secundariamente calcinar el catalizador soportado en el soporte a una temperatura de 100 a 500°C para preparar el catalizador soportado, y poner en contacto el catalizador soportado con una fuente de carbono en fase gaseosa para formar nanotubos de carbono, en donde el precursor de soporte es trihidróxido de aluminio y en donde el catalizador de metal de grafitización es un catalizador de metal binario seleccionado a partir de Co/Mo, Co/V, Fe/Mo y Fe/V.

15 El documento US 2008 213160 A1 divulga un método para sintetizar un catalizador soportado con miras a la producción de nanotubos de carbono de pared múltiple que comprende los siguientes pasos: mezclar un polvo de Al(OH)<sub>3</sub> que tiene un tamaño de partícula inferior a alrededor de 80 µm con una disolución acuosa de una sal de hierro y cobalto, formando el conjunto una pasta; secar dicha pasta hasta obtener un polvo con un nivel de humedad inferior a alrededor de 5 % en peso; seleccionar la fracción de tamaño de partícula de dicho catalizador soportado que es inferior a alrededor de 63 µm; y producir nanotubos utilizando el catalizador soportado que tiene un tamaño de partícula inferior a alrededor de 63 µm.

20 El documento KR 101781252 divulga un método para la producción de agregados de nanotubos que comprende el tratamiento térmico de un precursor portador que comprende un hidróxido metálico estratificado y un hidróxido metálico no estratificado para formar un portador poroso; soportar un metal catalizador o un precursor de metal catalizador en el portador para formar un catalizador soportado; y formar un agregado de nanotubos de carbono en el que el catalizador soportado y el compuesto que contiene carbono se ponen en contacto entre sí bajo una región de calefacción para formar un haz y un agregado de nanotubos de carbono entrelazados. El metal catalizador combina un elemento seleccionado a partir de hierro, cobalto y níquel, un elemento seleccionado a partir de titanio, vanadio y cromo y un elemento seleccionado a partir de molibdeno (Mo) y tungsteno (W).

25 El documento EP 3 156 125 A1 divulga un método para la producción de un agregado de nanotubos de carbono que comprende:

- 35 - mezclar un soporte con una disolución acuosa de un precursor catalítico de metal de grafitización para formar una pasta;
- secar la pasta para eliminar agua, seguido de calcinación para obtener un catalizador soportado; y
- 40 - poner en contacto el catalizador soportado con un compuesto que contiene carbono bajo calentamiento para que reaccionen entre sí,
- en donde la tasa de eliminación de agua de la pasta se ajusta a 5 hasta 30 % en peso para controlar la densidad aparente de los nanotubos de carbono.

45 El catalizador de grafitización es un catalizador que contiene hierro (Fe) o un catalizador multicomponente que comprende uno o más metales seleccionados a partir de cobalto (Co), molibdeno (Mo) y vanadio (V).

50 El documento EP 3 053 880 A1 divulga un método para la producción de un agregado de nanotubos de carbono que comprende calcinar hidróxido de aluminio a una temperatura de calcinación primaria de 100°C a 500°C para formar un soporte; soportar un precursor de metal catalítico en el soporte; calcinar el soporte que contiene catalizador a una temperatura de calcinación secundaria de 100°C a 800°C para obtener un catalizador soportado; y poner en contacto el catalizador soportado con un compuesto que contiene carbono bajo calentamiento para que reaccionen entre sí, en donde la temperatura de calcinación primaria, la temperatura de calcinación secundaria, la cantidad de catalizador soportado o el tiempo de reacción se controlan de tal manera que el agregado de nanotubos de carbono tiene una densidad aparente de 10 kg/m<sup>3</sup> o más. El metal catalítico comprende Fe, Co, Mo, V o una combinación de dos o más de los mismos. El catalizador de metal de grafitización puede ser un catalizador compuesto formado por un catalizador principal y un catalizador auxiliar. En este caso, el catalizador principal puede incluir hierro (Fe) o cobalto (Co) y el catalizador auxiliar puede ser molibdeno (Mo), vanadio (V) o una combinación de los mismos. Se añade un ácido orgánico en una relación molar de 5:1 a 30:1 en relación con el metal catalítico para la preparación del catalizador soportado.

60 Los nanotubos de carbono han atraído la atención como materiales de electrodo potenciales en baterías de litio.

65 Las típicas baterías de iones de litio utilizan ánodos de carbono (electrodo negativo) y cátodos de óxido de metal de transición litiado (electrodo positivo) situados en lados opuestos de un separador polimérico microporoso.

Una pila de iones de litio comienza su vida con todo el litio en el cátodo y, durante la carga, un porcentaje de este litio se traslada al cátodo y se intercala con el ánodo de carbono.

5 Un fallo en baterías de iones de litio es el resultado de una formación de dendritas en la batería. Las dendritas son depósitos de metal microscópicos que se pueden formar en la célula. La formación de dendrita comienza generalmente en el ánodo y crea un atajo interno cuando se extiende a través del separador al cátodo.

10 Cuando las impurezas de hierro de cualquier electrodo se disuelven en el electrolito, existe un riesgo significativo de que estas impurezas migren al ánodo e inicien el crecimiento de dendrita por deposición. Por este motivo, se requieren materiales exentos de hierro como material de electrodo.

Cuando se utilizan MWCNT como material de electrodo, surge el riesgo de fallo de batería provocado por esas dendritas.

15 En consecuencia, se deben evitar MWCNT que comprenden componentes de hierro intersticiales obtenidos mediante un proceso que utiliza un sistema catalítico que comprende un catalizador de grafitización.

20 Por lo tanto, existe una necesidad de MWCNT producidos mediante un proceso CCVD de hidrocarburos a través de catalizadores metálicos exentos de hierro con selectividad y productividad mejoradas.

### **Objetivo de la invención**

25 El objetivo de la presente invención es divulgar un catalizador exento de hierro para la preparación de MWCNT y un método para su preparación, así como el uso de esos nanotubos de carbono en baterías.

### **Resumen de la invención**

La presente invención divulga un catalizador soportado exento de hierro como se define en la reivindicación 1.

30 La presente invención divulga además un método para la producción del catalizador soportado exento de hierro que comprende los pasos de:

- 35 - poner en contacto una disolución acuosa, que comprende uno o más ácido(s) policarboxílico(s) y/o la(s) sal(es) de ácidos policarboxílicos con uno o más precursor(es) a base de vanadio y opcionalmente uno o más precursor(es) a base de molibdeno;
- 40 - poner en contacto el uno o más precursor(es) a base de cobalto con la disolución acuosa que comprende el (los) precursor(es) a base de vanadio y el (los) precursor(es) a base de molibdeno adicional para formar una mezcla a base de agua de precursores catalíticos;
- 45 - poner en contacto hidróxido de aluminio, que tiene una BET comprendida entre 3 y 18 m<sup>2</sup>/g, con la mezcla a base de agua que comprende los precursores catalíticos para formar una mezcla a base de agua de hidróxido de aluminio y los precursores catalíticos;
- 50 - secar la mezcla a base de agua de hidróxido de aluminio y los precursores catalíticos para formar una mezcla seca;
- calcinar la mezcla desecada a una temperatura de al menos 200°C para formar un producto calcinado;
- molturar el producto calcinado para dar un polvo.

