

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 029 486**

51 Int. Cl.:

C01B 32/15 (2007.01)

C01B 32/162 (2007.01)

C01B 32/18 (2007.01)

C01B 32/186 (2007.01)

C01B 32/205 (2007.01)

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 35/00 (2014.01)

D01F 9/127 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2016** **PCT/AU2016/000298**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.03.2017** **WO17031529**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2016** **E 16838114 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2025** **EP 3341328**

54 Título: **Un proceso para controlar la morfología del grafito**

30 Prioridad:

26.08.2015 AU 2015903458

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

24.06.2025

73 Titular/es:

HAZER GROUP LIMITED (100.00%)
Level 9, 99 St Georges Terrace
Perth, WA 6000, AU

72 Inventor/es:

CORNEJO, ANDREW;
LU, HAIBO y
CHUA, HUI TONG

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 029 486 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

Un proceso para controlar la morfología del grafito

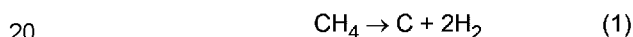
5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para controlar la morfología del grafito en un proceso para la producción de grafito.

10 **Antecedentes de la técnica**

El carbono sólido, o más particularmente el grafito, se considera un material clave en el emergente mercado de tecnología verde. Se ha demostrado que es útil en el almacenamiento de energía, los vehículos eléctricos, la energía fotovoltaica y los equipos electrónicos modernos. Como las diferentes morfologías del grafito que presentan diferentes propiedades, las utilidades comerciales del grafito también dependen en gran medida de la morfología.

El gas natural puede craquearse catalíticamente en gas de carbono sólido e hidrógeno según la ecuación (1).



$$25 \quad \Delta H_{\text{craqueado, 298K}} = 74,81 \text{ kJ/mol}, \Delta G_{\text{craqueado, 298K}} = 50,72 \text{ kJ/mol}$$

En tal proceso, el material de carbono sólido se deposita sobre la superficie del catalizador y se desarrolla gas hidrógeno. Hay un gran número de catalizadores conocidos para el proceso, que incluyen metales preciosos, metales de transición y catalizadores a base de carbono.

Si bien el proceso anterior es conocido, no se ha explotado comercialmente por una serie de razones económicas que se relacionan principalmente con los costes subyacentes del catalizador, en el suministro inicial y en los costes en reciclar y regenerar el catalizador. El catalizador particular utilizado también tiene un gran impacto en la morfología del carbono sólido producido, al tiempo que ofrece muy pocos medios de control.

La publicación "Effect of Ni, Fe and Fe-Ni alloy catalysts on the synthesis of metal contained carbon nano-onions and studies of their electrochemical hydrogen storage properties", de Chenguang Zhang y col., en JOURNAL OF ENERGY CHEMISTRY, vol. 23, n.º 3, 1 de mayo de 2014, páginas 324-330, describe estudios comparativos y sistemáticos sobre la morfología, las características estructurales y la cristalinidad gráfica de tres tipos diferentes productos de nanocarbón de carbono (CNO, por sus siglas en inglés).

La publicación "Synthesis of carbon nanotubes, carbon spheres and slices of vertically aligned multi-walled carbon nanotubes", de Shushan Yao, en Advanced Materials Research, Scientific. Net, CH, vol. 306-307, 1 de agosto de 2011, páginas 1325-1329, describe nanotubos de carbono, esferas de carbono y cortes de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWNT, por sus siglas en inglés) alineados verticalmente que se sintetizaron simultáneamente mediante deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés).

La publicación "Low-temperature synthesis of graphene on Fe₂O₃ using inductively coupled plasma chemical vapor deposition", de Lam Van Nang y otros, en Materials Letters, vol. 92, 1 de febrero de 2013, páginas 437-439, describe el grafeno sintetizándose directamente a tan bajo como 700 °C en un sustrato de Fe₂O₃/Si utilizando la deposición de vapor química con plasma acoplado inductivamente (ICP), y la película de nanografeno sintetizándose sobre SiO₂ y zafiro incluso a 1000 °C.

Existe una necesidad significativa de procesos y catalizadores nuevos y mejorados para la conversión catalítica de hidrocarburos en hidrógeno y un carbono sólido que sean estables y comercialmente valiosos, al tiempo que permitan controlar la morfología del carbono producido.

La explicación anterior de los antecedentes de la técnica está prevista para facilitar la comprensión de la presente invención únicamente. Debe tenerse en cuenta que la explicación no es un reconocimiento o admisión de que alguno de los materiales a los que se hace referencia fuera parte del conocimiento general común en Australia en la fecha de prioridad de la solicitud.

Resumen de la invención

El alcance de la presente invención está según el conjunto de reivindicaciones adjunto. Según la presente invención, se proporciona un proceso para controlar la morfología del grafito en un proceso para la producción de grafito, comprendiendo el proceso:

- 5 poner en contacto a temperatura elevada, un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono;

10 en donde la temperatura está entre 600 °C y 1000 °C y una presión entre 1 bar (g) y 10 bar (g), y en donde tanto la temperatura como la presión se establecen dentro de intervalos de valores predeterminados para sintetizar selectivamente material grafitico seleccionado del grupo que consiste en nanocébollas de carbono (CNO), microcapas de carbono (CMS, por sus siglas en inglés) y/o grafeno, y en donde el gas hidrocarburo se selecciona de metano y gas natural.

15 A lo largo de esta memoria descriptiva, a menos que el contexto requiera lo contrario, se entenderá que el término “sintetizar selectivamente” se refiere a la síntesis preferencial de una morfología sobre las otras. Si bien el proceso de la presente invención producirá con frecuencia una mezcla de morfologías, el solicitante ha determinado que la selección de la temperatura y la presión del proceso tiene un efecto sobre la morfología del grafito producido de este modo.

20 A lo largo de esta memoria descriptiva, a menos que el contexto requiera lo contrario, se apreciará que el proceso de la presente invención puede realizarse a más de una temperatura y/o presión dentro de un intervalo específico. Por ejemplo, si se proporciona un intervalo de temperatura de 600 °C a 800 °C, el paso de poner en contacto el catalizador que contiene metal con un gas de hidrocarburo podría realizarse inicialmente a 600 °C, con la temperatura aumentándose a 800 °C durante el contacto del catalizador que contiene metal con un gas de hidrocarburo.

25 Similarmente, si se proporciona un intervalo de presión de 0 bar (g) a 8 bar (g), el paso de poner en contacto el catalizador que contiene metal con un gas de hidrocarburo podría realizarse inicialmente a 0 bar (g), aumentando la presión a 8 bar (g) durante el contacto del catalizador que contiene metal con un gas de hidrocarburo.

30 A lo largo de esta memoria descriptiva, a menos que el contexto requiera lo contrario, el término “selectividad” se refiere al porcentaje del material grafitico producido con la morfología deseada.

A lo largo de esta memoria descriptiva, a menos que el contexto requiera lo contrario, el término “bar (g)” se refiere a la presión manométrica. Como entenderá el destinatario experto, la presión manométrica se refiere a la presión en bar por encima de la presión ambiente.

35 Como se utiliza en esta memoria descriptiva, el término “intervalos de valores predeterminados” se refiere a un intervalo particular de presiones y temperaturas que puede seleccionar el experto en la técnica para sintetizar selectivamente material grafitico con una morfología deseada. El experto en la técnica podría seleccionar una temperatura o temperaturas y una presión o presión apropiadas dentro de estos intervalos para sintetizar selectivamente el material grafitico deseado.

40

En una forma de la presente invención, el catalizador que contiene metal es un catalizador sintético que contiene metal. A lo largo de esta memoria descriptiva, a menos que el contexto requiera lo contrario, se entenderá que el término “sintético” implica que el material se ha sintetizado a través de técnicas químicas. Los catalizadores sintéticos que contienen metales son típicamente de alta pureza.

45

En una forma de la presente invención, el catalizador sintético que contiene metal es un material que contiene óxido de hierro sintético. En una forma de la presente invención, el óxido de hierro es un catalizador que contiene metal sintético Fe_2O_3 o Fe_3O_4 .

50

En una forma alternativa de la presente invención, el catalizador que contiene metal no es sintético. A lo largo de esta memoria descriptiva, a menos que el contexto requiera lo contrario, se entenderá que el término “no sintético” implica que el material no se ha sintetizado a través de técnicas químicas. Si bien el término “no sintético” incluye los materiales de origen natural, no debe entenderse que excluye los materiales que han pasado por beneficios físicos tales como la trituración y el cribado o la clasificación.

