



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 238 582**

(51) Int. Cl.:

C01B 31/02 (2006.01)

D01F 9/127 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 27/232 (2006.01)

C01B 3/00 (2006.01)

C01B 3/26 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

(96) Número de solicitud europea: **02748477 .3**

(96) Fecha de presentación : **03.07.2002**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1401763**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

(54)

Título: **Soportes de catalizador y nanotubos de carbono producidos sobre dichos soportes.**

(30)

Prioridad: **03.07.2001 EP 01870150**
04.12.2001 EP 01870268

(45)

Fecha de publicación de la mención y de la
traducción de patente europea: **01.09.2005**

(45)

Fecha de la publicación de la mención de la
patente europea modificada BOPI: **26.05.2010**

(45)

Fecha de publicación de la traducción de patente
europea modificada: **26.05.2010**

(73)

Titular/es:
Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
rue de Bruxelles, 61
5000 Namur, BE

(72)

Inventor/es: **Nagy, Janos, B.;**
Nagaraju, Narasimaiah;
Willems, Isabelle y
Fonseca, Antonio

(74)

Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 238 582 T5

DESCRIPCIÓN

Soportes de catalizador y nanotubos de carbono producidos sobre dichos soportes.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de los nanotubos de carbono de pared múltiple.

Más precisamente, la presente invención se refiere a catalizadores sobre soporte a base de hidróxido para la prepa-
10 ración de nanotubos de carbono.

Estado de la técnica

15 Los nanotubos de carbono fueron observados por primera vez por Iijima en 1991. (S. Iijima, *Nature* 354, 56-58 (1991)).

Los nanotubos de carbono se pueden producir, por ejemplo, mediante descargas del arco voltaico, por ablación con láser o por descomposición catalítica de hidrocarburos.

20 La producción de nanotubos de carbono mediante las técnicas de descarga del arco voltaico y de ablación con láser se puede realizar en ausencia de catalizadores para producir nanotubos de pared múltiple (MWNT) o en presencia de catalizadores para producir nanotubos tanto MWNT como de pared única (SWNT), junto con negro de humo, carbono amorfo y nanopartículas metálicas encapsuladas. El catalizador comprende generalmente metales, óxidos metálicos u
25 otros derivados metálicos o mezclas de los mismos. Ejemplos de estos metales son a saber, Co, Fe, Ni, V, Mo, Sn, ...

La invención da a conocer la preparación de nanotubos de carbono mediante la descomposición catalítica de hidrocarburos, una técnica denominada CCVD (deposición catalítica con vapor de carbono), realizada en presencia de catalizadores para producir tanto MWNT como SWNT. El negro de humo y las nanopartículas metálicas encapsuladas
30 son otros subproductos. El hidrocarburo puede ser acetileno, etileno, butano, propano, etano, metano o cualquier otro compuesto que contenga carbono gaseoso o volátil. El catalizador, por ejemplo, metal de transición, está generalmente, puro o dispersado en un soporte.

La presencia de un soporte para el catalizador afecta la actividad del catalizador enormemente en la formación de
35 nanotubos de carbonos. La selectividad del catalizador para la producción de nanotubos también depende del tipo de interacción del soporte del catalizador.

Los soportes más frecuentes utilizados para preparar el catalizador sobre soporte para la producción de nanotubos de carbono son *óxidos* [a saber, *silíce* (P. Piedigrosso *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 163-170 (2000)), *alúmina* (I. Willems *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 317, 71-76 (2000)), *mezclas de sílice y alúmina* (Kukovecz, A. *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 3071-3076 (2000)), *óxido de magnesio* (J.-F. Colomer *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 317, 83-89 (2000)), *óxido de calcio* (C. Ping *et al.*, CN 1170631 A 19980121), *óxido de titanio* (V. Curtis, *et al.*, *Book of Abstracts*, 219th ACS National Meeting, San Francisco, CA, 26 a 30 de marzo de 2000), *óxido de cerio* (L. Ji *et al.*, *Appl. Chem.* 72, 327-331 (2000)), *zeolitas* (K. Hernadi *et al.*, *Zeolites* 17, 416-423 (1996)), *arcillas* (A. Fonseca *et al.*, *Appl. Phys.* 45 A 67, 11-22 (1998)), *espineles* (A. Govindaraj *et al.*, *J. Mater. Res.* 14, 2567-2576 (1999)), *ALPO* (Wang, N. *et al.*, *Nature* 408, 50-51 (2000))] y *grafito* (V. Ivanov *et al.*, *Carbon* 33, 1727-1738 (1995)).

La utilización de materiales porosos (a saber, sílice, alúmina, zeolitas, etc.) como soportes para catalizadores, contamina los nanotubos de carbono producidos sobre éstos con una gran cantidad de negro de humo y carbono amorfo, mientras que disuelve el soporte durante la purificación de los nanotubos de carbono.
50

Los soportes de catalizador utilizados en la presente invención no adolecen de los inconvenientes de los soportes de catalizador del estado de la técnica.

55 El documento de Dujardin E. *et al.*, *Solid state communications* (2000), Elsevier USA, vol. 14, nº 10, págs. 543-546, se refiere a la síntesis de nanotubos de carbono de una carcasa que utilizan catalizadores tales como Co, Ni y menciona la presencia de residuos metálicos intersticiales que permanecen en nanotubos de carbono purificados de una carcasa, incluso tras tratamientos prolongados en HNO₃ concentrado a ebullición.

60 El documento de Cassell A.M. *et al.*, *J. Phys. Chemistry B.* (1999), vol. 103, nº 31, págs. 6484-6492, da a conocer la síntesis por CVD a gran escala de nanotubos de carbono de pared única utilizando diferentes catalizadores con diferentes compuestos metálicos y diferentes materiales de soporte. El catalizador optimizado consiste en especies bimetalicas Fe/Mo sobre un soporte de material multicomponente de sílice y alúmina.

65 El documento de Biro L.P. *et al.*, *Materials Science and Engineering* (2002), vol. C19, págs. 9-13, Elsevier USA, se refiere al desarrollo de nanotubos de carbono de pared múltiple mediante la descomposición catalítica de acetileno sobre catalizador de Co sobre soporte y sometido a la oxidación húmeda y seca con el fin de eliminar los productos indeseables y los vestigios catalíticos. Se descubrió que el procedimiento de oxidación con KMnO₄/H₂SO₄ acuosos

era eficaz para reducir el contenido de Co aunque dañando solamente de forma moderada la pared exterior de los nanotubos.

Los documentos XP-002197395 (Database WPI, Derwent Publications Ltd, Londres, GB) y RU 2 135 409 C de 27 de agosto de 1999, se refieren a nanotubos de carbono estratificado, huecos y/o rellenos con metal, obtenidos a partir de una mezcla de polímero con cadena de carbono y compuesto carbocíclico o heterocíclico de alto peso molecular con sustancias que contienen hierro, cobalto o níquel tales como hidróxido, óxido, sal, compuesto organometálico o carbonilo, calentados a una temperatura comprendida entre 600 y 1000°C en una atmósfera de gas inerte (nitrógeno, helio, argón, xenón y kriptón) en forma de corriente gaseosa o medio estático, en la que se controlan los parámetros geométricos y el número de inclusiones metálicas.

El documento de Che G. *et al.*, *Chem. Mater.* (1998), vol. 10, págs. 260-267, da a conocer un procedimiento para la preparación de conjuntos de nanofibra y nanotubo de carbono grafitico. Este procedimiento implica la síntesis de carbono basada en la deposición química con vapor dentro de los poros de una membrana con plantilla de alúmina con o sin un catalizador de Ni. Se utilizó etileno o pireno en la deposición química con vapor con temperaturas del reactor de 545°C para el procedimiento catalizado por Ni y 900°C para el procedimiento no catalizado. Se observó que las nanoestructuras de carbono resultantes eran tubos uniformes huecos con los extremos abiertos.

El documento de Fonseca A. *et al.*, *Appl. Phys.* (1998), vol. 67, págs. 11-22, da a conocer la síntesis catalítica de nanotubos de carbono de pared única y múltiple que utiliza la catálisis con metal de transición sobre soporte. Dichos catalizadores se prepararon por diferentes procedimientos y se probaron en la producción de nanotubos por descomposición del hidrocarburo a 700°C, utilizando un reactor de flujo en lecho fijo.

El documento de Sinha A.K. *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* (2000), vol. 332, págs. 455-460, da a conocer la producción a gran escala de nanotubos de carbono rellenos con metal mediante un procedimiento catalítico de deposición química con vapor utilizando un soporte de aluminofosfato microporoso y presenta dicho soporte como alternativa al soporte de zeolita de Na-Y.

El documento WO 00/17102 se refiere a un procedimiento para la producción de nanotubos de carbono de pared única utilizando un sistema catalizador-soporte que, en determinadas condiciones experimentales, favorece el desarrollo de nanotubos de carbono de pared única en un intervalo de tamaño específico en lugar del desarrollo de grandes fibrillas de carbono de múltiples paredes de tamaño irregular.

El documento EP-A-0 619 388 da a conocer un catalizador metálico no acuoso que comprende hierro y por lo menos un elemento seleccionado de entre los Grupos V, VI o VII o los lantánidos, para la preparación de fibrillas de carbono, particularmente fibrillas de carbono que presentan una morfología que consta de tubos vermiculares que están exentos de una sobrecapa continua de carbono térmico y presentan capas de grafito que sustancialmente son paralelas al eje de la fibrilla.

Los documentos XP-002197396 (Database WPI, sección CH, semana 198237, Derwent Publications Ltd., Londres, GB) y JP-A-57127449 se refieren a un procedimiento para la producción de un catalizador sobre soporte de compuesto metálico coloidal, comprendiendo dicho procedimiento la puesta en contacto de un compuesto coloidal metálico con un polvo que consta de una sal de metal alcalinotérreo en ausencia de un coloide protector, y por esa razón que soporta el compuesto coloidal metálico sobre el polvo.

La patente US-A-5 982 102 da a conocer un catalizador para la producción de ésteres de ácido carboxílico para su utilización en la reacción de un aldehído con un alcohol en una fase líquida en presencia de oxígeno molecular, comprendiendo dicho catalizador carbonato de calcio y paladio, bismuto y por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consta de bario, hierro, cinc y germanio, estando soportados estos elementos en dicho carbonato de calcio.

Definiciones preliminares

El término “metal” significa un solo metal (a saber, Co, Fe, Ni, Cu, V, Mo,...) o una mezcla de dos o más metales.

El “catalizador” comprende generalmente metal, óxidos metálicos u otros derivados metálicos o mezclas de los mismos.