Las realizaciones preferentes del método para la producción del catalizador soportado exento de hierro de la presente invención divulgan una o más de las siguientes características:

- 55 - la mezcla a base de agua de hidróxido de aluminio y los precursores catalíticos se seca a una temperatura predeterminada de al menos 100°C durante al menos 1 hora con un flujo de aire de al menos 0,1 m<sup>3</sup>/h;
- 60 - la mezcla a base de agua de hidróxido de aluminio y los precursores catalíticos se seca a una temperatura predeterminada comprendida entre 100 y 150°C durante un periodo comprendido entre 1 hora y 10 horas con un flujo de aire comprendido entre 0,1 m<sup>3</sup>/h y 1 m<sup>3</sup>/h.
- la mezcla a base de agua de hidróxido de aluminio y los precursores catalíticos se seca mediante secado por pulverización;
- 65 - la mezcla desecada se calcina a una temperatura comprendida entre 200 y 600°C durante un periodo comprendido entre 1 hora y 24 horas con un flujo de aire comprendido entre 0,1 m<sup>3</sup>/h y 1 m<sup>3</sup>/h;

- el producto calcinado se moltura para dar un polvo con un diámetro de partícula medio volumétrico ( $D_{50}$ ) de menos de 450  $\mu\text{m}$ ;
  - 5 - el hidróxido de aluminio está caracterizado por un área superficial específica (BET) comprendida entre 5 y 16  $\text{m}^2/\text{g}$ ;
  - el hidróxido de aluminio se selecciona a partir de gibbsita o bayerita;
  - 10 - el (los) precursor(es) a base de cobalto, el (los) precursor(es) a base de vanadio, el (los) precursor(es) a base de molibdeno y el precursor de soporte tienen una pureza de al menos 95 %;
  - el precursor a base de cobalto es acetato de cobalto(II) tetrahidrato y/o nitrato de cobalto(II) hexahidrato, el precursor a base de vanadio es metavanadato de amonio y el precursor a base de molibdeno es heptamolibdato de amonio tetrahidrato;
  - 15 - el ácido policarboxílico es una mezcla de ácido cítrico y ácido málico, en donde la relación molar ácido málico / ácido cítrico está entre 0,5 y 5.
- 20 La presente invención divulga además un método para la producción de nanotubos de carbono de pared múltiple a partir del catalizador soportado exento de hierro que comprende los pasos de:
- cargar el catalizador en un reactor;
  - 25 - calentar el catalizador a una temperatura comprendida entre 500°C y 900°C;
  - suministrar una fuente de carbono al reactor mientras se mantiene la temperatura comprendida entre 500°C y 900°C;
  - 30 - poner en contacto el catalizador con la fuente de carbono durante un periodo de tiempo de al menos 1 minuto.

Las realizaciones preferentes del método para la producción de nanotubos de carbono de pared múltiple de la presente invención divulgan una o más de las siguientes características:

- 35 - el espacio tiempo entre catalizador y fuente de carbono está entre 0,1 y 0,8 g.h/mol;
  - la fuente de carbono se selecciona a partir del grupo formado por metano, etileno, acetileno, metanol, etanol y mezclas de los mismos.
- 40 La presente invención divulga además nanotubos de carbono de pared múltiple obtenidos mediante el método para la producción de nanotubos de carbono de pared múltiple de la presente invención, que comprende entre 0,1 y 13 % en peso, preferentemente 1 y 10 % en peso de catalizador soportado exento de hierro, obteniéndose dicho catalizador soportado exento de hierro mediante el método para la preparación del catalizador soportado exento de hierro de la presente invención.
- 45 La presente invención divulga además una matriz polimérica que comprende dichos nanotubos de carbono de pared múltiple, obtenidos mediante el método de la invención.
- 50 La presente invención divulga además el uso de dichos nanotubos de carbono de pared múltiple, obtenidos mediante el método de la invención, en baterías.

### **Descripción detallada de la invención**

- 55 La presente invención divulga un catalizador exento de hierro soportado que da lugar a una selectividad aumentada en la producción de nanotubos de pared múltiple con características específicas, obteniéndose dicha selectividad de pared múltiple mejorada en un rendimiento elevado al tiempo que se reduce el consumo de catalizador. La presente invención también divulga un proceso atractivo económicamente para la obtención de dicho catalizador soportado.
- 60 Con catalizador exento de hierro, la presente invención se refiere a que el contenido en hierro se reduce tanto como sea posible, con la excepción de trazas inevitables. No obstante, el contenido en hierro con el contenido general de metal de transición es menos de 1000 ppm, preferentemente menos de 500 ppm, más preferentemente menos de 200 ppm, del modo más preferente menos de 100 ppm.
- 65 En una primera realización de la presente invención, el catalizador soportado es un catalizador de dos componentes exento de hierro que comprende un primer componente catalítico a base de cobalto y un segundo componente catalítico a base de vanadio, ambos preferentemente en forma de óxido, y soportado en un soporte que comprende

óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y/o hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e hidróxido de óxido de aluminio ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) (en lo sucesivo denominado el "elemento de soporte").

5 En una segunda realización de la presente invención, el catalizador soportado es un catalizador de tres componentes exento de hierro que comprende un primer componente catalítico a base de cobalto, un segundo componente catalítico a base de vanadio y un componente catalítico a base de molibdeno, todos preferentemente en forma de óxido, y soportado en un soporte que comprende óxido de aluminio y/o hidróxido de aluminio e hidróxido de óxido de aluminio (en lo sucesivo denominado el "elemento de soporte").

10 Preferentemente, el precursor de soporte es hidróxido de aluminio, más preferentemente gibbsita o bayerita.

Preferentemente, el precursor de soporte está caracterizado por un diámetro de partícula medio volumétrico ( $D_{50}$ ) de menos de  $70 \mu\text{m}$  y un área superficial específica de menos de  $20 \text{m}^2/\text{g}$ .

15 Preferentemente, el precursor de soporte es gibbsita, caracterizada por un área superficial específica entre 3 y  $18 \text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente entre 5 y  $16 \text{m}^2/\text{g}$ .

20 Preferentemente, el precursor catalítico a base de cobalto del catalizador de grafitización se obtiene a partir de un precursor a base de cobalto, siendo dicho precursor una sal de cobalto, un óxido de cobalto o un compuesto de cobalto como  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y  $\text{Co}(\text{Oac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

25 Preferentemente, el precursor catalítico a base de vanadio del catalizador de grafitización se obtiene a partir de un precursor a base de vanadio, siendo dicho precursor una sal de vanadio, un óxido de vanadio o un compuesto de vanadio como  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .

Preferentemente, el precursor catalítico a base de molibdeno del catalizador de grafitización se obtiene a partir de un precursor a base de molibdeno, siendo dicho precursor una sal de molibdeno, un óxido de molibdeno o un compuesto de molibdeno como  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ .

30 La presente invención divulga además un método para la producción de dicho catalizador soportado que comprende los pasos de:

- añadir:

35 o en el método de la primera realización, una cantidad específica de agua que comprende una cantidad específica de uno o más ácido(s) policarboxílico(s) y/o las sales de los mismos a una cantidad específica de uno o más precursor(es) a base de vanadio y mezclar hasta obtener una disolución transparente;

40 o en el método de la segunda realización, una cantidad específica de agua que comprende una cantidad específica de uno o más ácido(s) policarboxílico(s) y/o las sales de los mismos a una cantidad específica de uno o más precursor(es) a base de vanadio y una cantidad específica de uno o más precursor(es) a base de molibdeno, y mezclar hasta obtener una disolución transparente;

45 - poner en contacto el uno o más precursor(es) a base de cobalto con la disolución acuosa que comprende el (los) precursor(es) a base de vanadio y el (los) precursor(es) a base de molibdeno opcional(es), en donde dicho uno o más precursores a base de cobalto se añaden en forma de un polvo o un polvo humectado o una disolución acuosa o cualquier forma que tenga un contenido de agua comprendido entre polvo y disolución acuosa;

50 - añadir el precursor de soporte y mezclar durante al menos 1 minuto;

- secar la mezcla por medios apropiados, preferentemente a una temperatura predeterminada fija de al menos  $100^\circ\text{C}$  durante al menos 1 hora con un flujo de aire de al menos  $0,1 \text{m}^3/\text{h}$ ;

55 - calcinar la mezcla por medios apropiados, preferentemente a una temperatura predeterminada fija de al menos  $200^\circ\text{C}$  durante al menos 1 hora con un flujo de aire de al menos  $0,1 \text{m}^3/\text{h}$ ;

60 - molturar el producto calcinado a un diámetro de partícula medio volumétrico ( $D_{50}$ ) de menos de  $450 \mu\text{m}$ .

Los ácidos policarboxílicos utilizados en el método de la presente invención se seleccionan preferentemente a partir del grupo compuesto por ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ácidos tetracarboxílicos y mezclas de los mismos. Ejemplos de tales ácidos multicarboxílicos incluyen ácido oxálico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido málico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido cítrico, ácido 2-buteno-1,2,3-tricarboxílico y ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico.

Con sales de ácido policarboxílico, la presente invención se refiere a ácido policarboxílico, en donde al menos un grupo ácido carboxílico se convierte en una sal de amonio o metal alcalino.

5 Preferentemente, el ácido policarboxílico es ácido cítrico o ácido málico; preferentemente, la sal de ácido policarboxílico es la sal de amonio.

10 Preferentemente, se añaden uno o más ácido(s) policarboxílico(s) y/o sal(es) de los mismos en una cantidad tal que la disolución acuosa resultante comprende entre 0,5 y 25 %, más preferentemente entre 4 y 15 % de ácido(s) policarboxílico(s) y/o sal(es).

15 Preferentemente, el ácido policarboxílico utilizado en el método de la presente invención es una mezcla de ácido cítrico y ácido málico, en donde la relación molar ácido málico / ácido cítrico está entre 0,5 y 5, preferentemente entre 1,5 y 2,5.

20 En el método de la primera realización, se añaden 1000 g de un precursor de soporte a una mezcla acuosa obtenida a partir del mezclado de una disolución acuosa que comprende 5 a 70 g de precursor a base de vanadio en 300 a 3000 g de agua y entre 80 y 850 g de precursor a base de cobalto como polvo o como mezcla acuosa que comprende hasta 3000 g de agua.

25 En el método de la segunda realización, se añaden 1000 g de un precursor de soporte a una mezcla acuosa obtenida a partir del mezclado de una disolución acuosa que comprende 5 a 70 g de precursor a base de vanadio y 1 a 15 g de precursor a base de molibdeno en 300 a 3000 g de agua y entre 80 y 850 g de precursor a base de cobalto como polvo o como mezcla acuosa que comprende hasta 3000 g de agua.

30 En el método según la presente invención:

- se añade agua a una temperatura comprendida entre 20 y 90°C, preferentemente entre 50 y 70°C, que comprende uno o más ácido(s) policarboxílico(s) y/o sal(es) de ácido(s) policarboxílico(s) al precursor a base de vanadio y el precursor a base de molibdeno opcional y se mezcla, por ejemplo por medio de un mezclador de palas durante un periodo comprendido entre 5 y 60 minutos, preferentemente entre 10 y 20 minutos;

35 - se añade el precursor de cobalto, ya sea como polvo, como precursor humectado o como disolución acuosa, a la disolución acuosa que comprende el precursor a base de vanadio y el precursor de molibdeno opcional; cuando se añade como un precursor humectado o como una disolución acuosa, se añade agua a una temperatura comprendida entre 20 y 90°C, preferentemente entre 50 y 70°C, al precursor a base de cobalto y se mezcla durante un periodo comprendido entre 5 y 60 minutos, preferiblemente entre 10 y 20 minutos;

40 - se añade precursor de soporte y se mezcla (para evitar la aglomeración) a la disolución acuosa que comprende precursor a base de cobalto, precursor a base de vanadio y el precursor de molibdeno opcional;

- después de completar la adición de precursor de soporte, la pasta resultante se mezcla además durante un periodo comprendido entre 5 y 60 minutos, preferiblemente durante un periodo comprendido entre 10 y 20 minutos;

45 - se transfiere la pasta a crisoles cerámicos con una gran abertura y se calienta;

50 o como primer paso a una temperatura comprendida entre 100 y 150°C, preferentemente entre 110 y 130°C durante un periodo comprendido entre 60 y 600 minutos, preferentemente entre 150 y 330 minutos, obteniéndose dicha temperatura utilizando un gradiente de calefacción comprendido entre 1,0 y 5,0°C/min; y un flujo de aire entre 0,1 y 1,0 m<sup>3</sup>/h, preferentemente entre 0,4 y 0,6 m<sup>3</sup>/h; y posteriormente

55 o como segundo paso a una temperatura comprendida entre 200 y 600°C, preferentemente entre 220 y 550°C, más preferentemente entre 250 y 550°C durante un periodo comprendido entre 1 hora y 24 horas, preferentemente entre 60 y 600 minutos, más preferentemente entre 150 y 330 minutos, obteniéndose dicha temperatura utilizando un gradiente de calefacción comprendido entre 1,0 y 5,0°C/min y un flujo de aire entre 0,1 y 1,0 m<sup>3</sup>/h, preferentemente entre 0,4 y 0,6 m<sup>3</sup>/h;

60 - se molutra el producto calcinado a un diámetro de partícula medio volumétrico (D<sub>50</sub>) de menos de 450 μm, preferentemente menos de 250 μm.