55

En una forma de la presente invención, el catalizador que contiene metal es un material que contiene óxido de hierro no sintético. En una forma de la presente invención, el catalizador que contiene metal es un mineral que contiene óxido de hierro no sintético. En una forma de la presente invención, el mineral que contiene óxido de hierro no sintético es mineral de hierro. El mineral de hierro puede ser mineral de hierro de hematita o mineral de hierro de goetita.

60

En una forma de la presente invención, el catalizador que contiene metal puede experimentar un paso de pretratamiento para aumentar su efecto catalítico. Los pasos de pretratamiento incluyen la prerreducción a altas temperaturas. Ventajosamente, los inventores han descubierto que las temperaturas elevadas de la presente invención pueden obviar tal paso de pretratamiento.

65

Como entendería un experto en la técnica, el material grafitico puede existir de muchas formas, tales como:

las fibras gráficas, que son estructuras de carbono fibrosas variando típicamente de 100 nm a 100 micrones de longitud, los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés, que son nanoestructuras cilíndricas que comprenden láminas gráficas únicas o múltiples alineadas concéntricamente o perpendicular a un eje central también entran en el ámbito de las fibras gráficas;

nanocebollas de carbono (CNO), que son estructuras que consisten en múltiples láminas gráficas esféricas que se estratifican concéntricamente desde un núcleo central, que es típicamente una partícula del catalizador o un vacío. Estas estructuras de carbono típicamente varían de 50-500 nm de diámetro;

microesferas de carbono (CMS), que son estructuras gráficas globulares huecas típicamente superiores a 500 nm en tamaño. Tienen forma globular y pueden tener forma de cadena. La forma sintética de esta morfología del grafito es novedosa, habiéndose encontrado solo de origen natural en meteoritos; y

grafeno, que son láminas de grafito de única capa o de único dígito.

Según la presente invención, la morfología deseada se selecciona del grupo que comprende nanocebollas de carbono (CNO), microcapas de carbono (CMS) y grafeno.

En una forma de la presente invención, los CNO se sintetizan selectivamente donde el paso de:

poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador que contiene metal siendo un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono,

se realiza a una temperatura de entre 800 °C y 900 °C y a una presión de entre 2 bar (g) y 4 bar (g).

En una forma de la presente invención, la temperatura es de 800 °C y la presión es de 2 bar (g). En una forma alternativa de la presente invención, la temperatura es de 850 °C y la presión es de 2 bar (g). En una forma alternativa de la presente invención, la temperatura es de 900 °C y la presión es de 2 bar (g). En una forma alternativa de la presente invención, la temperatura es de 750 °C y la presión es de 8 bar (g). En una forma alternativa de la presente invención, la temperatura es de 800 °C y la presión es de 8 bar (g).

Preferiblemente, el catalizador que contiene metal es óxido de hierro de hematita u óxido de hierro de goetita.

En una forma de la presente invención, el CNO es al menos el 60 % del material grafitico. Preferiblemente, el CNO es al menos aproximadamente el 70 %, al menos aproximadamente el 80 %, o al menos aproximadamente el 90 % del material grafitico.

En una forma de la presente invención, el CMS se sintetiza selectivamente donde el paso de:

poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador que contiene metal siendo un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono,

se realiza a una temperatura de 800 °C a 900 °C y a una presión entre 4 bar (g) y 9 bar (g).

Preferiblemente, la temperatura es de 850 °C a 900 °C y la presión es de 6 bar (g) a 8 bar (g). En una forma alternativa de la presente invención, la temperatura es de 900 °C y la presión es de 8 bar (g). En una forma alternativa adicional de la presente invención, la temperatura es de 850 °C y la presión es de 6 bar (g). Más preferiblemente, la temperatura es de 900 °C y la presión es de 6 bar (g). En una forma alternativa adicional de la presente invención, la temperatura es de 850 °C y la presión es de 7 bar (g). En una forma alternativa adicional de la presente invención, la temperatura es de 900 °C y la presión es de 7 bar (g). En una forma alternativa adicional de la presente invención, la temperatura es de 850 °C y la presión es de 8 bar (g). En una forma alternativa adicional de la presente invención, la temperatura es de 900 °C y la presión es de 4 bar (g). En una forma alternativa adicional de la presente invención, la temperatura es de 900 °C y la presión es de 8 bar (g).

En una forma de la presente invención, el CMS es al menos el 60 % del material grafitico. Preferiblemente, el CMS es al menos aproximadamente el 70 %, al menos aproximadamente el 80 %, o al menos aproximadamente el 90 % del material grafitico.

En una forma de la presente invención, el grafeno se sintetiza selectivamente donde el paso de:

poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador que contiene metal siendo un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono,

5 se realiza a una temperatura de 600 °C a 750 °C y la presión es de 1 bar (g).

En una forma de la presente invención, el grafeno es al menos el 60 % del material grafitico. Preferiblemente, el grafeno es al menos aproximadamente el 70 %, al menos aproximadamente el 80 %, o al menos aproximadamente el 90 % del material grafitico.

10 En la presente memoria se describe un proceso para la síntesis de los CNO, comprendiendo el proceso:

poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador que contiene metal siendo un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono,

15 en donde la temperatura es de 800 °C a 900 °C y una presión entre 2 bar (g) y 4 bar (g).

20 En una realización, la temperatura es de 800 °C y la presión es de 2 bar (g). En una realización, la temperatura es de 850 °C y la presión es de 2 bar (g). En una realización, la temperatura es de 900 °C y la presión es de 2 bar (g). En una realización, la temperatura es de 750 °C y la presión es de 8 bar (g). En una realización, la temperatura es de 800 °C y la presión es de 8 bar (g).

25 Preferiblemente, el catalizador que contiene metal es Fe_2O_3 o mineral de hierro hematita. Más preferiblemente, el catalizador que contiene metal es Fe_2O_3

En la presente memoria se describe un proceso para sintetizar selectivamente los CMS, comprendiendo el proceso:

30 poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador que contiene metal siendo un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono,

en donde la temperatura es de 800 °C a 900 °C y la presión es entre 4 bar (g) y 9 bar (g).

35 Preferiblemente, la temperatura es de 850 °C a 900 °C y la presión es de 6 bar (g) a 8 bar (g). Más preferiblemente, la temperatura es de 900 °C y la presión es de 8 bar (g). Más preferiblemente, la temperatura es de 850 °C y la presión es de 6 bar (g). Más preferiblemente, la temperatura es de 900 °C y la presión es de 6 bar (g). En una realización, la temperatura es de 850 °C y la presión es de 7 bar (g). En una realización, la temperatura es de 900 °C y la presión es de 7 bar (g). En una realización, la temperatura es de 850 °C y la presión es de 8 bar (g). Más preferiblemente, la temperatura es de 900 °C y la presión es de 4 bar (g). Más preferiblemente, la temperatura es de 900 °C y la presión es de 8 bar (g).

40 Preferiblemente, el catalizador que contiene metal es Fe_2O_3 o mineral de hierro hematita. Más preferiblemente, el catalizador que contiene metal es Fe_2O_3

45 En la presente memoria se describe un proceso para la síntesis de grafeno, comprendiendo el proceso:

poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador que contiene metal siendo un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono,

50 en donde la temperatura es de 600 °C a 750 °C y la presión es 1 bar (g).

55 Preferiblemente, el catalizador que contiene metal es Fe_2O_3 o mineral de hierro hematita. Más preferiblemente, el catalizador que contiene metal es Fe_2O_3 .

Según la presente invención, se proporciona un proceso para controlar la morfología del grafito en un proceso para la producción de grafito, comprendiendo el proceso:

60 poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador que contiene metal siendo un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono;

65 en donde la temperatura está entre 600 °C y 1000 °C y una presión entre 1 bar (g) y 10 bar (g), y en donde la temperatura y la presión se establecen dentro de intervalos de valores predeterminados para sintetizar selectivamente

material grafitico seleccionado del grupo que consiste en nanocebollas de carbono (CNO), microcapas de carbono (CMS) y/o grafeno, y en donde el gas hidrocarburo se selecciona de metano y gas natural:

Los CNO se sintetizan selectivamente donde el paso de:

5 poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador que contiene metal siendo un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono,

10 se realiza a una temperatura de entre 700 °C y 900 °C y a una presión de entre 2 bar (g) y 4 bar (g);

El CMS se sintetiza selectivamente donde el paso de:

15 poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador que contiene metal siendo un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono,

se realiza a una temperatura de 800 °C a 900 °C y a una presión de entre 4 bar (g) y 9 bar (g);

20 el grafeno se sintetiza selectivamente donde el paso de:

poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador que contiene metal siendo un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono,

25 se realiza a una temperatura de 600 °C a 750 °C y la presión es de 1 bar (g).