“Catalizador sobre soporte” significa un material que se produce mezclando el catalizador con el soporte. Durante el calentamiento inicial, se eliminan el agua y otros compuestos volátiles del catalizador sobre soporte mientras se está formando el catalizador activo.

La expresión “catalizador activo” se refiere a cualquier metal, óxido metálico u otros derivados metálicos formados durante el calentamiento inicial del catalizador sobre soporte mediante la reacción entre el soporte, el catalizador y los gases. El catalizador activo es responsable de la producción del nanotubo de carbono por CCVD.

El alcoxido de aluminio o cualquier otra sal de aluminio se denomina también en lo sucesivo “precursor del hidróxido de aluminio”.

“CCVD” es la abreviatura inglesa de deposición catalítica de carbono con vapor y se refiere a una descomposición catalítica de hidrocarburos.

El “hidrocarburo” puede ser acetileno, etileno, butano, propano, etano, metano o cualquier otro compuesto gaseoso o volátil que contenga carbono.

La expresión “nanotubos en bruto” se refiere a una mezcla de nanotubos de carbono y de catalizador agotado sobre soporte.

El “material de carbono” está hecho de SWNT, MWNT, fibras de carbono, nanopartículas de carbono, carbono amorfo, carbono pirolítico y negro de humo en proporciones variables en peso.

Objetivos de la invención

La presente invención tiene por objeto proporcionar hidróxidos como soportes de catalizador eficaces para que los catalizadores produzcan nanotubos de carbono por CCVD.

Además, la presente invención presenta un procedimiento para eliminar el catalizador sobre soporte agotado en los nanotubos de carbono producidos sin introducir carbono amorfo mientras se disuelve el soporte del catalizador.

Un objetivo adicional de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la producción de nanotubos de carbono que contienen Al y para dar a conocer un procedimiento fácil y rápido para la purificación de los nanotubos de carbono producidos sobre los catalizadores sobre soporte basados en los soportes mencionados anteriormente.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere al objeto de las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 representa la pérdida de peso del catalizador SCA2 sobre soporte (véase Tabla 1) en función del tiempo de calentamiento bajo corriente de N_2 a 700, a 800, a 900 y a 1000°C. Se utilizaron 250 mg de SCA2 en cada experimento bajo corriente de nitrógeno de 300 ml/min. Las líneas de puntos a-g representan las pérdidas teóricas de peso sucesivas.

La Fig. 2 representa los resultados de la descomposición del acetileno a 700°C en SCA2, tanto en los procedimientos continuo como discontinuo.

La Fig. 3a representa una imagen a baja ampliación por microscopía de transmisión electrónica (TEM) de los MWNT producidos, sintetizados por descomposición de acetileno a 700°C en una reacción continua de 60 min, en el catalizador SCA2 sobre soporte. El catalizador se activó precalentando 10 min en corriente de N_2 .

La Fig. 3b representa una ampliación mayor de la imagen por TEM de los MWNT sintetizados como en la Fig. 3a.

La Fig. 3c representa una imagen a baja ampliación por TEM de las fibras de carbono producidas, sintetizadas por descomposición de acetileno a 700°C en una reacción continua de 60 min, en el catalizador SCA63 sobre soporte (véase Tabla 6a). El catalizador se activó precalentando 10 min en corriente de N_2 .

La Fig. 3d representa una imagen a baja ampliación por TEM de los SWNT purificados, en haces, sintetizados por descomposición de CH_4/H_2 a 1000°C durante 6 min, en el catalizador SCC81 sobre soporte (véase Tabla 8b). El catalizador se activó mediante 4 min de precalentamiento *in situ* desde 25 a 1000°C en una corriente de CH_4/H_2 .

La Fig. 4a representa los histogramas de distribución de diámetro interno y externo de los MWNT sintetizados en la Figura 3a.

La Fig. 4b representa el número de paredes en función de la distribución del diámetro interno de los MWNT sintetizados como en la Figura 3a.

La Fig. 5 contiene los resultados de la descomposición del acetileno en SCA2 (activada por 10 minutos de precalentamiento en corriente de N_2) en un proceso discontinuo a 700, a 800 y a 900°C. Se representa también un resultado de la descomposición del etileno a 700°C en proceso continuo.

La Fig. 6 contiene los resultados de la descomposición del etano en SCA2 (activada por 10 minutos de precalentamiento en corriente de N_2) en un proceso continuo a 700, a 800 y a 900°C. Se representan también los resultados de la descomposición del etano a 800°C en un proceso discontinuo.

La Fig. 7 contiene los resultados de la descomposición del metano en SCA2 (activada por 10 minutos de precalentamiento en corriente de N_2) en un proceso discontinuo a 900 y a 1000°C.

La Fig. 8 contiene los resultados de la descomposición del metano durante 6 min en SCA2 (activada durante 4 min de precalentamiento *in situ* desde 25 a 900-1000°C en una corriente de CH₄/H₂) en presencia de hidrógeno a una temperatura comprendida entre 900 y 1100°C.

5 Descripción detallada de la invención

El hidróxido de aluminio (Al(OH)₃) utilizado en la presente invención para preparar el soporte del catalizador es preferentemente un polvo comercial (Acros Organics) de tamaño de partícula variable. El tamaño de partícula puede ser muy pequeño (aprox. 1 nm) o muy grande (aprox. 1 mm). En el caso de partículas grandes la distribución del tamaño es siempre más amplia. Puede ser también un material preparado por hidrólisis de un alcóxido de aluminio o cualquier otra sal de aluminio utilizando agua o una base, respectivamente como agentes hidrolizantes. El alcóxido de aluminio o cualquier otra sal de aluminio se denomina en lo sucesivo precursor de hidróxido de aluminio.

El procedimiento de preparación de los catalizadores sobre soporte comprende las etapas siguientes:

- Mezclar el/los hidróxido(s) y/o el/los carbonato(s) con el catalizador (en las proporciones apropiadas). El mezclado se lleva a cabo en un mortero o en un aparato de molienda con bolas durante un tiempo suficiente, de modo que se obtenga un polvo fino. El catalizador y el soporte (hidróxidos y/o carbonatos) están secos o contienen disolventes como, etanol, metanol, agua... o una mezcla de disolventes.
- En otro procedimiento, se mezcla por ejemplo el precursor de hidróxido de aluminio con el catalizador (en las proporciones adecuadas) antes de su hidrólisis. El precursor de hidróxido de aluminio preferentemente está seco o contiene un disolvente.
- Secar la mezcla de soporte-catalizador-disolvente por diferentes medios como corriente de aire en un filtro, evaporador rotativo, bomba de vacío o mediante la utilización de una estufa o de un horno (calentado a temperaturas que oscilan entre 30°C y 1200°C).
- Opcionalmente, por último moler la mezcla soporte-catalizador en un mortero o en un aparato de molienda con bolas durante un tiempo suficiente para obtener un polvo fino de dicho catalizador sobre soporte.

La producción de nanotubos de carbono sobre el catalizador sobre soporte por CCVD comprende las siguientes etapas:

- Extender manual o mecánicamente una cantidad apropiada de catalizador sobre soporte sobre un crisol de cuarzo que debe usarse como lecho para el catalizador sobre soporte en el reactor de lecho fijo. En el caso de un reactor de lecho móvil, el catalizador sobre soporte se extiende continuamente o mecánica o manualmente con intermitencia sobre el lecho móvil de reactor.
- El reactor, que contiene el catalizador sobre soporte, se mantiene inicialmente a la temperatura de reacción constante apropiada (400 a 1200°C), o se calienta a la temperatura de reacción durante un tiempo de reacción apropiado. El/los gas(es) inertes o reactivos se pueden pasar sobre el catalizador sobre soporte durante esta etapa.
- El hidrocarburo puro o diluido se pasa sobre el catalizador sobre soporte a una temperatura determinada. Los nanotubos de carbono se desarrollan sobre el catalizador sobre soporte como resultado de la reacción por CCVD. Se obtienen hidrocarburos diluidos mezclando por lo menos un hidrocarburo con otros gases tales como nitrógeno, argón, helio, hidrógeno, CO, etc.
- Los nanotubos en bruto, compuestos por una mezcla de nanotubos de carbono y catalizador agotado sobre soporte, se recogen en continuo en el caso de un reactor de lecho móvil o etapa a etapa en el caso de un reactor de lecho fijo.

Preferentemente, la purificación de nanotubos de carbono se realiza disolviendo el catalizador agotado sobre soporte de la forma siguiente:

- Agitando los nanotubos en bruto en una solución básica concentrada, preferentemente una solución concentrada de NaOH, a una temperatura comprendida entre 100 y 250°C. Recuperando el producto sólido por filtración y lavándolo preferentemente hasta que se obtiene un pH neutro. La primera etapa no es necesaria si el soporte del catalizador contiene únicamente derivados de Mg y/o Ca.
- Agitando el producto en una solución ácida concentrada, preferentemente una solución concentrada de HCl, a una temperatura comprendida entre 0 y 120°C.
- Recuperando el producto sólido (nanotubos de carbono purificado) por filtración y lavando preferentemente hasta que se obtenga un pH neutro.

- Finalmente secando los nanotubos de carbono purificado mediante aire en circulación en un filtro o mediante un evaporador rotativo o mediante la utilización de una bomba de vacío o la utilización de una estufa o de un horno. Preferentemente, la estufa o el horno se calienta a temperaturas que oscilan entre 30°C y 400°C en aire o entre 300°C y 1200°C al vacío o en atmósfera inerte.

5

Descripción de una forma de realización preferida de la presente invención

Parte I

10

Aplicación de hidróxido de aluminio como soporte del catalizador

Producción de catalizadores sobre soporte a base de hidróxido de aluminio

La producción de catalizadores sobre soporte a base de hidróxido de aluminio implica las etapas de la obtención del soporte de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y la preparación del catalizador sobre soporte.

i) Obtención del soporte de $\text{Al}(\text{OH})_3$

20

El hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) es un polvo comercial de tamaño de partícula variable (1 nm a 1 mm) o un material preparado por hidrólisis de un alcóxido de aluminio o cualquier otra sal de aluminio utilizando agua o una base, respectivamente, como agente hidrolizante. El alcóxido de aluminio u otra sal de aluminio se representa en lo sucesivo como precursor del hidróxido de aluminio.