65 Después de ambos ciclos de calefacción, el precursor de soporte se convierte en un producto calcinado, es decir, el soporte, que comprende uno o más componentes seleccionados a partir del grupo que consiste en hidróxidos, hidróxidos de óxido y óxidos, mientras que los precursores de catalizador se convierten en óxidos, en donde el catalizador de grafitización está presente preferentemente como un óxido mixto.

El tipo de fuente de calor utilizada en ambos ciclos de calefacción no está limitado y puede ser, por ejemplo, calefacción por inducción, calefacción radiante, láser, IR, microondas, plasma, UV o calentamiento de plasmón de superficie.

5 Los inventores han observado que la BET del precursor de soporte,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , es un parámetro importante para la obtención de un catalizador soportado exento de hierro que permite la producción de MWCNT en un rendimiento de carbono elevado.

10 En el método según la presente invención, la BET del precursor de soporte  $\text{Al}(\text{OH})_3$  está comprendida entre 3 y 18  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente entre 5 y 16  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La conversión de gibbsita a boehmita, estudiada mediante difracción de rayos X, se describe, por ejemplo, por A.M.d A. Cruz et al. en Applied Catalysis A: General 167 (1998), págs. 203-213.

15 El análisis cualitativo y cuantitativo de hidróxido de óxido de aluminio (boehmita) en óxido de aluminio (bauxita) mediante difracción de rayos X se describe, por ejemplo, por G.A.B. Soares et al. en Rev. Esc. Minas, 2014, vol.67, n.1, págs. 41-46.

20 Los inventores han experimentado que la presencia de hidróxido de óxido de aluminio en el catalizador soportado exento de hierro se puede identificar fácilmente con certeza mediante difracción de rayos X, sin embargo, esta cuantificación está sujeta a incertidumbre y, por lo tanto, se debe limitar a una estimación del porcentaje en peso de  $\text{AlO}(\text{OH})$  en el total de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{AlO}(\text{OH})$ .

25 Aparte de eso, los inventores han observado que el hidróxido de óxido de aluminio está presente en una cantidad de al menos 30 % en peso, preferentemente de al menos 40 % en peso, más preferentemente de al menos 50 % en peso, más preferentemente de al menos 60 % en peso e incluso de al menos 70 % en peso del total de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{AlO}(\text{OH})$ .

30 En el método de la presente invención, el primer ciclo de calefacción, destinado a secar la pasta, se puede reemplazar mediante métodos de secado alternativos bien conocidos en la técnica, o combinaciones de los mismos. Entre estos, se utilizan ampliamente secado flash o secado por pulverización.

Un catalizador soportado típico según la presente invención se representa mediante la fórmula  $(\text{Co}_x\text{V}_w)\text{O}_y \cdot (\text{soporte})_z$  o  $(\text{Co}_x\text{V}_w\text{Mo}_x)\text{O}_y \cdot (\text{soporte})_z$ .

35 El catalizador de grafitización de dos componentes exento de hierro está caracterizado por que:

- 40 - comprende hidróxido de óxido de aluminio, preferentemente al menos 30 % en peso de hidróxido de óxido de aluminio basado en el peso total de óxido de aluminio, hidróxido de aluminio e hidróxido de óxido de aluminio;
- la relación másica de cobalto a aluminio está entre  $5,8 \cdot 10^{-2}$  y  $5,8 \cdot 10^{-1}$ , preferentemente entre  $1,2 \cdot 10^{-1}$  y  $4,3 \cdot 10^{-1}$ .
- 45 - la relación másica de vanadio a aluminio está entre  $5,8 \cdot 10^{-3}$  y  $8,7 \cdot 10^{-2}$ , preferentemente entre  $1,2 \cdot 10^{-2}$  y  $5,8 \cdot 10^{-2}$ .

El catalizador de grafitización de dos componentes exento de hierro está caracterizado además por que la relación másica de cobalto a vanadio está comprendida entre 2 y 15, preferentemente entre 3,0 y 11.

50 El catalizador de grafitización de tres componentes exento de hierro está caracterizado por que:

- 55 - comprende hidróxido de óxido de aluminio, preferentemente al menos 30 % en peso de hidróxido de óxido de aluminio basado en el peso total de óxido de aluminio, hidróxido de aluminio e hidróxido de óxido de aluminio;
- la relación másica de cobalto a aluminio está entre  $5,8 \cdot 10^{-2}$  y  $5,8 \cdot 10^{-1}$ , preferentemente entre  $1,2 \cdot 10^{-1}$  y  $4,3 \cdot 10^{-1}$ .
- 60 - la relación másica de vanadio a aluminio está entre  $5,8 \cdot 10^{-3}$  y  $8,7 \cdot 10^{-2}$ , preferentemente entre  $1,2 \cdot 10^{-2}$  y  $5,8 \cdot 10^{-2}$ ; y
- la relación másica de molibdeno a aluminio está entre  $1,2 \cdot 10^{-3}$  y  $2,3 \cdot 10^{-2}$ , preferentemente entre  $1,7 \cdot 10^{-3}$  y  $1,7 \cdot 10^{-2}$ .

El catalizador de grafitización de tres componentes exento de hierro está caracterizado además por que la relación de masa de cobalto a la masa combinada de vanadio y molibdeno está comprendida entre 2 y 15, preferentemente entre 3,0 y 11.

5 Para la preparación de MWCNT, el catalizador exento de hierro soportado se pone en contacto con una fuente de carbono en la fase gaseosa.

10 El uso del catalizador soportado permite el crecimiento de los nanotubos de carbono mediante síntesis química de vapor a través de descomposición de la fuente de carbono, lo que conduce a la producción del agregado de nanotubos de carbono.

15 Según la síntesis química de vapor, el catalizador de grafitización exento de hierro se carga en un reactor y la fuente de carbono en la fase gaseosa se suministra entonces al reactor a presión ambiental y a alta temperatura para producir el agregado de nanotubos de carbono en el que los nanotubos de carbono crecen sobre el catalizador soportado. Como se describió anteriormente, los nanotubos de carbono crecen por descomposición térmica de un hidrocarburo como fuente de carbono. El hidrocarburo descompuesto térmicamente se infiltra y se satura en el catalizador de grafitización y el carbono se deposita desde el catalizador de grafitización saturado para formar estructuras de anillo hexagonal.