En la invención, el intervalo de presión se selecciona de aproximadamente 1 bar (g) a 10 bar (g); En una forma de la invención, el intervalo de presión se selecciona de uno cualquiera de aproximadamente 2 bar (g) a aproximadamente 10 bar (g); de aproximadamente 3 bar (g) a aproximadamente 10 bar (g); de aproximadamente 4 bar (g) a aproximadamente 10 bar (g); de aproximadamente 5 bar (g) a aproximadamente 10 bar (g); de aproximadamente 6 bar (g) a aproximadamente 10 bar (g); de aproximadamente 7 bar (g) a aproximadamente 10 bar (g); de aproximadamente 8 bar (g) a aproximadamente 10 bar (g); y de aproximadamente 9 bar (g) a aproximadamente 10 bar (g). En una forma adicional de la invención el intervalo de presión se selecciona de una cualquiera de al menos aproximadamente 1 bar (g); aproximadamente 2 bar (g); aproximadamente 3 bar (g); aproximadamente 4 bar (g); aproximadamente 5 bar (g); aproximadamente 6 bar (g); aproximadamente 7 bar (g); aproximadamente 8 bar (g); aproximadamente 9 bar (g); y al menos aproximadamente 10 bar (g).

En una forma de la invención, la temperatura se selecciona de una cualquiera de entre 650 °C y 1000 °C; 700 °C y 1000 °C; 750 °C y 1000 °C; 800 °C y 1000 °C; 850 °C y 1000 °C; 900 °C y 1000 °C; y 950 °C y 1000 °C. En una forma adicional de la invención la temperatura se selecciona de una cualquiera de entre 650 °C y 900 °C; 700 °C a 900 °C; y de 800 °C a 900 °C. En una forma adicional de la invención, la temperatura se selecciona de una cualquiera de entre 650 °C y 750 °C; 750 °C a 850 °C; y de 850 °C a 900 °C. En una forma adicional de la invención la temperatura se selecciona de una cualquiera de 600 °C; 650 °C; 700 °C; 750 °C; 800 °C; 850 °C; 900 °C; 950 °C; y 1000 °C.

El proceso de la presente invención proporciona la síntesis selectiva de un material grafitico con una morfología deseada. Los inventores entienden que la selectividad del proceso para el material grafitico deseado puede lograrse alterando los intervalos de valores predeterminados de presión y temperatura y del catalizador particular que contiene metal utilizado. En una forma de la invención, la selectividad del material grafitico con la morfología deseada es de al menos el 40 %. Preferiblemente, la selectividad es al menos el 45 %. Más preferiblemente, la selectividad es de al menos el 50 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 55 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 60 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 65 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 70 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 75 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 80 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 85 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 90 %.

Según la invención, el catalizador que contiene metal es un catalizador de óxido de hierro. Preferiblemente, el catalizador de óxido de hierro se selecciona de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , o cualquier mezcla de los mismos.

En una forma de la presente invención, el catalizador que contiene metal no es sintético. A lo largo de esta memoria descriptiva, a menos que el contexto requiera lo contrario, se entenderá que el término “no sintético” implica que el material no se ha sintetizado a través de técnicas químicas. Si bien el término “no sintético” incluye los materiales de origen natural, no debe entenderse que excluye los materiales que han pasado por beneficios físicos tales como la trituration y el cribado o la clasificación.

En una forma de la presente invención, el catalizador que contiene metal es un material que contiene óxido de hierro no sintético. Preferiblemente, el catalizador que contiene metal es un mineral que contiene óxido de hierro no sintético. En una forma preferida de la presente invención, el mineral que contiene óxido de hierro no sintético es mineral de hierro. En una forma, el mineral de hierro es un mineral de hierro de hematita y un mineral de hierro de goetita.

Sin pretender imponer ninguna teoría, los inventores entienden que el tamaño de partícula medio del catalizador que contiene metal puede afectar la selectividad y al rendimiento del material grafitico. En una forma de la invención, el catalizador que contiene metal tiene un tamaño de partícula promedio inferior a una cualquiera de 3 cm; 2,5 cm; 2 cm; 1,5 cm; 1 cm; 9 mm; 8 mm; 7 mm; 6 mm; 5 mm; 4 mm; 3 mm; 2 mm; 1 mm; 750 μ m; 500 μ m; 250 μ m; 200 μ m; 150 μ m; 100 μ m; 50 μ m; 25 μ m; 20 μ m; 15 μ m; 10; 5; y 1 μ m.

En una forma de la presente invención, el catalizador que contiene metal experimenta un paso de reducción de tamaño para obtener el tamaño de partícula medio deseado. Preferiblemente, el tamaño del proceso para el material grafitico deseado puede lograrse alterando los intervalos de valores predeterminados de presión y temperatura y del catalizador particular que contiene metal utilizado. En una forma de la invención, la selectividad del material grafitico con la morfología deseada es de al menos el 40 %. Preferiblemente, la selectividad es al menos el 45 %. Más preferiblemente, la selectividad es de al menos el 50 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 55 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 60 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 65 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 70 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 75 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 80 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 85 %. Aun así, preferiblemente, la selectividad es al menos el 90 %.

En una forma preferida de la presente invención, el catalizador que contiene metal es un catalizador de óxido metálico. Como entendería un experto en la técnica, un óxido metálico es un compuesto que contiene metal que contiene un anión de oxígeno. En una forma de la invención, el catalizador que contiene metal es un catalizador de óxido de hierro. Preferiblemente, el catalizador de óxido de hierro se selecciona de Fe_2O_3 ; Fe_3O_4 ; o cualquier mezcla de los mismos.

En una forma de la presente invención, el catalizador que contiene metal no es sintético. A lo largo de esta memoria descriptiva, a menos que el contexto requiera lo contrario, se entenderá que el término “no sintético” implica que el material no se ha sintetizado a través de técnicas químicas. Si bien el término “no sintético” incluye los materiales de origen natural, no debe entenderse que excluye los materiales que han pasado por beneficios físicos tales como la trituración y el cribado o la clasificación.

En una forma de la presente invención, el catalizador que contiene metal es un material que contiene óxido de hierro no sintético. Preferiblemente, el catalizador que contiene metal es un mineral que contiene óxido de hierro no sintético. En una forma preferida de la presente invención, el mineral que contiene óxido de hierro no sintético es mineral de hierro. En una forma, el mineral de hierro es un mineral de hierro de hematita y un mineral de hierro de goetita.

Sin pretender imponer ninguna teoría, los inventores entienden que el tamaño de partícula medio del catalizador que contiene metal puede afectar la selectividad y al rendimiento del material grafitico. En una forma de la invención, el catalizador que contiene metal tiene un tamaño de partícula promedio inferior a una cualquiera de 3 cm; 2,5 cm; 2 cm; 1,5 cm; 1 cm; 9 mm; 8 mm; 7 mm; 6 mm; 5 mm; 4 mm; 3 mm; 2 mm; 1 mm; 750 μ m; 500 μ m; 250 μ m; 200 μ m; 150 μ m; 100 μ m; 50 μ m; 25 μ m; 20 μ m; 15 μ m; 10; 5; y 1 μ m.

En una forma de la presente invención, el catalizador que contiene metal experimenta un paso de reducción de tamaño para obtener el tamaño de partícula medio deseado. Preferiblemente, el paso de reducción de tamaño es uno o más de los procesos de molienda, trituración, tamizado, y otros tales procesos equivalentes.

Sin pretender imponer ninguna teoría, los inventores entienden que el rendimiento del material grafitico total puede depender de los intervalos de valores predeterminados de presión y temperatura, y del catalizador que contiene metal utilizado. En una forma de la presente invención, el rendimiento del material grafitico es de al menos 4 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material grafitico es de al menos 5 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material grafitico es de al menos 6 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material grafitico es de al menos 7 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material grafitico es de al menos 8 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material grafitico es de al menos 9 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material grafitico es de al menos 10 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material grafitico es de al menos 11 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material grafitico es de al menos 12 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material grafitico es de al menos 13 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material

gráfico es de al menos 14 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es de al menos 15 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es de al menos 16 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es de al menos 17 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es de al menos 18 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es de al menos 19 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es de al menos 20 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal.

En una forma de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es entre 4 y 20 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es entre 6 y 20 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es entre 8 y 20 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es entre 10 y 20 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es entre 12 y 20 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es entre 14 y 20 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es entre 16 y 20 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal. En una forma adicional de la presente invención, el rendimiento del material gráfico es entre 18 y 20 gramos por gramo de hierro elemental en el catalizador que contiene metal.