25

El hidróxido de aluminio se prepara por hidrólisis del precursor del hidróxido de aluminio. Dependiendo del precursor, se proporcionan los dos ejemplos siguientes:

1. El precursor es el alcóxido de aluminio: Se añadió en pequeñas cantidades 104,74 g de isopropóxido de aluminio en polvo (Aldrich) a 1 litro de agua calentada a una temperatura comprendida entre 70 y 90°C con fuerte agitación. Una vez terminada la adición del polvo, el gel de hidróxido de aluminio formado se mantiene a una temperatura comprendida entre 70 y 90°C en agitación durante una hora. Se separa el sólido por filtración, se seca en una estufa con aire a 120°C durante 24 horas y se muele en un mortero para obtener el hidróxido de aluminio en polvo fino.

35

2. El precursor es cualquier otra sal de aluminio: Se añade en porciones una sal de aluminio (por ejemplo, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , etc.) a 1 litro de agua en un vaso de precipitados y se calienta a una temperatura comprendida entre 70 y 90°C hasta alcanzar la disolución completa. A la solución caliente de sal de aluminio, se añade gota a gota, en agitación constante hasta que termina la precipitación, amoníaco al 28% (o el equivalente de normalidad de NaOH). El gel de hidróxido de aluminio obtenido de este modo se digiere, se filtra y se lava con agua destilada hasta que está exento de los aniones de la sal de aluminio utilizada. Se extiende el gel de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobre una placa de vidrio y se seca en una estufa con aire caliente durante la noche a 120°C. El sólido obtenido tras el secado se muele preferentemente en polvo fino en un mortero o en un molino de bolas para obtener el soporte de hidróxido de aluminio.

45

ii) Preparación del catalizador sobre soporte

Debido a que el tamaño de partícula del catalizador predetermina el tamaño de los nanotubos que se obtienen en dicho catalizador, se hicieron esfuerzos para la síntesis de nanopartículas de catalizador bien dispersadas. Se utilizaron diferentes "Métodos" para preparar catalizadores sobre soporte que contienen partículas de catalizador de diferentes distribuciones de diámetro y en diferentes medios químicos. Preferentemente, se preparan catalizadores sobre soporte mediante uno de los Métodos A a H descritos a continuación. Estos métodos se pueden clasificar en 4 categorías:

55

Categoría 1

El catalizador sobre soporte se produce mezclando el polvo de hidróxido de aluminio con el catalizador (en proporciones apropiadas). La mezcla se realiza preferentemente en un mortero o en un aparato de molienda con bolas durante un tiempo suficiente de modo que se obtenga un polvo fino. El hidróxido de aluminio es preferentemente puro. El catalizador está seco o contiene como disolvente agua, etanol, metanol,... o una mezcla de disolventes. Esta categoría incluye preferentemente los métodos A, B y C de preparación del catalizador.

65

ES 2 238 582 T5

Método A

Producción del catalizador sobre soporte denominado SCA

5 Se prepara una solución mediante la introducción de 2,8 g de $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 4,7 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en un vaso de precipitados, seguido de la adición de 12 ml de H_2O . Se introducen 40,0 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en un mortero. La solución de sales se añade al polvo de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y se mezcla a fondo durante 10 minutos para obtener un polvo homogéneo. Por último, se seca el sólido durante la noche en una estufa a 120°C en aire, se enfría por debajo de la temperatura ambiente y se muele en un polvo fino para obtener un catalizador sobre soporte.

10 El catalizador sobre soporte preparado de este modo se calcina opcionalmente en un horno calentado a temperaturas que oscilan a una temperatura comprendida entre 100°C y 1200°C.

15 Método B

Producción del catalizador sobre soporte denominado SCB

20 Se prepara una solución mediante la introducción de 2,8 g de $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 4,7 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en un vaso de precipitados, seguido de la adición de 12 ml de H_2O . Se introducen 40,0 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en un mortero. La solución de sales se añade al polvo de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y se mezcla a fondo durante 10 minutos para obtener un polvo homogéneo. Por último, se seca el polvo durante 2 horas en una estufa a 120°C en aire, se enfría a la temperatura ambiente, se homogeneiza el sólido otra vez en el mortero y se añaden otros 6 ml de H_2O al polvo. Se mezcla a fondo el polvo durante 10 minutos, y se seca durante la noche en una estufa a 120°C en aire. Por último, el sólido se enfría por debajo de la temperatura ambiente y se muele en un polvo fino para obtener el catalizador sobre soporte. Se aplica también calcinación opcional al catalizador sobre soporte como en el Método A..

30 Método C

Producción del catalizador sobre soporte denominado SCC

35 Se prepara una solución mediante la introducción de 2,8 g de $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 4,7 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en un vaso de precipitados, seguido de la adición de 48 ml de etanol y tratamiento con ultrasonidos durante 10 minutos. Se añaden 40,0 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y se agita la mezcla a fondo durante 10 minutos para obtener una pasta húmeda homogénea. Se transfiere la pasta húmeda a un filtro de vidrio sinterizado, se seca por aspiración durante 2 horas y se seca más durante la noche en una estufa a 120°C en aire. Por último, se enfría el sólido por debajo de la temperatura ambiente y se muele en polvo fino para obtener un catalizador sobre soporte. Se aplica también calcinación opcional al catalizador sobre soporte como en el Método A.

40

Categoría 2

45 El catalizador sobre soporte se produce mezclando el catalizador (en proporciones apropiadas), con el agente hidrolizante (agua) del precursor del hidróxido de aluminio (alcóxido de aluminio u otra sal de aluminio) o con el precursor del hidróxido de aluminio antes de su hidrólisis. El precursor de hidróxido de aluminio preferentemente es puro o contiene un disolvente. El precursor del catalizador preferentemente es puro o contiene un disolvente. El disolvente preferentemente es agua, etanol, metanol,... o una mezcla de disolventes. Esta categoría incluye preferentemente el Método D de preparación del catalizador.

50

Método D

Producción del catalizador sobre soporte denominado SCD

55 Se prepara una solución mediante la introducción de 2,8 g de $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 4,7 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en un matraz de fondo redondo de 2 litros que contiene 1 litro de H_2O . Se calentó la solución a una temperatura comprendida entre 70 y 90°C y se añadió 104,74 g de isopropóxido de aluminio en polvo en pequeñas cantidades con fuerte agitación. Tras la adición completa del polvo, el gel formado se digiere a una temperatura comprendida entre 70 y 90°C en agitación durante una hora. El exceso de agua se elimina a continuación mediante un evaporador rotativo y el residuo se seca en una estufa con aire a 120°C durante 24 horas y se muele en un mortero hasta obtener el catalizador sobre soporte en polvo fino. Se aplica también calcinación opcional al catalizador sobre soporte como en el Método A.

65

ES 2 238 582 T5

Categoría 3

El catalizador sobre soporte se produce mezclando el catalizador, con hidróxido de aluminio en polvo (en las proporciones adecuadas), en un mortero o en un molino de bolas. Esta categoría incluye preferentemente los Métodos E y F de preparación del catalizador.

Método E

10 *Producción del catalizador sobre soporte denominado SCE*

Se introducen en un mortero 2,8 g de $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4,7 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 40,0 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y se mezclan a fondo para obtener un polvo homogéneo que se seca durante la noche en una estufa a 120°C con aire. Por último, se enfría el sólido por debajo de la temperatura ambiente y se muele en polvo fino hasta obtener el catalizador sobre soporte. Se aplica también calcinación opcional al catalizador sobre soporte, como en el Método A.

Método F

20 *Producción del catalizador sobre soporte denominado SCF*

Se introducen en un molino de bolas 2,8 g de $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4,7 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 40,0 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y se muelen (por ejemplo durante 2 horas) para obtener un polvo homogéneo que se seca durante la noche en una estufa a 120°C con aire. Por último, se enfría el sólido por debajo de la temperatura ambiente y se muele en polvo fino hasta obtener el catalizador sobre soporte. Se aplica también calcinación opcional al catalizador sobre soporte, como en el Método A.

Categoría 4

El catalizador sobre soporte se prepara mezclando una microemulsión que contiene el catalizador, con hidróxido de aluminio en polvo (en las proporciones apropiadas), seguido de la eliminación de los disolventes. Esta categoría incluye preferentemente los Métodos G y H de preparación del catalizador.

Método G

35 *Producción del catalizador sobre soporte denominado SCG*

Se disuelven 2,8 g de $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 2,0 g de $\text{Fe}(\text{AcO})_2$ en 22,8 ml de agua y la solución se añade a 91,2 g de CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) disuelto en 114 g de hexanol. Se agita la solución a fondo (es decir por tratamiento con ultrasonidos) hasta que se vuelve transparente lo que significa que se ha alcanzado el estado de microemulsión estable. Se añade la microemulsión a 40 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y se eliminan los disolventes mediante el evaporador rotativo. Se aplica calcinación a 500°C en aire al residuo de evaporación durante 5 horas para obtener el catalizador sobre soporte.

Método H

50 *Producción del catalizador sobre soporte denominado SCH*

Se disuelven 2,8 g de $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 2,0 g de $\text{Fe}(\text{AcO})_2$ en 22,8 ml de agua y la solución se añade a 91,2 g de CTAB disuelto en 114 g de hexanol. Se agita la solución a fondo (es decir por tratamiento con ultrasonidos) hasta que se vuelve transparente lo que significa que se ha alcanzado el estado de microemulsión estable. Se reduce el catalizador añadiendo gota a gota, a las microemulsiones mantenidas a 5°C en agitación fuerte, un exceso tres veces de agente reductor (es decir, NaBH_4 o $\text{NaHB}(\text{Et})_3$) disuelto en 22,8 ml de agua a 0°C. Al final de la reacción, se elevó la temperatura a la temperatura ambiente hasta que se produjo la hidrólisis completa del hidruro en exceso. Se añaden 40 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a la microemulsión y se eliminan los disolventes mediante el evaporador rotativo. Se aplica calcinación a 500°C en aire al residuo de evaporación durante 5 horas para obtener el catalizador sobre soporte.

Catalizadores sobre soporte a base de hidróxido de aluminio preferidos

En la Tabla 1a se representan el contenido en metales de algunos de los catalizadores sobre soporte a base de hidróxido de aluminio preferidos. En aras de simplicidad, el metal se considera como si estuviera introducido en forma metálica.