20 La síntesis química de vapor se puede realizar de tal manera que el catalizador soportado se alimente al reactor y se introduzca la menos una fuente de carbono seleccionada a partir del grupo compuesto por hidrocarburos saturados C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidrocarburos insaturados C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> y mezclas de los mismos, opcionalmente junto con un gas reductor (por ejemplo hidrógeno) y un gas portador (por ejemplo nitrógeno) en el reactor a una temperatura igual o superior a la temperatura de descomposición térmica de la fuente de carbono en la fase de gas a una temperatura igual o inferior al punto de fusión del catalizador de grafitización, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 25 500 y alrededor de 900°C, preferentemente entre 600 y 800°C, más preferentemente entre 650 y 750°C. Los nanotubos de carbono pueden crecer durante 1 minuto a 5 horas, preferentemente 1 minuto a 30 minutos después de introducir la fuente de carbono en el catalizador soportado.

30 Preferentemente, el espacio tiempo, definido como el peso de catalizador soportado en gramos dividido entre el flujo de corriente de reactivo en mol/h, en condiciones de temperatura y presión estándar, está comprendido entre 0,1 y 0,8 g.h/mol, preferentemente entre 0,2 y 0,6 g.h/mol durante un periodo comprendido entre 10 y 30 minutos, preferentemente entre 15 y 25 minutos.

35 El tipo de fuente de calor para el tratamiento térmico utilizada en el método para la preparación de MWCNT no está limitado y puede ser, por ejemplo, calefacción por inducción, calefacción radiante, láser, IR, microondas, plasma, UV o calentamiento de plasmón de superficie.

40 Cualquier fuente de carbono que pueda suministrar carbono y que pueda existir en la fase gaseosa a una temperatura de 300°C o más se puede utilizar sin limitación particular para la síntesis química de vapor. El material carbonoso en fase gaseosa puede ser cualquier compuesto que contenga carbono, pero preferentemente es un compuesto que está compuesto por hasta 6 átomos de carbono, más preferentemente un compuesto que está compuesto por hasta 4 átomos de carbono. Ejemplos de tales materiales carbonosos en fase gaseosa incluyen, entre otros, monóxido de carbono, metano, etano, etileno, metanol, etanol, acetileno, propano, propileno, butano, butadieno, pentano, penteno, 45 ciclopentadieno, hexano, ciclohexano, benceno y tolueno. Estos materiales carbonosos en fase gaseosa se pueden utilizar por separado o como mezcla entre sí. El gas mezclado de gas reductor (por ejemplo hidrógeno) y gas portador (por ejemplo nitrógeno) transporta la fuente de carbono, evita que los nanotubos de carbono se quemen a temperatura elevada y ayuda a la descomposición de la fuente de carbono.

50 El catalizador exento de hierro según la presente invención permite la producción de MWCNT en un rendimiento de carbono comprendido entre 800 y 2500 % en peso, preferentemente entre 1000 y 2400 % en peso, más preferentemente entre 1100 y 2300 % en peso.

55 El rendimiento de carbono en % en peso se define como:

$$100 (m_{\text{tot}} - m_{\text{cat}}) / m_{\text{cat}}$$

en donde  $m_{\text{tot}}$  es el peso total de producto tras la reacción y  $m_{\text{cat}}$  es el peso de catalizador utilizado para la reacción.

## 60 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustrativos pretenden meramente ejemplificar la presente invención, pero no pretenden limitar o definir de otro modo el alcance de la presente invención.

65 **Ejemplo 1. Síntesis del catalizador de grafitización de dos componentes exento de hierro.**

Se añadieron 5000 partes en peso de agua a 60°C, que comprendían 277 en peso de ácido cítrico y 387 partes en peso de ácido málico, a 333 partes en peso de metavanadato de amonio, y se mezclaron durante 15 minutos utilizando un mezclador de palas, dando como resultado una primera disolución acuosa.

5 De modo similar, se añadieron 5000 partes en peso de agua a 60°C a 4109 partes en peso de acetato de cobalto(II) tetrahidrato y se mezclaron durante 15 minutos utilizando un mezclador de palas, dando como resultado una segunda disolución acuosa.

10 La segunda disolución acuosa se añadió a la primera disolución acuosa y se mezcló durante 15 minutos utilizando un mezclador de palas.

15 A la mezcla de la primera y segunda disolución acuosa se añadieron 13333 partes en peso de hidróxido de aluminio (Apyral® 200 SM - Nabaltec), con área superficial específica (BET) de 15 m<sup>2</sup>/g, y se mezclaron durante 15 minutos utilizando un mezclador de palas.

La pasta obtenida de este modo se transfirió después a crisoles cerámicos con una gran abertura y se sometieron a un proceso de calefacción, en donde la pasta se calentó a 120°C con un gradiente de calefacción de 2°C/min y un flujo de aire de 0,5 m<sup>3</sup>/h y se mantuvo a 120°C durante 5 horas.

20 Después de 5 horas a 120°C, la pasta se calentó adicionalmente a una temperatura de 400°C con un gradiente de calentamiento de 2°C/min y se mantuvo a 400°C durante 5 horas manteniendo un flujo de aire de 0,5 m<sup>3</sup>/h.

El material sólido obtenido de este modo se enfrió a temperatura ambiente y se molturó por medio de un molino cónico para dar un polvo caracterizado por un diámetro de partícula mediano volumétrico (D<sub>50</sub>) de 120 µm.

25 **Ejemplo 2. Síntesis del catalizador de grafitización de tres componentes exento de hierro**

Se repitió el Ejemplo 1 con la excepción de que se añadieron 5000 partes en peso de agua a 60°C, que comprendían 277 en peso de ácido cítrico y 387 partes en peso de ácido málico, a 340 partes en peso de metavanadato de amonio y 64 partes en peso de heptamolibdato de amonio tetrahidrato, dando como resultado una primera disolución acuosa. La segunda disolución acuosa se obtiene mediante adición de 5000 partes en peso de agua a 60°C a 4931 partes en peso de acetato de cobalto(II) tetrahidrato

35 A la mezcla de la primera y segunda disolución acuosa se añadieron 13333 partes en peso de hidróxido de aluminio (Apyral® 200 SM - Nabaltec), con un área superficial específica (BET) de 15 m<sup>2</sup>/g, y se mezclaron durante 15 minutos utilizando un mezclador de palas.

**Ejemplos 3 a 8**

40 En los Ejemplos 3 a 8:

- el precursor a base de vanadio es metavanadato de amonio;
- el precursor a base de molibdeno es heptamolibdato de amonio tetrahidrato;
- 45 - el precursor basado en cobalto es acetato de cobalto(II) tetrahidrato para el Ejemplo 3 y los Ejemplos 5 a 8;
- el precursor basado en cobalto es nitrato de cobalto(II) hexahidrato para el Ejemplo 4
- 50 - Al(OH)<sub>3</sub> del Ejemplo 3 es ALOLT 59 AF (Inotal) caracterizado por una BET de 5,4 m<sup>2</sup>/g
- Al(OH)<sub>3</sub> del Ejemplo 4 es Hydral 710 (Huber) caracterizado por una BET de 4 m<sup>2</sup>/g;
- Al(OH)<sub>3</sub> de los Ejemplos 5 y 6 es Apyral 40 CD (Nabaltec) caracterizado por una BET de 3,5 m<sup>2</sup>/g;
- 55 - Al(OH)<sub>3</sub> de los Ejemplos 7 y 8 es Martinal OL-111 LE (Huber) caracterizado por una BET de 10-12 m<sup>2</sup>/g.