Sin pretender imponer ninguna teoría, los inventores entienden que el rendimiento del material gráfico total puede depender de la duración de la reacción. Como entendería un experto en la técnica, la temperatura y la presión seleccionadas afectan la duración de la reacción. En una forma de la invención, la duración de la reacción se selecciona de una cualquiera de al menos 5 minutos; 10 minutos; 15 minutos; 20 minutos; 25 minutos; 30 minutos; 35 minutos; 40 minutos; 45 minutos; 50 minutos; o 55 minutos; 1 hora; 2 horas, 4 horas; 6 horas; 8 horas; 10 horas; 12 horas; 14 horas; 16 horas; 18 horas; 20 horas; 22 horas; 24 horas; 26 horas; 28 horas; 30 32 horas; 44 horas; 36 horas; 38 horas; 40 horas; 42 horas; 44 horas; 46 horas; y 48 horas. En una forma adicional de la invención, la duración de la reacción se selecciona de una cualquiera de entre 2 y 48 horas; 2 y 44 horas; 2 y 38 horas; 2 y 34 horas; 2 y 30 horas; 2 y 26 horas; 2 y 22 horas; 2 y 18 horas; 2 y 14 horas; 2 y 10 horas; 2 y 8 horas; y 2 y 4 horas.

En una forma de la presente invención, el catalizador que contiene metal no está soportado. En el contexto de la presente invención y como entenderían los expertos en la técnica, los catalizadores no soportados son catalizadores que no están unidos o enlazados a un soporte catalítico, que es el material al que está fijado el catalizador. Los soportes catalíticos son típicamente un material sólido con un área de superficie alta y se utilizan para aumentar el área de superficie disponible de un catalizador para aumentar el rendimiento del material gráfico. Los catalizadores también pueden estar soportados en su estado natural, es decir, la superficie del catalizador que contiene metal está recubierta/unida con la especie activa y está soportada por el núcleo que puede ser un material diferente al recubrimiento del catalizador que contiene metal o el mismo material que el recubrimiento del catalizador que contiene metal.

En una forma alternativa de la invención, el catalizador que contiene metal es un catalizador soportado. Como entendería un experto en la técnica, el catalizador soportado comprende el catalizador y un soporte. En una forma de la presente invención, el soporte es de una composición química diferente a la del catalizador que contiene metal. En una forma alternativa de la presente invención, el soporte es de la misma composición química que el catalizador que contiene metal.

En una forma de la presente invención, el gas de hidrocarburo es metano. En una forma alternativa de la presente invención, el gas de hidrocarburo es gas natural.

En una forma de la presente invención, el paso de:

poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador que contiene metal con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono,

se realiza en un reactor mantenido dentro de los intervalos de temperatura y los intervalos de presión.

Breve descripción de las figuras

Características adicionales de la presente invención se describen totalmente con mayor detalle en la siguiente descripción de varias realizaciones no limitativas de la misma. Esta descripción se incluye únicamente con el propósito

de ilustrar la presente invención. No debe entenderse como una restricción al amplio resumen, divulgación o descripción de la invención como se ha expuesto anteriormente. La descripción se realizará con referencia a los dibujos adjuntos, solo a modo de ejemplo, en los que:

- 5 la figura 1 muestra una representación esquemática del proceso para producir hidrógeno y carbono según un primer aspecto de la presente invención;
- la figura 2 muestra un esquema para el mecanismo de crecimiento del grafeno multicapa y el CMS;
- 10 las figuras 3a y 3b muestran un esquema de las diferencias entre la formación de cubierta esférica hueca y las estructuras en forma de cadena huecas aglomeradas de la presente invención;
- la figura 4 muestra una representación gráfica de la morfología del grafito frente a la temperatura a presión atmosférica.
- 15 La figura 5 muestra una representación gráfica de la morfología del grafito frente a la presión a una temperatura de 850 °C;
- la figura 6 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM, por siglas en inglés) de los CNO producidos según la presente invención;
- 20 la figura 7 muestra una imagen de microscopio electrónico de túnel (TEM, por siglas en inglés) de un CNO simple producido según la presente invención;
- la figura 8 muestra una imagen SEM del CMS producida según la presente invención;
- 25 la figura 9 muestra una imagen TEM del CMS producida según la presente invención;
- la figura 10 muestra una imagen SEM de las fibras gráficas producidas;
- 30 la figura 11 muestra una imagen TEM del CMS producida según la presente invención;
- la figura 12 muestra una imagen SEM de las fibras gráficas producidas; y
- la figura 13 muestra una imagen TEM del grafeno producido según la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención

A lo largo de esta memoria descriptiva, a menos que el contexto requiera lo contrario, se entenderá que la palabra “comprender” o variaciones tales como “comprende” o “que comprende” implican la inclusión de un número entero o grupo de números enteros establecido, pero no la exclusión de cualquier otro número entero o grupo de números enteros.

Otras definiciones para los términos seleccionados utilizados en la presente memoria pueden encontrarse en la descripción detallada de la invención y aplicarse en todo momento. A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en la presente memoria tienen el mismo significado como lo entiende comúnmente el experto en la técnica a la que pertenece esta invención.

Las características de la invención se explicarán ahora con referencia a la siguiente descripción y ejemplos no limitativos.

En una forma general, la presente invención se refiere a un proceso para producir hidrógeno y carbono sólido. En particular, la presente invención se refiere a un proceso para controlar la morfología del grafito en un proceso para la producción de grafito.

El proceso para controlar la morfología del grafito en un proceso para la producción de grafito, comprendiendo el proceso:

poner en contacto un catalizador que contiene metal, que es un catalizador de óxido de hierro, con un gas de hidrocarburo a temperatura elevada para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono;

en donde la temperatura está entre 600 °C y 1000 °C y la presión está entre 1 bar (g) y 10 bar (g), y en donde tanto la temperatura como la presión se establecen dentro de valores predeterminados para sintetizar selectivamente material grafitico seleccionado del grupo que consiste en nanocarbolas de carbono (CNO), microcapas de carbono (CMS) y/o grafeno, y en donde el gas hidrocarburo se selecciona de metano y gas natural.

El gas de hidrocarburo puede ser gas natural. El gas de hidrocarburo puede ser metano.

En una realización preferida de la invención, el gas de hidrocarburo comprende sustancialmente metano.

- 5 El catalizador que contiene metal siendo un catalizador de óxido de hierro puede seleccionarse de un grupo que comprende óxido de hierro de hematita y óxido de hierro de goetita.

10 El catalizador que contiene metal se dispone en un reactor de un modo tal que el catalizador que contiene metal pueda entrar en contacto con el gas de hidrocarburo. Por ejemplo, el catalizador que contiene metal puede disponerse sobre una superficie sustancialmente horizontal del reactor y someterse a un flujo transversal de gas de hidrocarburo.

Alternativamente, el catalizador que contiene metal puede suspenderse en un reactor de lecho fluidizado que se somete a un flujo longitudinal de gas de hidrocarburo.

- 15 Con referencia a la figura 1, se describe un proceso 10 para producir hidrógeno 12 y carbono 14 a partir de un gas de hidrocarburo, por ejemplo, el gas natural 16.

20 En la realización mostrada en la figura 1, el proceso se realiza en un reactor 18 cargado con un catalizador que contiene metal, por ejemplo óxido 20 de hierro. El óxido 20 de hierro se tritura a $<150\text{ }\mu\text{m}$ antes de ser cargado al reactor 18.

25 Se entiende que la cantidad de catalizador cargada en el reactor está en relación con la cantidad de rendimiento de carbono, que depende de la velocidad de desactivación (por encapsulación de carbono). El solicitante entiende que la velocidad de desactivación varía dependiendo de la morfología del carbono producido.

30 El gas natural 16 se dirige al reactor 18 que está a una temperatura y presión elevadas donde entra en contacto con el óxido 20 de hierro para producir gas hidrógeno 12 y carbono 14. El proceso deposita el carbono 14 sobre el catalizador 20 que contiene metal. Una parte del gas natural 16 permanece sin reaccionar y se mezcla con el gas hidrógeno 12 producido para formar una primera corriente 28 de gas.

El proceso de la presente invención permite la síntesis selectiva de fibras gráficas, en forma de nanocébollas de carbono (CNO), microcapas de carbono (CMS) y grafeno.

35 La morfología del carbono 14 producido está determinada por la temperatura y la presión del proceso.

40 Sin pretender imponer ninguna teoría, el solicitante entiende que las velocidades de deposición del carbono más altas tienden a producir más tipos de grafito envolvente tal como el CNO y el CMS en lugar de las fibras gráficas, que requieren velocidades de deposición más bajas y más estables. Se entiende que la velocidad de deposición del carbono está influenciada por las condiciones de reacción, en particular las temperaturas y presiones de reacción. Las temperaturas de reacción más altas aumentan la velocidad de reacción aumentando la cinética y la termodinámica de la reacción. Las presiones también aumentan la velocidad de reacción para encapsular tipos de carbono porque la reacción se vuelve difusión limitada a medida que el grafito crea una barrera entre el gas reactivo y el catalizador que contiene metal.