TABLA 1a

Contenido en metales de los catalizadores sobre soporte a base de hidróxido de aluminio preferidos.					
Denominación del cat.	Procedimiento de prep. del cat.	Al(OH) ₃ (% p)	Co (% p)	Fe (% p)	Ni (% p)
SCA1	A	96,8	3,2	-	-
SCA2	A	96,8	1,6	1,6	-
SCA3	A	96,8	-	3,2	-
SCA4	A	96,8	-	-	3,2
SCA5	A	96,8	1,6	-	1,6
SCA6	A	96,8	-	1,6	1,6
SCB2	B	96,8	1,6	1,6	-
SCC2	C	96,8	1,6	1,6	-
SCD2	D	96,8	1,6	1,6	-
SCE2	E	96,8	1,6	1,6	-
SCF2	F	96,8	1,6	1,6	-
SCG2	G	96,8	1,6	1,6	-
SCH2	H	96,8	1,6	1,6	-

Se prueba a continuación la producción por CCVD de los nanotubos de carbono de los catalizadores sobre soporte de la Tabla 1a en diferentes condiciones experimentales.

Pruebas del efecto específico del hidróxido de aluminio como soporte del catalizador durante la producción de nanotubos de carbono

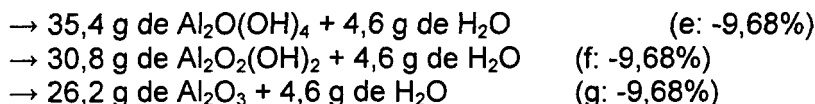
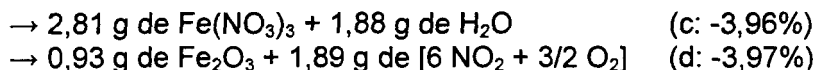
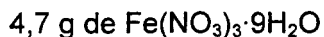
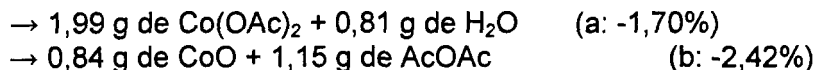
Para producir nanotubos de carbono en los catalizadores sobre soporte, los catalizadores sobre soporte deben calentarse a temperaturas que oscilan entre 400 y 1.200°C. El calentamiento inicial se realiza preferentemente en presencia de gases inertes (a saber, N₂, Ar,...) pero, también pueden estar presentes gases reactivos (a saber, O₂, H₂, hidrocarburos,...). Durante el calentamiento inicial, se eliminan el agua y otros compuestos volátiles del catalizador sobre soporte mientras que se está formando el catalizador activo. Aquí catalizador activo se refiere a las partículas metálicas, óxidos metálicos u otros derivados metálicos formados durante el calentamiento inicial del catalizador sobre soporte mediante la reacción entre el soporte, el catalizador y los gases. El catalizador activo es responsable de la producción de nanotubos de carbono por CCVD.

Parte A

Experimentos principales que utilizan el catalizador SCA2 sobre soporte

1. Formación del catalizador activo utilizando N₂ como gas inerte

El calentamiento inicial del catalizador SCA2 sobre soporte típico producirá la eliminación de agua, ácido acético, NO₂ y O₂, produciendo de este modo una pérdida de peso del catalizador sobre soporte. La pérdida de peso se puede resumir de la forma siguiente (partiendo de 47,5 g de catalizador SCA2 sobre soporte): 2,8 g de Co(OAc)₂·4H₂O



Pérdida de peso máxima: (41,09%)

Se midió la pérdida de peso del catalizador SCA2 sobre soporte en función del tiempo de calentamiento en corriente de N_2 a 700, 800, 900 y 1000°C. Los resultados se representan en la Figura 1. Como se aprecia en la Figura 1, la pérdida de peso del catalizador SCA2 sobre soporte es más rápida a 800°C que a 700°C. No obstante, a ambas temperaturas, que son las temperaturas convenientes para la formación de MWNT, se alcanza el equilibrio de pérdida de peso aproximadamente tras 10 minutos de calentamiento bajo corriente de N_2 . A una temperatura comprendida entre 900 y 1.000°C que son las temperaturas convenientes para la formación de SWNT, la pérdida de peso es mayor. Sin embargo, el equilibrio de la pérdida de peso se alcanza aquí también aproximadamente tras 10 minutos de calentamiento en corriente de N_2 .

La determinación del tiempo inicial de calentamiento bajo gases inertes (a saber, N_2) es muy importante en la formación del catalizador activo. Es evidente a partir de los puntos siguientes, que los catalizadores sobre soporte preparados en el apartado anterior tienen que ser activados mediante un tiempo inicial de calentamiento en atmósfera apropiada antes de la producción de nanotubos de carbono. La producción posterior se dirige a SWNT o a MWNT de la forma siguiente:

- La producción de los MWNT se llevó a cabo preferentemente utilizando 1 g de catalizador sobre soporte a una temperatura comprendida entre 500 y 900°C durante 1 hora utilizando corriente de acetileno, etileno o etano de 30 ml/min y 300 ml/min de N_2 como gas portador.
- La producción de los SWNT se llevó a cabo preferentemente utilizando 4 g de catalizador sobre soporte a una temperatura comprendida entre 900 y 1.000°C durante 6 min utilizando corriente de metano de 250 ml/min y 1.000 ml/min de H_2 o N_2 como gas portador.

2. Formación del catalizador activo y su desactivación utilizando C_2H_2/N_2 como mezcla de gas reactivo

Se formaron catalizadores activos a partir del catalizador SCA2 sobre soporte utilizando tiempos de precalentamiento en una corriente de N_2 de 0, 10 ó 60 min y, se midió su actividad de formación de nanotubos de carbono (*in situ*). Los resultados, desde el punto de vista del depósito de carbono en función del tiempo de reacción, se representan en la Figura 2. La expresión depósito de carbono significa:

$$\text{Depósito de carbono (\%)} = 100(m_{\text{bruto}} - m_{\text{cat. seco}})/m_{\text{cat. seco}}$$

En la que: m_{bruto} es la masa de material de carbono preparado y de catalizador agotado sobre soporte; $m_{\text{cat.seco}}$ es la masa del catalizador agotado sobre soporte. El material de carbono está hecho de SWNT, MWNT, fibras de carbono, nanopartículas de carbono, carbono amorfo, carbono pirolítico y negro de humo en proporciones variables en peso. El contenido en SWNT y MWNT es mayor a medida que mejora la calidad del material de carbono.

La Figura 2 contiene los resultados de la descomposición del acetileno a 700°C en SCA2, tanto en los procedimientos continuo como discontinuo. En esta figura, se aprecian las siguientes tendencias:

- El depósito de carbono es más importante para un tiempo de precalentamiento de 10 minutos en una corriente de N_2 a 700°C. El precalentamiento adicional, hasta 60 minutos, desactiva progresivamente el catalizador. No obstante, se observó un depósito de carbono menor en el caso de no precalentar en un caudal de N_2 a 700°C. Esto significa que se forman puntos mucho menos activos en este caso.
- Un aumento del caudal de acetileno desde 30 ml/min (caudal normal) hasta 60 ml/min (caudal alto), manteniendo el caudal de nitrógeno en 300 ml/min produce un aumento del depósito de carbono (procedimientos discontinuos en la Figura 2).
- El depósito de carbono es más importante para un procedimiento continuo en comparación con uno discontinuo.
- La etapa de *iniciación* (pendiente en el origen de las curvas en la Figura 2) es muy rápida y no se puede distinguir de la etapa de preparación. En esta etapa, el carbón “disuelto” en el catalizador activo por descomposición de las primeras moléculas de hidrocarburo se difunde fuera del catalizador activo y condensa para formar la boquilla frontal del nanotubo.
- La etapa de *propagación* (primera pendiente de las curvas en la Figura 2) transcurre durante aproximadamente 15 ó 60 min dependiendo de, si se aplica 10 ó 60 min de precalentamiento en un caudal de N_2 a 700°C, respectivamente. En esta etapa, el carbón “disuelto” en el catalizador activo por descomposición de más moléculas de hidrocarburo se difunde fuera del catalizador activo y condensa para formar el cuerpo del nanotubo. Obsérvese aquí que el carbono puede también condensar formando la boquilla trasera del nanotubo, en la terminación del tubo, y una nueva boquilla frontal del nanotubo.
- La etapa de *desactivación* (inflexión de las curvas en la Figura 2) tiene lugar en un depósito de carbono mucho menor y a un tiempo de reacción en el que el tiempo del precalentamiento es mayor de 10 min. En esta etapa, el carbono “disuelto” en el catalizador activo por descomposición de las moléculas de hidrocarburo se

difunde fuera del catalizador activo y condensa para formar la boquilla trasera del nanotubo y encapsular el catalizador activo o para encapsular el catalizador activo en la boquilla trasera del nanotubo. Los procedimientos de interrupción de la reacción y el enfriamiento del producto en bruto a la temperatura ambiente para la pesada, seguidos de la siguiente reacción en la misma muestra (reacción discontinua en la Figura 2), aumenta la desactivación del catalizador.

- La etapa de *producción de carbono amorfo* (segunda pendiente de las curvas en la Figura 2) tiene lugar en un depósito de carbono mucho menor y en un tiempo de reacción en el que el tiempo de precalentamiento es más de 10 min. En esta etapa, las moléculas de hidrocarburo se descomponen en la superficie externa “semejante a grafito” de los nanotubos de carbono, para formar carbono amorfo que condensa en la superficie externa de los nanotubos. La segunda pendiente de la curva puede aproximarse a la velocidad de formación del carbón amorfo. El aumento en el caudal de acetileno desde 30 ml/min (caudal normal) hasta 60 ml/min (caudal alto), manteniendo el caudal de nitrógeno en 300 ml/min produce un aumento en la velocidad de formación de carbono amorfo en los procesos discontinuos de la Figura 2.

Características de los nanotubos

Observación directa por TEM

Se analizaron los nanotubos por microscopía de transmisión electrónica con un microscopio Tecnai 10 (Philips). Para preparar las cuadrículas de TEM, se dispersó 1 mg de muestra en 20 ml de etanol, seguido de 2 minutos de tratamiento con ultrasonidos. A continuación se depositó una gota en una cuadrícula de Cu/Rh recubierta con polímero de vinilo denominado formvar o carbono perforado y se secó la cuadrícula durante la noche al vacío.

La observación por TEM de las muestras puso de manifiesto que los materiales de carbono producidos en el proceso continuo durante 60 a 90 minutos (Figura 2) eran MWNT que contenían solamente una ligera cantidad de carbono amorfo en la superficie externa (Figuras 3a y 3b). Los MWNT producidos en el proceso discontinuo durante 30 minutos eran de la misma calidad pero representaban el depósito de carbono inferior. Los MWNT producidos en el proceso continuo durante 300 min contenían un pequeño carbono amorfo, mientras que los tubos del proceso discontinuo contenían mucho carbono amorfo. Estos tubos producidos en un proceso discontinuo bajo el caudal de acetileno elevado (curva de caudal alto en la Figura 2) contenían aún más carbono amorfo.