60 Los Ejemplos 3 a 7 se preparan utilizando las condiciones de proceso del Ejemplo 1, es decir, condiciones de temperatura y periodo de tiempo de mezclado, secado y calcinación (temperatura, gradiente de calefacción, tiempo, flujo de aire) y condiciones de molturación para obtener un D<sub>50</sub> de alrededor de 120 µm, con la excepción de que el precursor a base de cobalto se añade como un polvo a la disolución acuosa que comprende el precursor a base de vanadio y el precursor a base de molibdeno opcional, comprendiendo dicha disolución acuosa 5000 partes en peso de agua.

65 El Ejemplo 8 es un ejemplo comparativo en donde el precursor de soporte se calcina antes de añadirse y mezclarse con la mezcla acuosa que comprende el precursor a base de cobalto, el precursor a base de vanadio y el precursor a

base de molibdeno. El precursor de soporte se impregna primero con agua y se agita durante 12 horas a 60°C antes de secarse a 60°C y 100 mbar. Posteriormente, el soporte desecado se calcina a una temperatura de 400°C durante 5 horas bajo una atmósfera de nitrógeno, tras lo cual el soporte calcinado se añade a la mezcla acuosa de precursores de catalizador. La mezcla acuosa que comprende el precursor a base de cobalto, el precursor a base de vanadio y el precursor a base de molibdeno se obtiene a partir de la adición de precursor a base de cobalto como un polvo a la disolución acuosa que comprende el precursor a base de vanadio, el precursor a base de molibdeno y 5000 partes en peso de agua. La pasta resultante se calentó a 120°C con un gradiente de calefacción de 2°C/min y un flujo de aire de 0,5 m<sup>3</sup>/h y se mantuvo a 120°C durante 5 horas. Posteriormente, la pasta se calentó adicionalmente a una temperatura de 400°C con un gradiente de calentamiento de 2°C/min y se mantuvo a 400°C durante 5 horas manteniendo un flujo de aire de 0,5 m<sup>3</sup>/h. No se detectaron picos de difracción correspondientes a boehmita, AlO(OH).

En la Tabla 1 se presentan las cantidades de precursores de catalizador, de precursor soporte y ácido(s) policarboxílico(s) y/o las sales de los mismos en partes para 5000 partes en peso de agua para los Ejemplos 3 a 8.

15 **Tabla 1**

Ejemplo	Precursor de soporte	Precursor de cobalto	Precursor de vanadio	Precursor de molibdeno	Ácido cítrico	Ácido málico	Sal dibásica de ácido cítrico
3	3335	835	35		85	35	
4	3335	970	100	5	50		85
5	6667	2667	267	33	200	296	
6	6250	1200	70	60		135	120
7	6665	1810	225	55	140	195	
8	2500	1430	65	10	105		

#### **Síntesis de MWCNT**

20 Se dispersó 1,0 g del catalizador de grafitización soportado exento de hierro de los Ejemplos 1 a 8 en un recipiente de cuarzo que se llevó posteriormente al centro de un reactor tipo tubo de cuarzo con una entrada y una salida.

El centro del reactor de tubo de cuarzo donde se encuentra el recipiente que comprende el catalizador se calentó a una temperatura de 700°C.

25 Posteriormente se dejó que el gas etileno, nitrógeno e hidrógeno fluyeran a través del reactor de tubo de cuarzo a una tasa de flujo de 1,744 l/min (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); 0,857 l/min (N<sub>2</sub>) y 0,286 l/min (H<sub>2</sub>) durante 20 minutos.

30 En la Tabla 2 se indica el rendimiento de carbono (columna 8) para el MWCNT (Ejemplos A a H) (columna 1) preparado utilizando los catalizadores de los Ejemplos 1 a 8 (columna 2).

La Tabla 2 muestra además

- 35 - la relación de cobalto a aluminio del catalizador soportado (columna 3);
- la relación de vanadio a aluminio del catalizador soportado (columna 4);
- la relación de molibdeno a aluminio del catalizador soportado (columna 5);
- 40 - la relación de cobalto a vanadio para el catalizador soportado de grafitización de dos componentes exento de hierro y la relación de cobalto y vanadio y molibdeno para el catalizador soportado de grafitización de tres componentes exento de hierro (columna 6).
- 45 - la BET (m<sup>2</sup>/g) de los respectivos precursores de soporte Al(OH)<sub>3</sub> (columna 7).

Tabla 2

Ejemplo MWCNT	de	Ejemplo catalizador	de	Catalizador soportado exento de hierro					MWCNT
				Co/Al	V/Al	Mo/Al	Co/V (Mo)	+ BET (m <sup>2</sup> /g)	Al(OH) <sub>3</sub>
A		1		2,12 10 <sup>-1</sup>	3,11 10 <sup>-2</sup>		6,7	15	1953
B		2		2,53 10 <sup>-1</sup>	3,20 10 <sup>-2</sup>	7,54 10 <sup>-3</sup>	6,4	15	2076
C		3		1,71 10 <sup>-1</sup>	1,26 10 <sup>-2</sup>		13,6	5,4	1161
D		4		1,71 10 <sup>-1</sup>	3,78 10 <sup>-2</sup>	2,36 10 <sup>-3</sup>	4,3	4	891
E		5		2,71 10 <sup>-1</sup>	5,07 10 <sup>-2</sup>	7,78 10 <sup>-3</sup>	4,7	3,5	891
F		6		1,31 10 <sup>-1</sup>	1,36 10 <sup>-2</sup>	1,50 10 <sup>-3</sup>	4,6	3,5	919
G		7		1,85 10 <sup>-1</sup>	4,25 10 <sup>-2</sup>	1,25 10 <sup>-2</sup>	3,4	10 - 12	1862
H		8		3,91 10 <sup>-1</sup>	3,16 10 <sup>-2</sup>	5,49 10 <sup>-3</sup>	10,6	10 - 12	554

5 Como aparece claramente en la Tabla 2, los catalizadores soportados exentos de hierro según la presente invención (Ejemplos 1 a 7) dan lugar a un MWCNT (Ejemplos A a G) con un rendimiento de carbono de al menos 800 %, contrariamente al MWCNT obtenido a partir de un proceso que utiliza un catalizador soportado exento de hierro (Ejemplo 8), en donde el precursor soportado se calcina antes de impregnación con los precursores de catalizador. Se obtienen MWCNT con el máximo rendimiento de carbono a partir de catalizadores soportados exentos de hierro, preparados a partir del precursor de catalizador Al(OH)<sub>3</sub>, caracterizado por una BET comprendida entre 10 y 15 m<sup>2</sup>/g. El catalizador soportado exento de hierro del Ejemplo 8 (= ejemplo comparativo) da lugar a un MWCNT (Ejemplo H) con un rendimiento de carbono de 554 %, aunque dicho catalizador soportado se prepara a partir del precursor de soporte Al(OH)<sub>3</sub> con una BET de 10 - 12 m<sup>2</sup>/g. Para el catalizador soportado exento de hierro del Ejemplo 8 (= ejemplo comparativo), no se detectaron picos de difracción correspondientes a boehmita, AlO(OH).