45 A medida que se produce la reacción, el gas reactivo reduce las partículas del catalizador de óxido de hierro a hierro elemental, y emite pequeñas cantidades de vapor de agua, CO y CO₂ como subproducto. Después de la reducción, el gas reactivo continúa descomponiéndose sobre la superficie de las partículas de óxido de hierro reducidas, produciendo gas hidrógeno y carbono en la superficie. Este carbono se difunde en la superficie de la partícula hasta que la partícula se satura y forma un carburo metálico, por ejemplo carburo de hierro (Fe₃C) cuando se utiliza un catalizador de óxido de hierro. Este carburo es metaestable a temperaturas superiores a 680 °C y se descompone fácilmente en ferrita y carbono, donde el carbono se precipita como grafito. La reacción puede continuar mientras el gas reactivo pueda entrar en contacto con la superficie de la partícula del catalizador que contiene metal. Este ciclo, denominado “ciclo de carburo”, continúa hasta que el gas reactivo no puede difundirse a través del grafito envolvente para entrar en contacto con el catalizador que contiene metal.

55 Las partículas de óxido de hierro policristalino pueden producir morfologías del grafito muchas veces más pequeñas que su tamaño de partículas físico debido a un fenómeno llamado pulverización de metal. La pulverización de metal es un término industrial que se utiliza para describir una reacción que desintegra el material metálico (frecuentemente ferroso) en fragmentos y grafito en un entorno de carburación. Este efecto comienza absorbiendo y disociando las moléculas de metano (u otros gases carbonosos) en la superficie del catalizador que contiene metal y difundiendo el carbono resultante en la superficie del metal a granel. Una vez que esta capa externa se satura con carbono, forma carburo metálico y después se precipita desde los límites metálico del grano como carbono gráfico. Con el tiempo, esto causa una presión intergranular que separa las partículas de carburo metálico del metal a granel original y hace que la estructura metálica se desintegre por “pulverización”.

65

Como entendería un experto en la técnica, los diferentes materiales que contienen metal tienen partículas de metal policristalino de diferentes tamaños. Una vez que las partículas de metales policristalinos superan un tamaño umbral, se entiende que la reacción está inicialmente contenida en la periferia de la partícula del catalizador que contiene metal y forma una “piel” de grafito sobre la superficie de la partícula. Cuando las condiciones de reacción tienen una energía cinética baja (presión atmosférica y <750 °C respectivamente) esta piel de grafito retarda suficientemente la velocidad de reacción impidiendo que el gas reactivo entre en contacto con la superficie del catalizador que contiene metal. Esta velocidad más lenta permite que el carbono se difunda en la mayor parte de la partícula del catalizador que contiene metal y resulta en la pulverización de la partícula de catalizador que contiene metal, y la exfoliación de la piel de grafito como grafeno multicapa.

A velocidades de deposición de carbono más altas (a presiones de reacción de >3 bar absolutos y temperaturas de >800 °C), se cree que el grafito de la superficie no inhibe la reacción del ciclo del carburo y que la velocidad de reacción rápida no permite suficiente tiempo para que el carbono se difunda en la mayor parte de la partícula del catalizador que contiene metal. El grafito continúa creciendo sobre la superficie de la partícula del catalizador que contiene metal hasta su ruptura, dejando una estructura tipo CMS. Esta ruptura resulta en la pulverización de la partícula del catalizador que contienen metal y siendo expulsadas de la estructura CMS, dejando una cubierta esférica hueca. Alternativamente, el crecimiento puede implicar un proceso cíclico de ruptura y crecimiento del grafito, adhiriéndose con cada sección rota a la sección anterior resultando en estructuras en forma de cadena huecas aglomeradas. Un esquema para el mecanismo de crecimiento del grafeno multicapa y el CMS tal como lo entiende el solicitante se muestra en la figura 2. Las diferencias entre la formación de cubierta esférica hueca y las estructuras en forma de cadena huecas aglomeradas se muestran en las figuras 3a y 3b.

El solicitante entiende que los CNO y las fibras gráficas se producen una vez que las partículas de metal policristalino se han pulverizado. El tamaño de las partículas pulverizadas depende del tamaño de partícula cristalina del material que contiene metal. Aquellos con tamaños de partículas cristalinas más bajos producen más fibras gráficas, mientras que las partículas más grandes producen más CNO. Los minerales de goetita, por ejemplo contienen tamaños de partículas cristalinas más pequeños que por ejemplo, los minerales de hematita y por lo tanto tienden a producir una mayor proporción de fibras gráficas.

El solicitante entiende que las impurezas en el gas de hidrocarburo y/o el catalizador que contiene metal pueden afectar a las morfologías producidas. Se espera que las impurezas en el gas de hidrocarburo alteren la cinética de la reacción y afecten la velocidad de crecimiento del carbono. Puede esperarse que las impurezas en el catalizador que contiene metal afecten las características de las morfologías producidas al interrumpir el progreso de los mecanismos de crecimiento explicados anteriormente.

El proceso de la presente invención se ha utilizado para producir una variedad de morfologías de carbono gráfico, que incluyen nanocarburos de carbono (CNO), microcapas de carbono (CMS) y grafeno.

La invención se describe por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

Sección experimental

Se realizaron una serie de experimentos para optimizar la producción de la morfología deseada. Las figuras 4 y 5 muestran los resultados de las pruebas del efecto de la temperatura y la presión sobre la morfología del carbono producido. Ambos ejemplos utilizaron un catalizador de hematita de calidad analítica triturada por debajo de 5 µm.

Se realizaron una serie de pruebas en todo el intervalo de temperatura de 650 °C y 950 °C en incrementos de 50 °C y de 0 bar (g) a 8 bar (g) en incrementos de 1 bar.

La figura 4 muestra el efecto que aumentar la temperatura tiene sobre la morfología cuando la presión se mantiene a una presión atmosférica constante. Como puede verse a partir de los resultados, la temperatura más baja de ~650 °C favoreció la síntesis del grafeno. A medida que la temperatura aumentaba, la síntesis de los CNO se volvió favorable.

La figura 5 muestra el efecto que aumentar la presión tiene sobre la morfología cuando la temperatura se mantiene a 850 °C. Como puede verse a partir de los resultados, la presión más baja favoreció la síntesis de los CNO. A medida que la presión aumentaba, la síntesis de los CMS se volvió favorable.

La tabla 1 muestra las condiciones preferidas y la variedad de condiciones para sintetizar selectivamente cada morfología. Las cifras entre paréntesis son la variedad total de condiciones que sintetizan selectivamente la morfología especificada. La figura que precede al paréntesis es la comprensión de los inventores de la condición preferida.

Tabla 1: Condiciones preferidas para cada morfología del grafito

	CNO	Fibras gráficas	CMS	Grafeno
Temperatura (°C)	900 (700-900)	800 (700-900)	900 (800-900)	650 (650-750)
Presión (bar) (g)	0 (0-8)	0 (0-8)	8 (>4)	0
Tipos de óxido de hierro	Fe ₂ O ₃ (todo)	Mineral de hierro de goetita (todo)	Fe ₂ O ₃ (todo)	Fe ₂ O ₃ (todo)
Síntesis selectiva	90 (20-90 %)	50 (5-50 %)	90 (0-90 %)	80 (0-80 %)
Rendimiento preferido (gC/gFe)	8	4	20	4

CNO

Los CNO se sintetizaron selectivamente a aproximadamente el 90 % utilizando un catalizador de hematita a 800-900 °C y presión atmosférica. El rendimiento de CNO después de 19 horas de reacción fue de aproximadamente 8 gramos de CNO por gramo de hierro elemental. La selectividad para los CNO disminuyó con el aumento de la presión y la formación de CMS se vio favorecida por encima de ~4 bar (g). La figura 6 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de los CNO producidos a 900 °C y presión atmosférica utilizando un catalizador de óxido de hierro de hematita. La figura 7 muestra una imagen de microscopio electrónico de túnel (TEM, por sus siglas en inglés) de un CNO simple producido a 900 °C y presión atmosférica utilizando un catalizador de óxido de hierro de hematita.