Distribución de los nanotubos de carbono

En la Figura 4a se representan los histogramas de distribución de los diámetros interno y externo de los MWNT, sintetizados por descomposición de acetileno a 700°C en una reacción continua de 60 min, en el catalizador SCA2 sobre soporte activado por precalentamiento en corriente de N₂ durante 10 min. El diámetro interno y externo medio de los MWNT se halló que era 4,7 y 9,7 nm, respectivamente. No se observó carbono amorfo en la muestra ni en las paredes de los tubos. Los tubos generalmente son turboestráticos con algunos defectos en la superficie externa. En las muestras, se apreciaron MWNT de tres categorías de diámetros externos, es decir, grueso, fino y muy fino:

- Los MWNT con un diámetro interno/externo medio de 6/25 nm y una longitud hasta de 50 μ m, se denominarán “MWNT gruesos” en lo sucesivo.
- Los MWNT con un diámetro interno/externo medio de 4/15 nm y una longitud hasta de 50 μ m, se denominarán “MWNT finos” en lo sucesivo. Se producen generalmente en enlaces largos y gruesos.
- Los MWNT con un diámetro interno/externo medio de 5/10 nm y una longitud hasta de 50 μ m, se denominarán “MWNT muy finos” en lo sucesivo.

En la Figura 4b, se representa la distribución del número de paredes en los MWNT sintetizados en función del diámetro interno. Estos MWNT se obtienen por descomposición del acetileno a 700°C en una reacción continua durante 60 min en el catalizador SCA2 sobre soporte. El catalizador sobre soporte se activó precalentándolo durante 10 min en una corriente de N₂. El número de paredes de los MWNT está comprendido en el intervalo entre 2 y 26 y el valor medio es 8.

Análisis PIXE y PIGE de los nanotubos de carbono

La eliminación del soporte y el catalizador durante el proceso de purificación se siguió analizando las muestras en varias etapas de purificación por técnicas de difracción de rayos X potentes, PIGE (emisión de rayos gamma producida por protones) y PIXE (emisión de rayos X producida por protones). El análisis por PIGE demostró que los MWNT purificados (sintetizados en SCA2 según se describe en la leyenda de la Figura 3a) contenían 0,1% en peso de Al. El análisis por PIXE de la misma muestra puso de manifiesto la presencia de 0,3% en peso de Fe y 0,2% en peso de Co.

*Reacciones complementarias**Efecto del peso del catalizador sobre soporte*

5 Se estudió el efecto del peso del catalizador sobre soporte sobre la naturaleza de los nanotubos con (i) y sin (ii) variando la velocidad de la mezcla del gas reactivo. En todos los casos se obtuvo un depósito esponjoso de carbono en el catalizador agotado.

- 10 (i) Cuando se varía el peso del catalizador sobre soporte y se cambia proporcionalmente la velocidad de mezcla del gas reactivo con el fin de mantener constante la proporción (condiciones de tiempo de contacto constante), se observó que el depósito de carbono era constante (580%) dentro del 2% de error (Tabla 1b). Esto significa que los gases se mezclan perfectamente en el reactor.

TABLA 1b

Efecto del cambio en el caudal de gas sobre el depósito de carbono, manteniendo el tiempo de contacto constante. Tiempo de precalentamiento de 10 min en una corriente de N ₂ a 700°C, seguido de 60 min de reacción.				
SCA2 (g)	Distribución (cm)	Caudal de C ₂ H ₂ (ml/min)	Caudal de N ₂ (ml/min)	Depósito de C ^a (%)
0,062	5	7,5	75	586
0,125	10	15,0	150	570
0,187	15	22,5	225	573
0,250	20	30,0	300	589

30 ^a: Depósito de carbono medio: 580%

- 35 (ii) Cuando se varía el peso del catalizador sobre soporte sin cambiar la velocidad de la mezcla del gas reactivo, en una reacción de 60 min, el depósito de carbono disminuyó desde 589 a 325 y a continuación a 252% cuando el peso del catalizador sobre soporte inicial se aumenta desde 0,25 a 0,50 y a continuación a 1,0 g, respectivamente. Cuando el peso del catalizador sobre soporte era 0,25 ó 0,50 g, el material de carbono en el catalizador era homogéneo mientras que en el caso en que se utilizaba 1 g del catalizador sobre soporte existía más material de carbono a la entrada de los gases que en el otro extremo de la placa de catalizador sobre soporte.

Efecto del caudal de acetileno

45 El efecto del aumento del caudal de acetileno desde 30 a 60 ml/min fue similar al observado en el proceso discontinuo representado en la Figura 2. El mismo efecto se estudió también en una reacción de 60 min del proceso continuo utilizando 1,0 g de catalizador sobre soporte. Se observó que el depósito de carbono aumenta desde 252 hasta 349% con aumento del caudal de acetileno desde 30 a 50 ml/min. Aquí otra vez se creía que el material de carbono permanecía esponjoso e incluso no estaba sobre el catalizador. Existía más material de carbono en el extremo cuando los gases entran en el reactor que en el otro extremo.

Efecto del caudal de acetileno gaseoso

55 El efecto del aumento del caudal de acetileno desde 30 a 60 ml/min fue similar al observado en el proceso discontinuo representado en la Figura 2. El mismo efecto se estudió también en una reacción de 60 min del proceso continuo utilizando 1,0 g de catalizador sobre soporte. Se observó que el depósito de carbono aumenta desde 252 hasta 349% con aumento del caudal de acetileno desde 30 a 50 ml/min. Aquí otra vez se creía que el material de carbono permanecía esponjoso e incluso no estaba sobre el catalizador. Existía más material de carbono en el extremo cuando los gases entran en el reactor que en el otro extremo.

Efecto del caudal de nitrógeno gaseoso

65 Se investigó el efecto del caudal de nitrógeno a 300, 400 y 500 ml/min, en un proceso continuo de 60 min utilizando 0,5 g de catalizador sobre soporte. La intención era mejorar la uniformidad del material de carbono en el catalizador agotado. La única observación que se podría hacer era que cuanto mayor era el caudal de N₂ gaseoso, más baja era la altura del material de carbono en el catalizador agotado y el depósito era más regular.

3. Formación del catalizador activo y su desactivación utilizando C_2H_4/N_2 como mezcla de gas reaccionante

La Figura 5 contiene los resultados de la descomposición del etileno en SCA2 (activado por precalentamiento durante 10 min en corriente de N_2) en un proceso discontinuo realizado a 700, 800 y 900°C. Los resultados de la descomposición del etileno a 700°C en un proceso continuo están asimismo representados. En esta figura, se aprecian las siguientes tendencias:

- A 700°C, el depósito de carbono en un proceso continuo de 60 min es del doble de altura cuando se compara con uno discontinuo. Por consiguiente, el proceso de reacción discontinuo desactiva el catalizador.
- Comparando las curvas del depósito de carbono obtenido en un proceso discontinuo a una temperatura comprendida entre 700 y 900°C, se puede sacar la conclusión de que la temperatura de reacción óptima es 700°C. De hecho, a esta temperatura, tras la etapa de desactivación la segunda pendiente de la curva del depósito de carbono es horizontal, lo que significa que no existe deposición de carbono amorfo sobre los nanotubos de carbono. A 800 y 900°C, las segundas pendientes de las curvas del depósito de carbono, que es característico de la velocidad de deposición de carbono amorfo son muy pequeñas y grandes, respectivamente.

Características de los nanotubos procedentes de las observaciones por TEM

En las muestras producidas a 700 o a 800°C se aprecian MWNT *finos* y *muy finos* muy abundantes, así como algunos MWNT *gruesos*. No se observó carbono amorfo en las paredes de estos MWNT, en un proceso continuo (60 min a 700°C) o en uno discontinuo (180 min a 700 o a 800°C).

Los MWNT producidos en un proceso discontinuo a 900°C se recubren de una capa muy gruesa de carbono amorfo.

4. Formación del catalizador activo y su desactivación utilizando C_2H_6/N_2 como mezcla de gas reaccionante

La Figura 6 contiene los resultados de la descomposición del etileno en SCA2 (activado por precalentamiento durante 10 min en corriente de N_2) en un proceso discontinuo realizado a 700, 800 y 900°C. Los resultados de la descomposición del etano a 800°C en un proceso discontinuo están asimismo representados. En esta figura, se aprecian las siguientes tendencias:

- A 800°C, el depósito de carbono en un proceso continuo de 60 min es dos veces más importante para un proceso continuo que para uno discontinuo. Por consiguiente, el proceso de reacción discontinuo desactiva el catalizador.
- Comparando las curvas del depósito de carbono obtenido en un proceso discontinuo a una temperatura comprendida entre 700 y 900°C, se puede sacar la conclusión de que la temperatura de reacción óptima es 800°C. De hecho, a esta temperatura, tras la etapa de desactivación la segunda pendiente de la curva del depósito de carbono es completamente horizontal, lo que significa que existe muy pequeña cantidad de deposición de carbono amorfo sobre los nanotubos de carbono.

Características de los nanotubos procedentes de las observaciones por TEM

En las muestras producidas a 700 o a 800°C se aprecian MWNT *finos* y *muy finos* muy abundantes, así como algunos MWNT *gruesos*. No se observó carbono amorfo en las paredes de estos MWNT, en un proceso continuo (60 min a 700°C o a 800°C) o en uno discontinuo (150 min a 800°C).

Se aprecian también MWNT producidos en un proceso continuo de 60 min a 900°C se recubren de una capa fina e islas de carbono amorfo.

5. Formación del catalizador activo y su desactivación utilizando CH_4/N_2 como mezcla de gas reaccionante

La Figura 7 contiene los resultados de la descomposición del metano en SCA2 (activado por precalentamiento durante 10 min en corriente de N_2) en un proceso discontinuo a 900 y a 1.000°C. En esta figura, se aprecia que el depósito de carbono es más importante a 900°C que a 1.000°C.

Características de los nanotubos procedentes de las observaciones por TEM

En las muestras sintetizadas tanto a 900 como a 1.000°C se apreciaron MWNT y SWNT contaminados con nanopartículas metálicas encapsuladas, fibras y carbón amorfo. El contenido en SWNT fue más importante para las muestras sintetizadas a 1.000°C.

Los SWNT sintetizados por descomposición catalítica del metano eran nanotubos con un diámetro medio de 2 nm y una longitud de hasta 10 μm . Se apreciaron tanto aislados como en haces pequeños.