15 Los inventores han observado sorprendentemente que una temperatura de calcinación de la mezcla desecada de hidróxido de aluminio y los precursores catalíticos comprendida entre 200°C y 600°C resulta en nanotubos de carbono de pared múltiple con un rendimiento de carbono elevado, contrariamente a los nanotubos de carbono de pared múltiple resultantes de un catalizador soportado obtenido a partir de la misma mezcla desecada pero calcinada a una temperatura por encima de 600°C.

20 Los inventores han observado asimismo que también el método de secado tiene una influencia, aunque en menor medida, en el rendimiento de carbono de los nanotubos de carbono de pared múltiple finales.

25 la influencia de la temperatura de calcinación se refleja en las relaciones de intensidad de picos de difracción en el patrón de XRD del catalizador soportado, registrados en el rango 2θ de 10° a 80°.

30 En el patrón XRD, un pico de difracción con intensidad máxima en un ángulo 2θ de 35° a 38° se define como "a". Cuando la intensidad del pico de difracción a un ángulo 2θ de 17° a 22° se define como "b" y la intensidad del pico de difracción a un ángulo 2θ de 63° a 67° se define como "c", los nanotubos de carbono de pared múltiple con rendimiento de carbono elevado se preparan cuando se utiliza el catalizador soportado exento de hierro donde se cumplen ambas condiciones de relaciones de intensidad (b/a y c/a), estando la relación b/a comprendida entre 0,10 y 0,7 y la relación c/a comprendida entre 0,51 y 0,7.

35 En la Tabla 3 se presenta el valor del ángulo 2θ, la intensidad neta a dicho ángulo 2θ y las relaciones de intensidad b/a y c/a del catalizador soportado, obtenidas a partir de diferentes métodos de secado y temperaturas de calcinación.

En la Tabla 4 se presenta el rendimiento de carbono en % en peso de MWCNT del Ejemplo B, obtenido a partir del catalizador soportado exento de hierro del Ejemplo 2 para el secado del precursor de catalizador:

40 - durante 5 horas a 120°C, en donde la pasta de precursor se calentó a 120°C con un gradiente de calefacción de 2°C/min y un flujo de aire de 0,5 m<sup>3</sup>/h;

## ES 3 025 467 T3

- dilución de la pasta de precursor, de manera que 10.000 partes de pasta de precursor se convierten en 25.000 partes de dispersión de precursor, suficientemente fluido para el bombeo peristáltico al equipo de secado por pulverización GB-210A de Yamato Scientific con ajustes:

- 5
  - o soplador: 0,5 m<sup>3</sup>/h (= flujo de aire caliente para el secado))
  - o atomizador: 0,1 MPa (= presión de aire que genera el pulverizador)
- 10
  - o temperatura de secado : 150 °C (= temperatura de aire en la entrada de la columna de secado)
  - o bomba: 7 (= tasa de flujo de líquido bombeado, dependiendo de la velocidad de la bomba y la viscosidad del líquido y, por lo tanto, de su dilución. En el presente experimento, la tasa de flujo es igual a +/- a 17 g / min.)

15 Los inventores han observado que la calcinación de la mezcla desecada de hidróxido de aluminio y los precursores de catalizador a una temperatura de 700°C da lugar a nanotubos de carbono de pared múltiple con bajo rendimiento de carbono; a una temperatura de calcinación de 700°C no se cumple la relación de intensidad (b/a). No se detectan picos de difracción correspondientes a boehmita (AlO(OH)).

20 Se obtuvo un rendimiento de carbono reducido en % en peso en relación con el rendimiento de carbono, en % en peso, del MWCNT del Ejemplo B (Rendimiento de Carbono = 2076 %), al repetir el Ejemplo B utilizando el catalizador de grafitización de tres componentes exento de hierro del Ejemplo 2, pero calcinado durante 5 horas a 550°C y 700°C respectivamente. Como tal, se observó una reducción de alrededor de 14 % de rendimiento de carbono, en relación con el rendimiento de carbono del Ejemplo B, para el catalizador del Ejemplo 2, pero calcinado durante 5 horas a 550°C (Rendimiento de Carbono = 1781 %), mientras que se observó una reducción de 42 % de rendimiento de carbono, en relación con el rendimiento de carbono del Ejemplo B, para el catalizador del Ejemplo 2, pero calcinado durante 5 horas a 700°C (Rendimiento de Carbono = 1211 %).

30 El catalizador de grafitización de tres componentes exento de hierro desecado por pulverización del Ejemplo 2, calcinado durante 1 hora a 600°C, dio como resultado MWCNT en un rendimiento de carbono de 1840 %.

Tabla 3

temperatura de calcinación	tiempo de calcinación	de secado	a (35-38°)		b (17-22°)		b/a	c (63-67°)		c/a
			ángulo	intensidad de red	ángulo	intensidad de red		ángulo	intensidad de red	
250°C	5h	horno	36.730	4246	20.325	2836	0.668	66.393	2641	0.622
400°C	5h	horno	36.947	3665	19.543	831	0.227	65.368	2528	0.69
550°C	5h	horno	36.867	6767	19.048	1016	0.15	65.278	3510	0.519
700°C	5h	horno	36.913	8639	19.215	621	0.072	65.544	5169	0.598

35 Tabla 4

	200°C		250°C		400°C		550°C		700°C	
	Secado en horno	Secado por pulverización	Secado en horno	Secado por pulverización	Secado en horno	Secado por pulverización	Secado en horno	Secado por pulverización	Secado en horno	Secado por pulverización
1h	1846%	1755%	1864%	2035%	2227%	2216%	2079%	2084%	1203%	900%
5h	1833%	1779%	2130%	2047%	2076%	2249%	1781%	1887%	1211%	652%
24h	1852	1763	2158%	2102%	2147%	2172%	1844%	1975%	652%	627%