CMS

Los CMS se sintetizaron selectivamente a aproximadamente el 90 % utilizando un catalizador de hematita a 850 °C y una presión de 8 bar (g). Estas morfologías solo se observan a presiones superiores a 4 bar (g). El rendimiento de CMS después de 19 horas de reacción fue de aproximadamente 20 gramos de CMS por gramo de hierro. La figura 8 muestra una imagen SEM de CMS producida a 850 °C utilizando óxido de hierro de hematita como catalizador a una presión de 8 bar (g). La figura 9 muestra una imagen TEM de CMS producida a 850 °C utilizando hematita a una presión de 8 bar (g).

Fibras gráficas/CNT - ejemplo comparativo

Las fibras gráficas/CNT se sintetizaron selectivamente a aproximadamente el 50 % utilizando un catalizador de óxido de hierro de goetita a 800 °C y presión atmosférica. El rendimiento de CNT después de 19 horas de reacción fue de aproximadamente 4 gramos de CNT por gramo de hierro. La figura 10 muestra una imagen SEM del CNT producida a 800 °C utilizando óxido de hierro de goetita como catalizador a presión atmosférica. La figura 11 muestra una imagen TEM de CMS producida a 800 °C utilizando óxido de hierro de hematita como catalizador a presión atmosférica.

Grafeno

El grafeno se sintetizó selectivamente a aproximadamente el 80 % utilizando un catalizador de óxido de hierro de hematita a 650 °C y presión atmosférica. El rendimiento del grafeno después de 24 horas de reacción fue de aproximadamente 4 gramos de grafeno por gramo de hierro. La figura 12 muestra una imagen SEM del grafeno producido a 650 °C utilizando óxido de hierro de hematita como catalizador a presión atmosférica. La figura 13 muestra una imagen TEM del grafeno producido a 650 °C utilizando óxido de hierro de hematita como catalizador a presión atmosférica.

Tabla 2: Pruebas adicionales para las morfologías preferidas de CNO y/o CMS

Temperatura °C	Presión en bar (g)	CNO (% de selección)	CNT (% de selección)	CMS (% de selección)	Grafeno (% de selección)
900	4	50	<1	50	<1
900	8	10	<1	90	<1
800	4	70	<1	25	5
800	8	65	<1	30	5
750	8	80	5	10	5

Además de los experimentos expuestos en la tabla 1, se hizo pasar gas metano sobre un óxido de hierro sintético o un mineral de óxido de hierro a las presiones y temperaturas que se muestran en la tabla 2. Estos resultados muestran que a presiones de 4 bar (g) a 8 bar (g) y temperaturas más bajas de 750-800 °C, la selectividad para el CNO aumenta. A temperaturas más altas bajo las mismas presiones, la selectividad para el CMS aumenta.

Si bien la presente invención no se limita a su utilización, el solicitante ha descubierto que a través de la utilización de catalizadores no sintéticos, puede producirse carbono sólido grafitico de forma barata y con un método fácilmente escalable.

5 Si bien todos los ejemplos anteriores utilizan todos muestras de óxido de hierro, se prevé que la sustitución del óxido de hierro por otros catalizadores que contienen metales afectará la morfología del grafito producido. Ejemplos de otros minerales metálicos son el níquel, el cobalto y el oro.

10 El solicitante ha descubierto que mediante la selección del catalizador que contiene metal y la temperatura y presión de reacción, puede controlarse la morfología del carbono sólido grafitico. Como se muestra en los ejemplos, puede utilizarse un único catalizador (óxido de hierro de hematita) para producir selectivamente una de las tres morfologías diferentes a través del control de la temperatura y la presión, mientras que la sustitución del óxido de hierro de hematita por óxido de hierro de goetita en condiciones similares produce una morfología diferente.

15 El proceso de la presente invención es particularmente ventajoso sobre los procesos de la técnica anterior que requieren catalizadores de especialidad, de alta pureza que se adapten a morfologías particulares. Tales catalizadores, como por ejemplo las nanovarillas de Fe_2O_3 , son muy caros de producir y existen dificultades asociadas con producir los mismos a gran escala. Junto con el aumento de los gastos de producción, estos catalizadores requieren soportes inertes especializados para aumentar el área de superficie del elemento catalizador activo, aumentando de este modo la actividad catalítica. No solo los soportes inertes especializados añaden al coste del proceso, sino que se adaptan a catalizadores específicos y no permiten controlar la morfología del grafito producido. A diferencia de estos métodos anteriores, el proceso de la presente invención puede producir ventajosamente diferentes morfologías de grafito, sin la necesidad del catalizador soportado.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para controlar la morfología del grafito en un proceso para la producción de grafito, comprendiendo el proceso:

poner en contacto a temperatura elevada, un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono;
en donde la temperatura está entre 600 °C y 1000 °C y una presión entre 1 bar (g) y 10 bar (g), y en donde la temperatura y la presión se establecen dentro de intervalos de valores predeterminados para sintetizar selectivamente material grafitico seleccionado del grupo que consiste en nanocébollas de carbono (CNO), microcapas de carbono (CMS) y/o grafeno, y en donde el gas de hidrocarburo se selecciona de metano y gas natural.

2. El proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador de óxido de hierro se selecciona de Fe₂O₃, Fe₃O₄, o cualquier mezcla de los mismos.

3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador de óxido de hierro se selecciona de mineral de hierro de hermatita, mineral de hierro de goetita o cualquier mezcla de los mismos.

4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador de óxido de hierro no está soportado.

5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el catalizador de óxido de hierro está soportado sobre un soporte, preferiblemente el soporte es de la misma composición química que el catalizador de óxido de hierro.

6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las CNO se sintetizan selectivamente donde dicho paso de:
poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono, se realiza a una temperatura de 800 °C a 900 °C y a una presión de 2 bar (g) a 4 bar (g).

7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la CMS se sintetiza selectivamente donde dicho paso de:

poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono,
se realiza a una temperatura de 800 °C a 900 °C y una presión de 4 bar (g) a 9 bar (g), preferiblemente la temperatura es de 850 °C a 900 °C y la presión es de 6 bar (g) a 8 bar (g).

8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el grafeno se sintetiza selectivamente donde dicho paso de:

poner en contacto a temperaturas elevadas un catalizador de óxido de hierro con un gas de hidrocarburo para convertir catalíticamente al menos una parte del gas de hidrocarburo en hidrógeno y carbono,
se realiza a una temperatura de 600 °C a 750 °C y a una presión de 1 bar (g).