6. Formación del catalizador activo y su desactivación utilizando CH_4/H_2 como mezcla de gas reaccionante

La Figura 8 contiene los resultados de la descomposición del metano durante 6 min en SCA2 (activado durante 4 min de precalentamiento *in situ* desde 25 a 900-1.100°C en un caudal de CH_4/H_2 de 75/300 ml.min⁻¹ en presencia de hidrógeno a una temperatura comprendida entre 900 y 1.100°C. En esta figura, se aprecia que el depósito de carbono aumenta al aumentar la temperatura de reacción hasta 980°C. Además aumentando la temperatura hasta 1.100°C se produce una disminución del depósito de carbono. El aumento del depósito de carbono al aumentar la temperatura desde 900 a 980°C es característico de una mejor actividad del catalizador sobre soporte a temperaturas más altas. Por el contrario, la disminución del depósito del carbono al aumentar la temperatura de reacción desde 980 hasta 1.100°C se puede explicar por la mayor velocidad de hidrogenación, eliminando de este modo el depósito de carbono en una reacción consecutiva, en función de la temperatura.

Características de los nanotubos procedentes de las observaciones por TEM

En las muestras sintetizadas a una temperatura comprendida entre 950 y 1.050°C se apreciaron principalmente SWNT contaminados con MWNT, nanopartículas metálicas encapsuladas, fibras y carbón amorfo. El contenido en SWNT fue más importante para las muestras sintetizadas a 1.000°C.

Los SWNT sintetizados por descomposición catalítica del metano en presencia de hidrógeno eran nanotubos con un diámetro medio de 2 nm y una longitud de hasta 10 μm . Se apreciaron tanto aislados como en haces pequeños.

Parte B

Actividad relativa de los catalizadores sobre soporte de hidróxido de aluminio

Se midió la actividad de todos los catalizadores sobre soporte a base de hidróxido de aluminio descritos en la Tabla 1a en idénticas condiciones de reacción. La comparación de su actividad para producir los MWNT en la descomposición del acetileno se describe en la Tabla 1c.

La descomposición del acetileno en un catalizador sobre soporte durante 60 min a 700°C utilizando 1,0 g de catalizador sobre soporte (activado por precalentamiento *in situ* de 5 min) desde 25 hasta 700°C y una meseta de 5 min a 700°C en un caudal de N_2 de 300 ml.min⁻¹ y un caudal de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$ de 30/300 ml.min⁻¹ se denomina en lo sucesivo “condiciones MWNT-700”.

TABLA 1c

Actividad relativa del catalizador sobre soporte de hidróxido de aluminio para producir nanotubos en condiciones de MWNT-700

Denominación sop. cat.	Metal ^a	Pérdida de peso ^b (%)	Depósito de carbono (%)	Calidad del material de carbono del TEM ^c		
				MWNT	Am. C	Fib.
SCA1	Co	38,0	147	+++	--	---
SCA2	Co-Fe	34,5	252	+++	--	---
SCA3	Fe	34,2	72	++	+	-
SCA4	Ni	39,0	43	++	+	-
SCA5	Co-Ni	39,0	50	+++	--	---
SCA6	Fe-Ni	36,6	231	+++	--	-
SCB2	Co-Fe	34,5	257	+++	--	---
SCC2	Co-Fe	25,5	162	+++	--	---
SCD2	Co-Fe	22,1	33	++	-	--
SCE2	Co-Fe	35,0	232	+++	--	--
SCF2	Co-Fe	27,7	153	+++	-	--
SCG2	Co-Fe	7,4	93	+++	---	---
SCH2	Co-Fe	4,3	138	++	--	-

^a: El metal, introducido como sal pero considerado como si se hubiera introducido en forma metálica, no representa el 3,2% en peso si está solo y entre 1,6 y 1,6% en peso en mezclas.

^b: Pérdida de peso del catalizador sobre soporte (1,0 g) tras 5 min de precalentamiento desde 25 hasta 700°C y una meseta de 5 min a 700°C en un caudal de N_2 de 300 ml.min⁻¹.

^c: La calidad del material de carbono fue atribuida de la forma siguiente: +++ densidad muy alta; ++ densidad alta; + densidad media; - densidad baja; -- densidad muy baja; --- no observada.

ES 2 238 582 T5

Como se aprecia en la Tabla 1c, en cuanto se refiere a metales individuales, el cobalto es el metal más activo para producir MWNT (147%) seguido del hierro (72%) y del níquel (43%). El cobre, molibdeno y vanadio son los menos activos (17%, 16% y 12% respectivamente). La actividad de los metales individuales está en el orden $\text{Co} \gg \text{Fe} \gg \text{Ni} \gg \text{Cu} = \text{Mo} \gg \text{V}$.

Con relación a la actividad para producir los MWNT de los catalizadores sobre soporte a base de hidróxido de aluminio que contienen mezcla de metales (Tabla 1c):

- Es de importancia el “método” utilizado para preparar el catalizador sobre soporte. Los catalizadores sobre soporte de Co-Fe se apreciaron muy activos si se preparaban por los procedimientos A, B o E, activos si se preparaban por los procedimientos C, F o H y menos activos si se preparan por los procedimientos G o D. Además, se apreciaron monotubos helicoidales de carbono en los productos de los procedimientos D y F.
- Fe-Co es el más activo seguido de Fe-Ni y Fe-Cu (252%, 231%, 53%).
- Co-Fe es el más activo seguido de Co-V, Co-Cu, Co-Mo y Co-Ni (252%, 193%, 108%, 87%, 50%).
- Ni-Fe es el más activo seguido de Ni-Co y Ni-Cu (231%, 107%, 50%).
- Cu-Co y Cu-Ni son activos por igual seguidos de Cu-Fe (108%, 107%, 53%).
- La actividad de la mezcla de metales está en el orden: $\text{Fe-Co} > \text{Fe-Ni} > \text{Co-V} > \text{Co-Cu} = \text{Ni-Cu} > \text{Co-Mo} > \text{Fe-Cu} = \text{Co-Ni}$.

Se utilizaron dos acetatos y nitratos metálicos diferentes para preparar los catalizadores sobre soporte y se aprecia si el anión de las sales tiene alguna influencia sobre la actividad del catalizador sobre soporte en la producción de los nanotubos de carbono. Los catalizadores sobre soporte preparados a partir de sales de acetato (Tabla 1d) estaban en polvo tras secado a 120°C durante la noche y podían molerse fácilmente más para preparar un polvo fino. Por otra parte los catalizadores sobre soporte obtenidos de las sales de nitrato eran duros, adheridos al vaso tras el secado a 120°C y eran difíciles de extraer del vaso y moler en polvo fino en un mortero o en un molino de bolas. Los resultados, desde el punto de vista del depósito de carbono, se relacionan en la Tabla 1d.

TABLA 1d

Actividad relativa del catalizador sobre soporte de Co-Fe/Al(OH) ₃ para producir nanotubos en condiciones de MWNT-700, dependiendo de los precursores de las sales.				
Denominación del sop. cat.	Sal de Co	Sal de Fe	Pérdida de peso ^b (%)	Depósito de carbono (%)
SCA2	Co(AcO) ₂ ·4H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	34,5	252
SCA2a	Co(AcO) ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcO) ₂	34,7	192
SCA2b	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Fe(AcO) ₂	30,0	188
SCA2c	Co(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	30,4	226

^b: véase Tabla 1c.

Como se aprecia en la Tabla 1d, el efecto del anión está limitado pero, se obtienen mejores resultados cuando se utiliza nitrato de hierro (SCA2 y SCA2c).

Conclusiones generales

- * El soporte del catalizador desempeña una función muy importante porque forma parte del medio químico del catalizador, determinando de este modo su actividad. influye también el tamaño de partícula del catalizador.
- * El tamaño de partícula conveniente del catalizador (aprox. 5 a 20 nm de diámetro) para la síntesis de los MWNT gruesos implica preferentemente la utilización de un solo metal (preferentemente Co) y agua como disolvente en el procedimiento de preparación del catalizador.

ES 2 238 582 T5

* Para obtener MWNT finos, son más convenientes la mezcla de metales y el agua (en microemulsión o sola) es todavía un disolvente favorito. De hecho, en la mezcla de metales, cada metal individual se dispersa más por el otro, disminuyendo por consiguiente el tamaño de partícula del catalizador por debajo de aproximadamente 2 a 12 nm de diámetro.

* Para obtener los MWNT muy finos, la mezcla de metales son de nuevo más convenientes pero los alcoholes (a saber, etanol, metanol) son los mejores disolventes para producir partículas de catalizador de aprox. 1 a 8 nm de diámetro.

* Las nanopartículas de catalizador (preferentemente Co) de aprox. 1 a 5 nm de diámetro, dispersadas en un soporte de catalizador utilizando preferentemente un alcohol (a saber, etanol, metanol), es el mejor catalizador para producir los SWNT. La utilización de mezcla de metales aumenta la producción de otras estructuras de carbono durante la síntesis de los SWNT.

REIVINDICACIONES

5 1. Sistema catalítico para la preparación de nanotubos de carbono de pared múltiple, comprendiendo dicho sistema catalítico un catalizador soportado, comprendiendo dicho catalizador soportado una dispersión de nanopartículas que contienen metales en cualquier estado de oxidación en un soporte constituido por hidróxido de aluminio, siendo seleccionados dichos metales de entre el grupo constituido por Fe, Co, Ni, y/o mezclas de los mismos.

10 2. Procedimiento para la preparación de nanotubos de carbono de pared múltiple, que comprende por lo menos una etapa catalítica que utiliza un sistema catalítico, comprendiendo dicho sistema catalítico un catalizador y un soporte, siendo seleccionado dicho catalizador de entre el grupo constituido por metales y/o óxidos metálicos y/o derivados metálicos de Fe, Co, Ni, estando dicho soporte constituido por hidróxido de aluminio.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la etapa catalítica se lleva a cabo entre 500 y 900°C con el fin de preparar nanotubos de pared múltiple.