## REIVINDICACIONES

1. Catalizador soportado exento de hierro para la conversión selectiva de hidrocarburos a nanotubos de carbono, comprendiendo dicho catalizador cobalto y vanadio como metales catalíticos activos en cualquier estado de oxidación sobre un soporte de catalizador que comprende al menos 30 % en peso de hidróxido de óxido de aluminio basado en el total de hidróxidos de aluminio y/u óxidos de aluminio e hidróxido de óxido de aluminio, determinado mediante difracción de rayos X, en donde:
- la relación másica de cobalto a vanadio está entre 2 y 15;
  - la relación másica de cobalto a aluminio está entre  $5,8 \cdot 10^{-2}$  y  $5,8 \cdot 10^{-1}$ ,
  - la relación másica de vanadio a aluminio está entre  $5,8 \cdot 10^{-3}$  y  $8,7 \cdot 10^{-2}$ .
2. El catalizador soportado exento de hierro de la reivindicación 1, en donde:
- la relación másica de cobalto a vanadio está entre 3,0 y 11;
  - la relación másica de cobalto a aluminio está entre  $1,2 \cdot 10^{-1}$  y  $4,3 \cdot 10^{-1}$ ,
  - la relación másica de vanadio a aluminio está entre  $1,2 \cdot 10^{-2}$  y  $5,8 \cdot 10^{-2}$ .
3. El catalizador exento de hierro según la reivindicación 1 o 2, que comprende molibdeno como catalizador activo adicional, en donde:
- la relación másica de molibdeno a aluminio está entre  $1,2 \cdot 10^{-3}$  y  $2,3 \cdot 10^{-2}$ ; y
  - la relación másica de cobalto a la masa combinada de vanadio y molibdeno está entre 2 y 15.
4. El catalizador exento de hierro de la reivindicación 3, en donde:
- la relación másica de molibdeno a aluminio está entre  $1,7 \cdot 10^{-3}$  y  $1,7 \cdot 10^{-2}$ ; y
  - la relación másica de cobalto a la masa combinada de vanadio y molibdeno está entre 3 y 11.
5. El catalizador exento de hierro según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 4, en donde el soporte de catalizador comprende al menos 40 % en peso de hidróxido de óxido de aluminio basado en el total de hidróxidos de aluminio y/u óxidos de aluminio e hidróxido de óxido de aluminio, determinado mediante difracción de rayos X.
6. Método para la producción del catalizador soportado exento de hierro de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende los pasos de:
- poner en contacto una disolución acuosa que comprende uno o más ácido(s) policarboxílico(s) y/o la(s) sal(es) de ácidos policarboxílicos con uno o más precursor(es) a base de vanadio y opcionalmente con uno o más precursor(es) a base de molibdeno;
  - poner en contacto el uno o más precursor(es) a base de cobalto con la disolución acuosa que comprende el (los) precursor(es) a base de vanadio y el (los) precursor(es) a base de molibdeno adicional para formar una mezcla a base de agua de precursores catalíticos;
  - poner en contacto hidróxido de aluminio, que tiene una BET comprendida entre 3 y  $18 \text{ m}^2/\text{g}$ , con la mezcla a base de agua que comprende los precursores catalíticos para formar una mezcla a base de agua de hidróxido de aluminio y los precursores catalíticos;
  - secar la mezcla a base de agua de hidróxido de aluminio y los precursores catalíticos para formar una mezcla seca;
  - calcinar la mezcla desecada a una temperatura comprendida entre  $200^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  para formar un producto calcinado que comprende al menos 30 % en peso de hidróxido de óxido de aluminio basado en el total de hidróxidos de aluminio y/u óxidos de aluminio e hidróxido de óxido de aluminio, determinado mediante difracción de rayos X;
  - molturar el producto calcinado para dar un polvo.
7. El método según la reivindicación 6, en donde la mezcla a base de agua de hidróxido de aluminio y los precursores catalíticos se seca a una temperatura predeterminada de al menos  $100^\circ\text{C}$  durante al menos 1 hora con un flujo de aire de al menos  $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ .
8. El método según las reivindicaciones 6 o 7, en donde la mezcla a base de agua de hidróxido de aluminio y los precursores catalíticos se seca a una temperatura predeterminada comprendida entre  $100$  y  $150^\circ\text{C}$  durante un periodo comprendido entre 1 hora y 10 horas con un flujo de aire comprendido entre  $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$  y  $1 \text{ m}^3/\text{h}$ .
9. El método según la reivindicación 6, en donde la mezcla a base de agua de hidróxido de aluminio y los precursores catalíticos se seca mediante secado por pulverización.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde la mezcla desecada se calcina a una temperatura comprendida entre  $220$  y  $550^\circ\text{C}$  durante un periodo comprendido entre 1 hora y 24 horas con un flujo de aire comprendido entre  $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$  y  $1 \text{ m}^3/\text{h}$ .
11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en donde el producto calcinado se moltura para dar un polvo con un diámetro de partícula medio volumétrico ( $D_{50}$ ) de menos de  $450 \mu\text{m}$ .
12. El método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en donde el hidróxido de aluminio está **caracterizado por** un área superficial específica (BET) comprendida entre 5 y  $16 \text{ m}^2/\text{g}$ .

13. El método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, en donde el hidróxido de aluminio se selecciona a partir de gibbsita o bayerita.
- 5 14. El método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, en donde el (los) precursor(es) a base de cobalto, el (los) precursor(es) a base de vanadio, el (los) precursor(es) a base de molibdeno y el precursor de soporte tienen una pureza de al menos 95 %.
- 10 15. El método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14, en donde el precursor a base de cobalto es acetato de cobalto(II) tetrahidrato y/o nitrato de cobalto(II) hexahidrato, el precursor a base de vanadio es metavanadato de amonio y el precursor a base de molibdeno es heptamolibdato de amonio tetrahidrato.
- 15 16. El método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15, en donde el ácido policarboxílico es una mezcla de ácido cítrico y ácido málico, en donde la relación molar ácido málico / ácido cítrico está entre 0,5 y 5.
- 20 17. Método para la producción de nanotubos de carbono de pared múltiple a partir del catalizador soportado exento de hierro de la reivindicación 1 a 5, obtenido según el método de las reivindicaciones 6 a 16, que comprende los pasos de:  
- cargar el catalizador en un reactor;  
- calentar el catalizador a una temperatura comprendida entre 500°C y 900°C;  
- suministrar una fuente de carbono al reactor mientras se mantiene la temperatura comprendida entre 500°C y 900°C;  
- poner en contacto el catalizador con la fuente de carbono durante un periodo de tiempo de al menos 1 minuto.
- 25 18. El método según la reivindicación 17, en donde el espacio tiempo entre catalizador y fuente de carbono está entre 0,1 y 0,8 g.h/mol, en donde el espacio tiempo se define como el peso de catalizador soportado en gramos dividido entre el flujo de corriente de reactivo en mol/h, en condiciones de temperatura y presión estándar.
- 30 19. El método según la reivindicación 17 o 18, en donde la fuente de carbono se selecciona a partir del grupo formado por metano, etileno, acetileno, metanol, etanol y mezclas de los mismos.
- 35 20. Nanotubos de carbono de pared múltiple, obtenidos mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, que comprende entre 0,1 y 13 % en peso, preferentemente 1 y 10 % en peso de catalizador según la reivindicación 1 a 5.
21. Matriz polimérica que comprende nanotubos de carbono de pared múltiple según la reivindicación 20.
22. Uso de los nanotubos de carbono de pared múltiple según la reivindicación 20 en baterías.