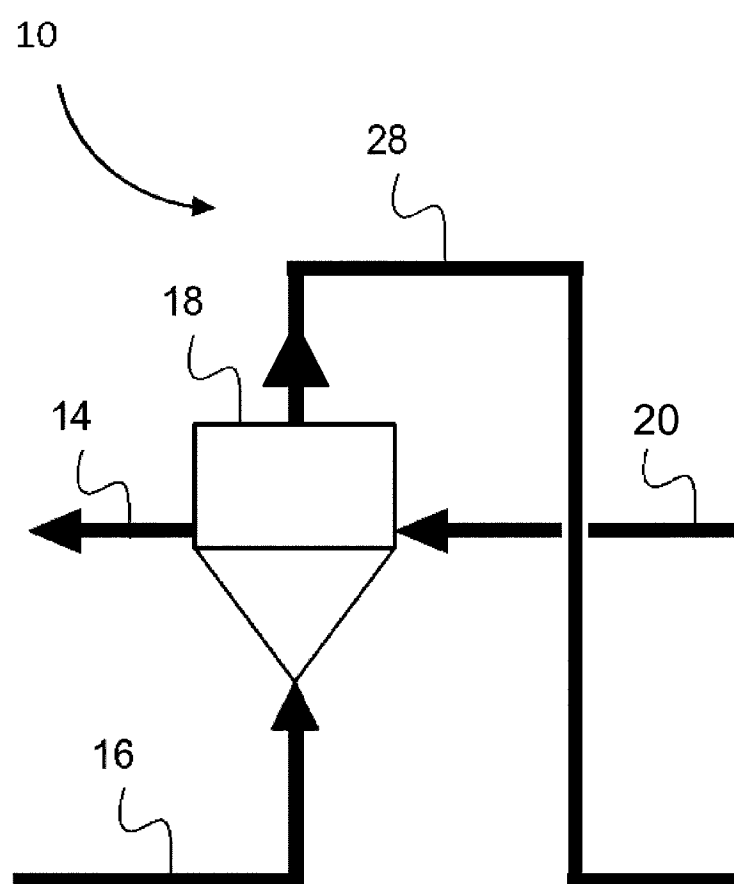


Figura 1

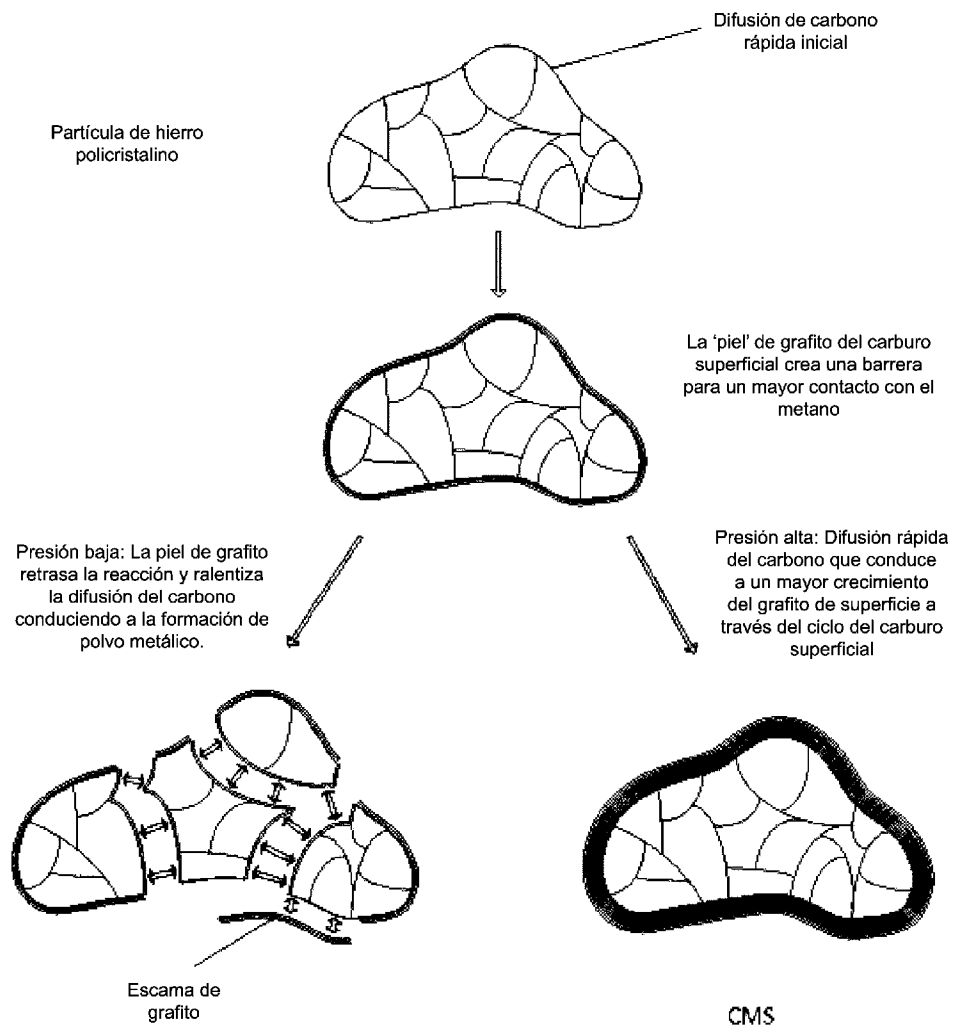


Figura 2

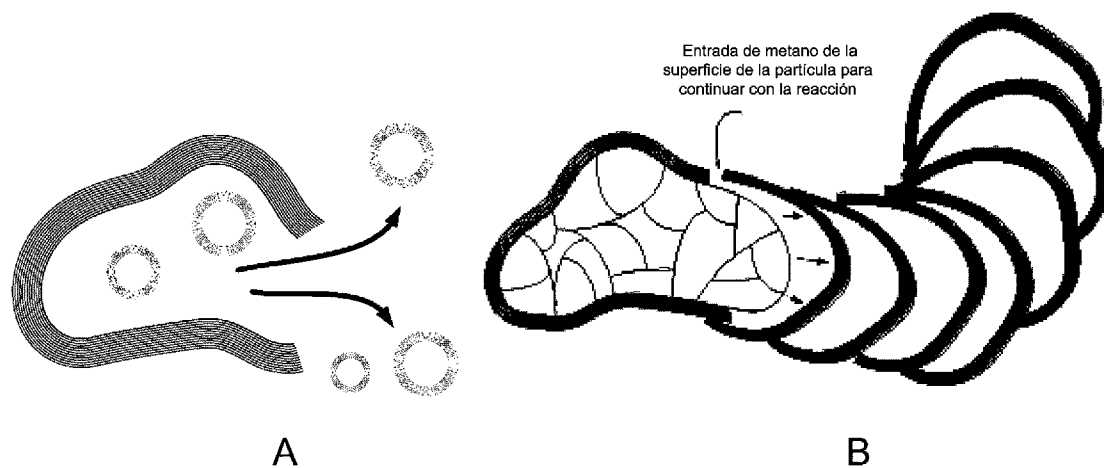


Figura 3

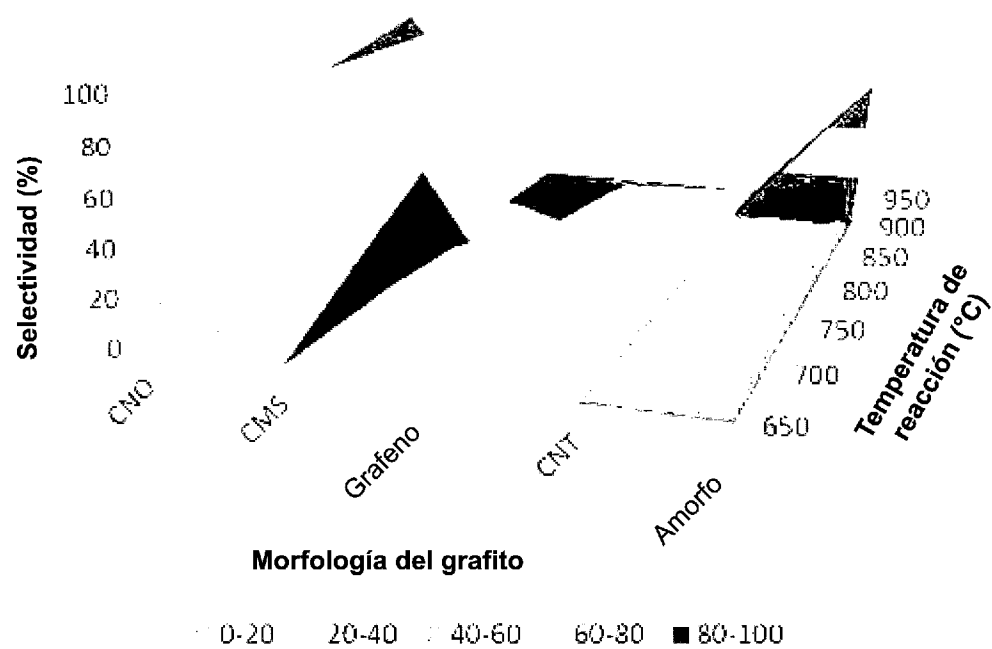


Figura 4

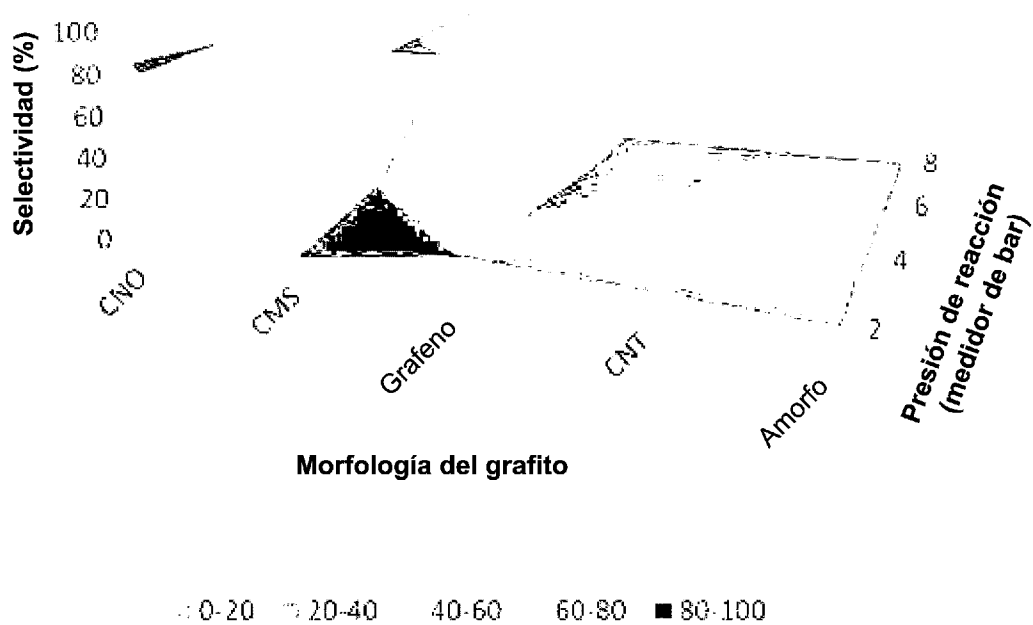


Figura 5