4. Utilización de un sistema catalítico según la reivindicación 1 o del procedimiento según la reivindicación 2 ó 3 para la preparación de hidrógeno.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1: SCA2/ Nitrógeno

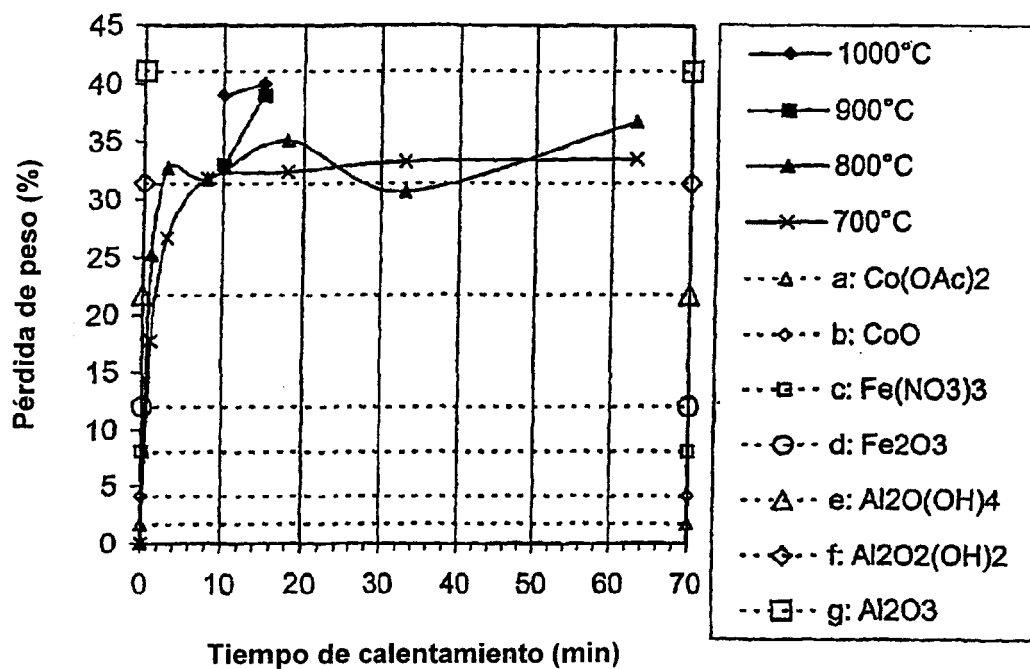


FIG. 2: SCA2/ Acetileno/Nitrógeno

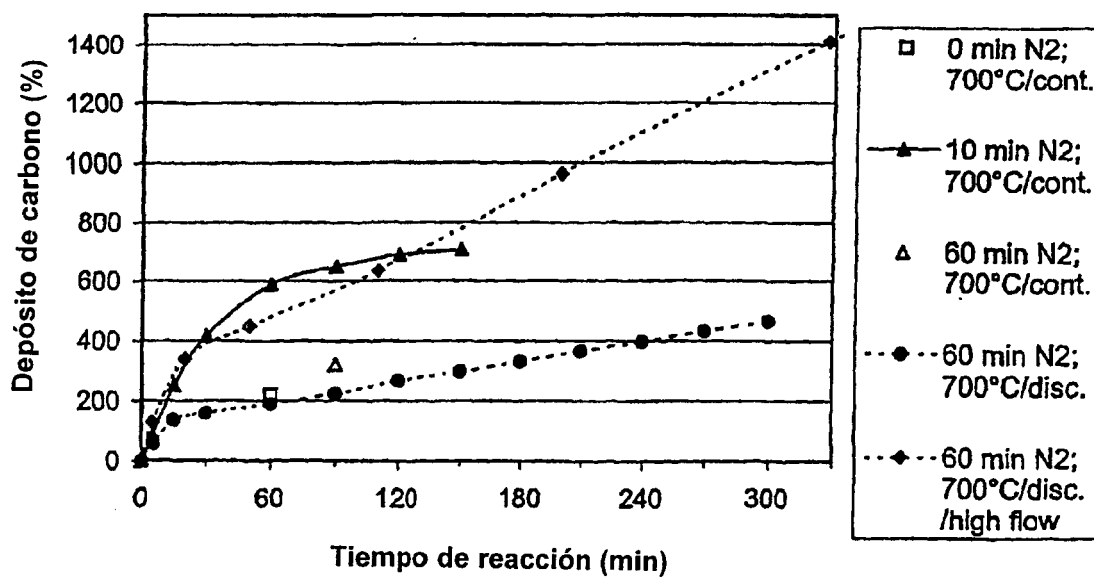


Fig.3a

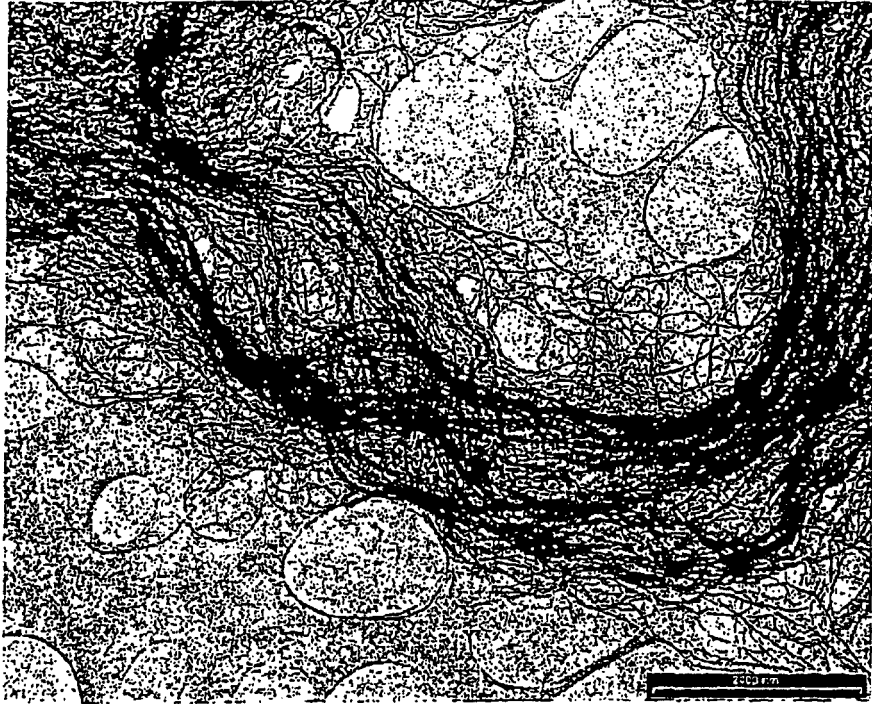


Fig.3b

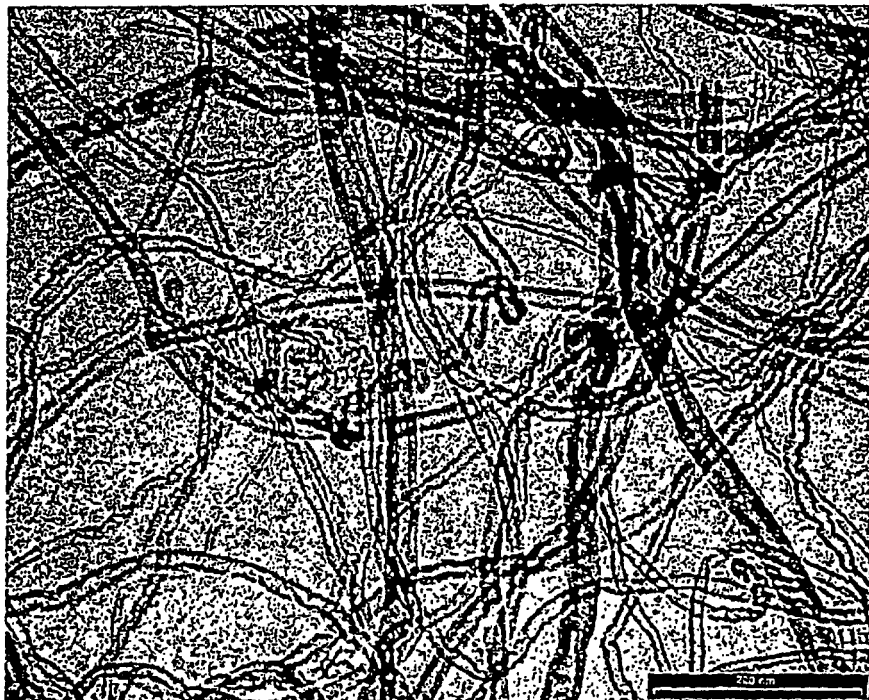


Fig. 3c

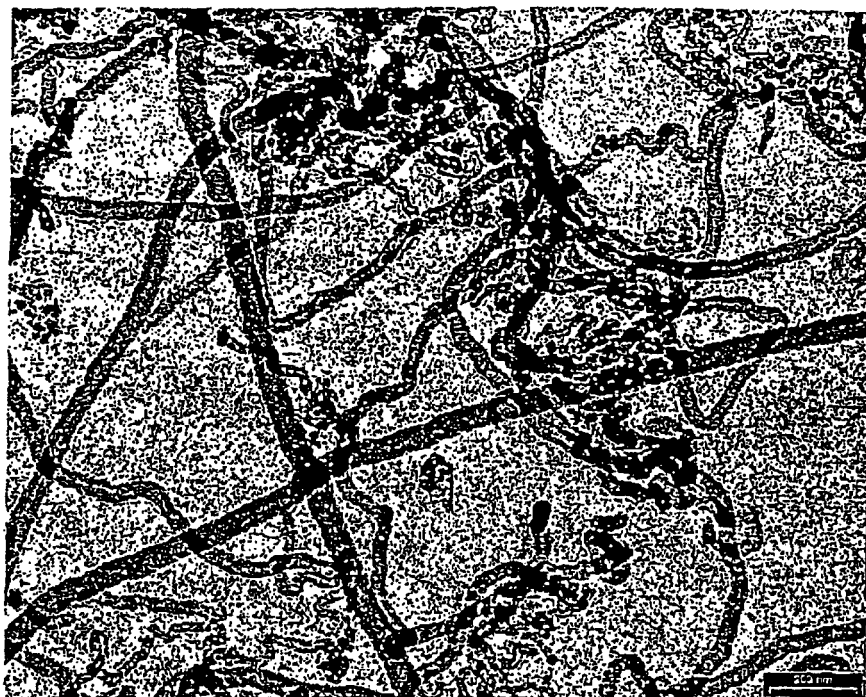


Fig. 3d



Fig. 4a

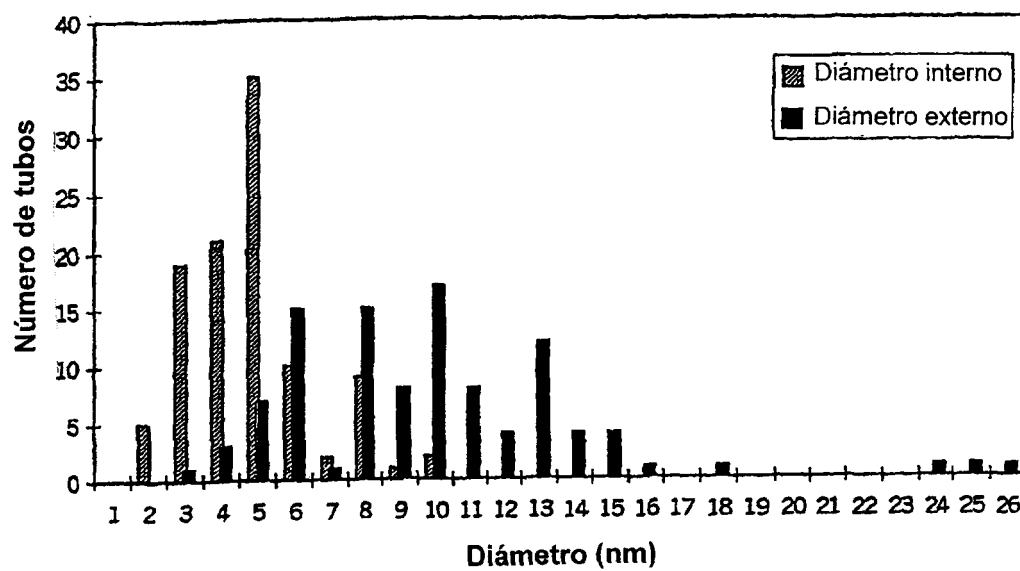


Fig. 4b

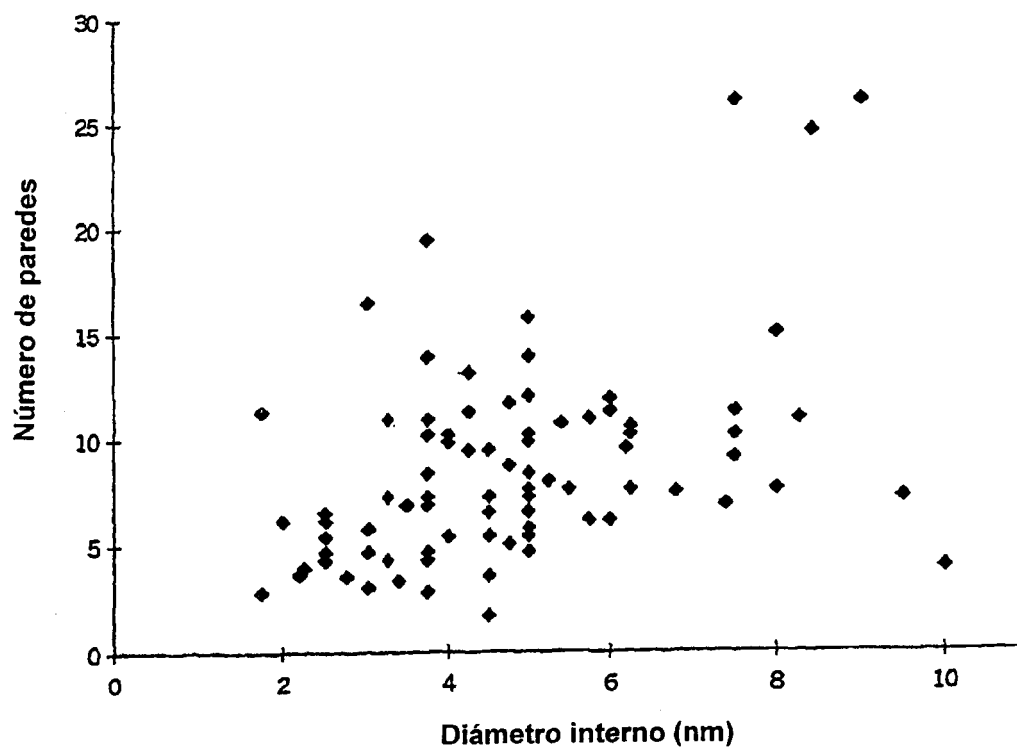


FIG. 5: SCA2/ Etileno/Nitrógeno

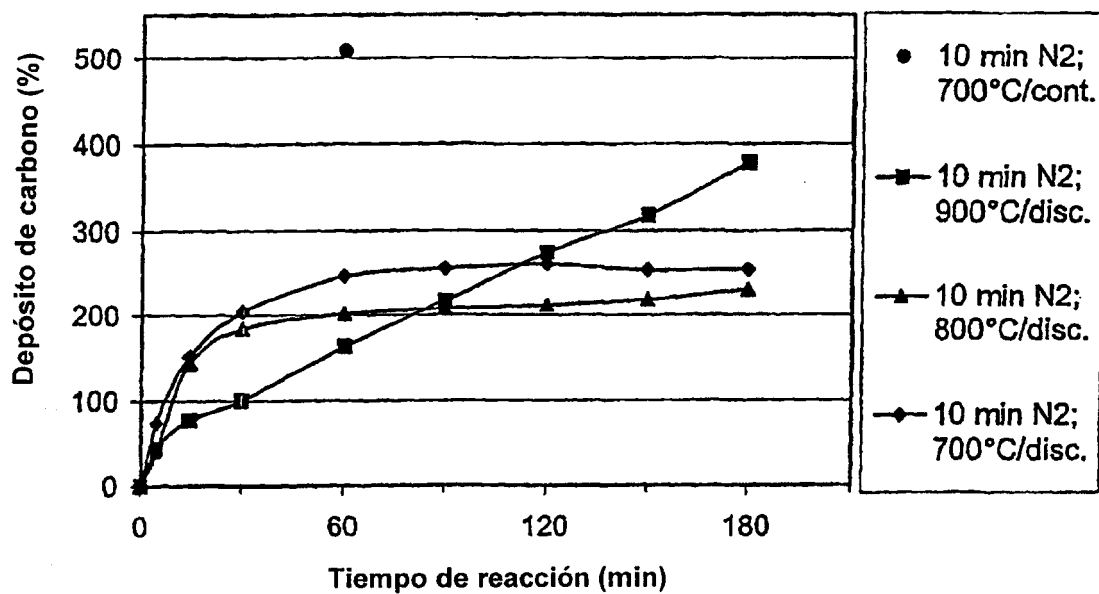


FIG. 6: SCA2/ Etano/Nitrógeno

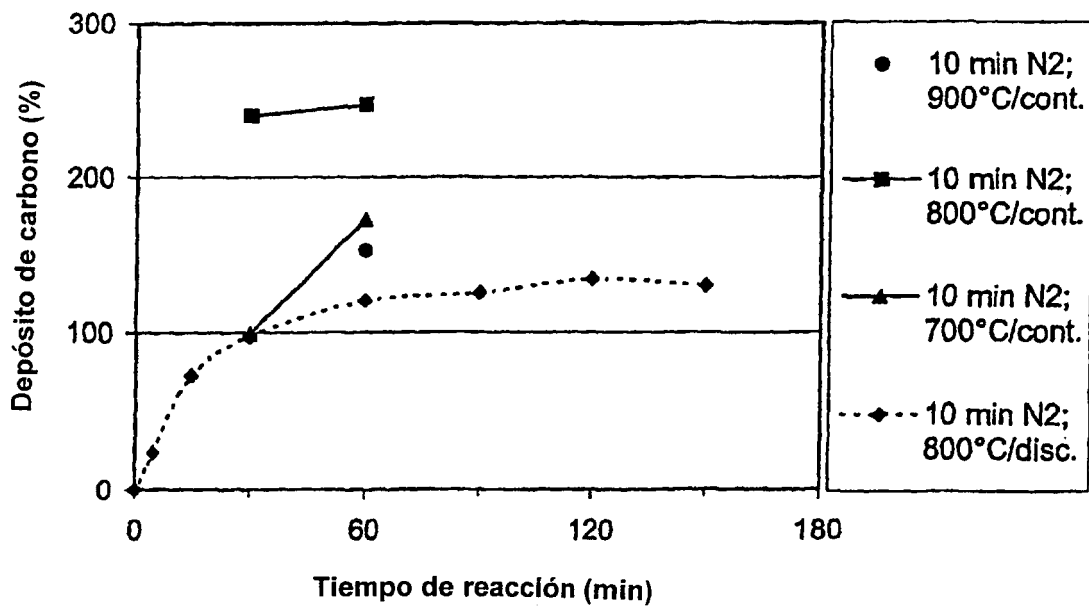


FIG. 7: SCA2/ Metano/Nitrógeno

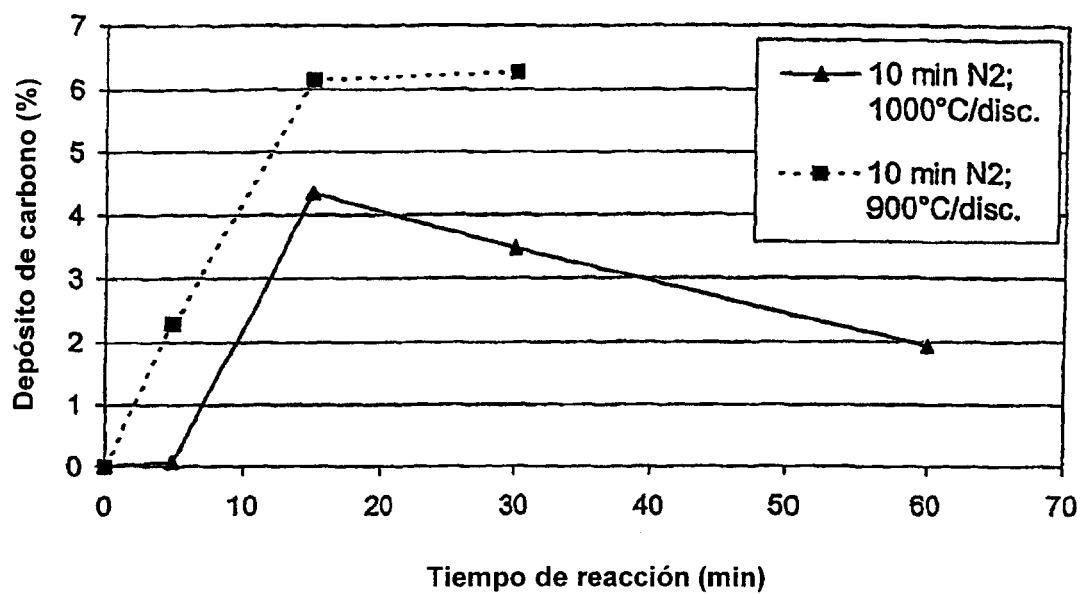


Fig. 8: SCA2/ Metano/Hidrógeno