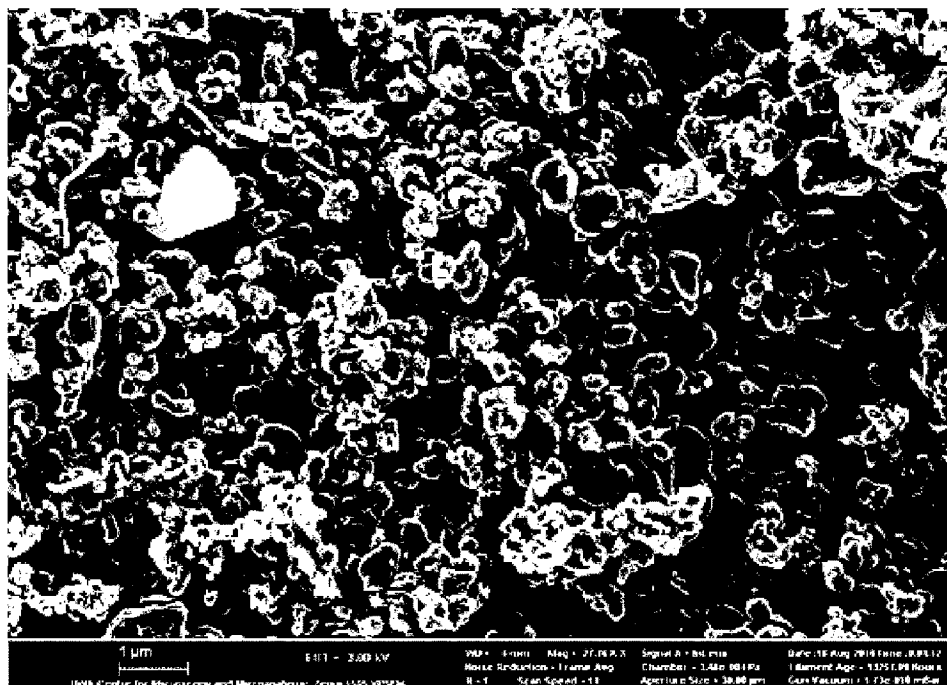


Figura 6



Figura 7



Figura 8

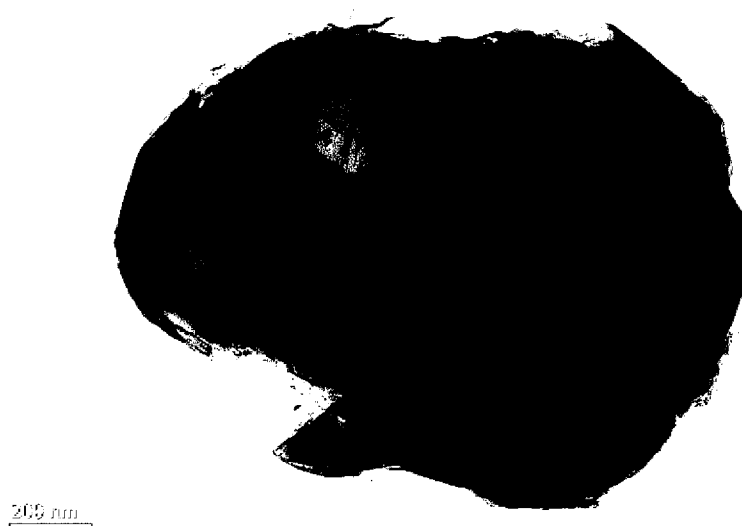


Figura 9

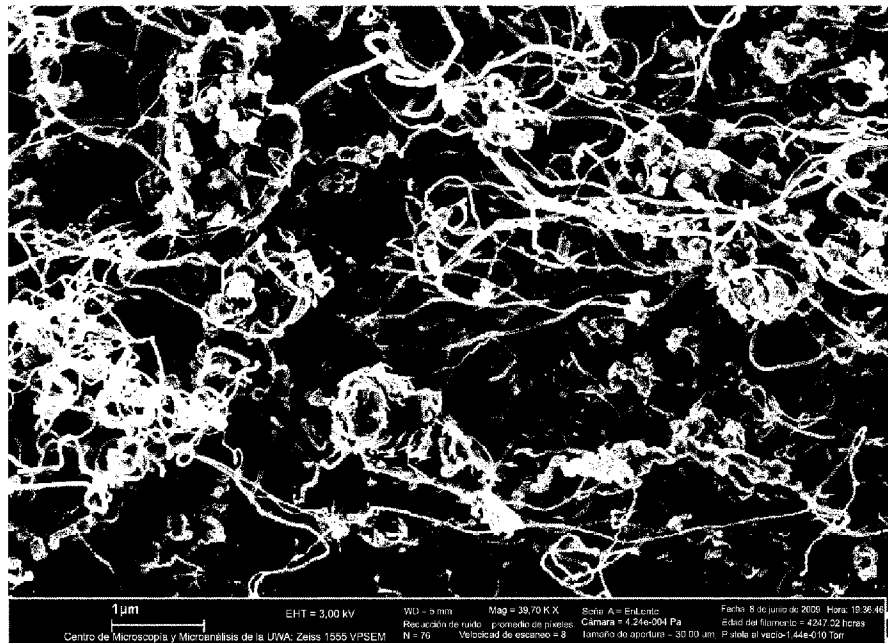


Figura 10

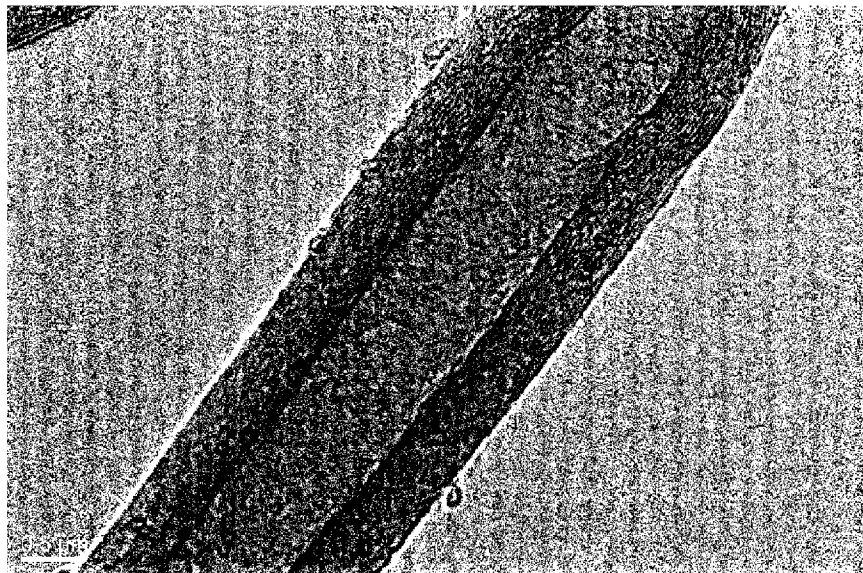


Figura 11



Figura 12

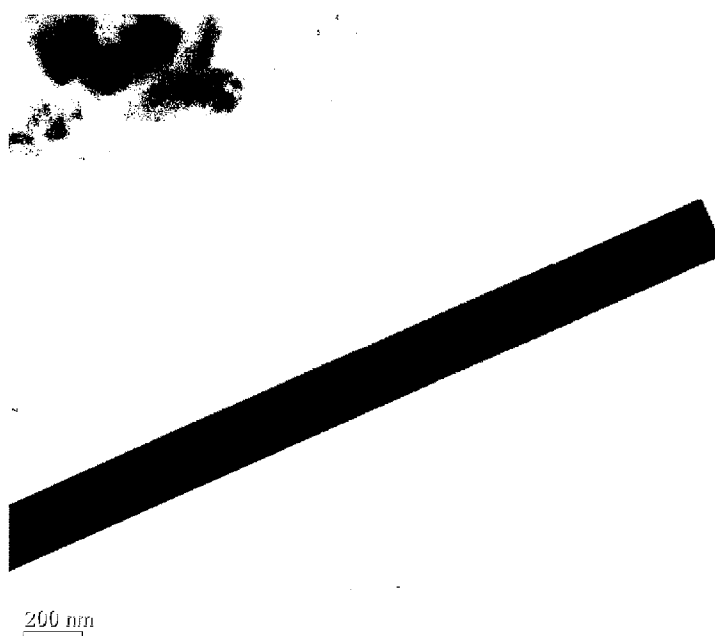


Figura 13