



MD/EP 3475367 T2 2022.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) MD/EP 3475367 (13) T2

(51) Int. Cl.: C09C 1/50 (2006.01.01)
C01B 32/05 (2017.01.01)
C01B 32/152 (2017.01.01)
C01B 32/158 (2017.01.01)
C01B 32/182 (2017.01.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE EUROPEAN VALIDAT

<p>(21) Numărul de depozit: e 2019 0531</p> <p>(22) Data de depozit: 2017.06.28</p> <p>(96) Numărul cererii și data de depozit a cererii de brevet european: 17734057.7, 2017.06.28</p> <p>(97) Numărul de publicare și data publicării de către OEB a cererii de brevet european: 3475367, 2019.05.01</p> <p>(31) Numărul cererii prioritare: 16176599; 17150513</p> <p>(32) Data de depozit a cererii prioritare: 2016.06.28; 2017.01.06</p> <p>(33) Țara cererii prioritare: EP; EP</p>	<p>(49) Data publicării traducerii fasciculului de brevet european validat: BOPI nr. 08/2022, 2022.08.31</p> <p>(80) Data publicării mențiunii acordării de către OEB: EPB nr. 10/2022, 2022.03.09</p> <p>(82) Data publicării solicitării de validare a brevetului european: BOPI nr. 06/2019, 2019.06.30</p>
<p>(71) Solicitant: CARBONX IP 3 B.V., NL</p> <p>(72) Inventatori: VAN RAALTEN Rutger Alexander David, NL; SORDI Daniela, NL</p> <p>(73) Titular: CARBONX IP 3 B.V., NL</p> <p>(74) Mandatar autorizat: CORCODEL Angela</p>	

(54) Producerea rețelelor de structuri de carbon cristaline

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un procedeu de producere a rețelelor cu structură cristalină de carbon într-un reactor 3 care conține o zonă de reacție 3 și o zonă de terminație 3c, prin injectarea unei microemulsii stabile termodinamic c, care conține nanoparticule de catalizator metalic, în zona de reacție 3b care se află la o temperatură de peste 600 °C, de preferință peste 700 °C, mai ales peste 900 °C, chiar mai preferabil peste 1000 °C, mai preferabil peste 1100 °C, de preferință până la

2

3000 °C, mai preferabil până la 2500 °C, cel mai preferabil până la 2000 °C, pentru a produce rețele de structuri cristaline de carbon e, transferând aceste rețele e în zona de terminație 3c și stingând sau oprind formarea de rețele de structuri cristaline de carbon în zona de terminație prin pulverizare în apă d.

Revendicări: 7

Figuri: 5

MD/EP 3475367 T2 2022.08.31

(54) Production of crystalline carbon structure networks**(57) Abstract:**

1

The invention pertains to a process for the production of crystalline carbon structure networks in a reactor 3 which contains a reaction zone 3b and a termination zone 3c, by injecting a thermodynamically stable micro-emulsion c, comprising metal catalyst nanoparticles, into the reaction zone 3b which is at a temperature of above 600 °C, preferably above 700 °C, more preferably above 900 °C, even more preferably above 1000 °C, more preferably above 1100 °C, preferably up to

2

3000 °C, more preferably up to 2500 °C, most preferably up to 2000 °C, to produce crystalline carbon structure networks e, transferring these networks e to the termination zone 3c, and quenching or stopping the formation of crystalline carbon structure networks in the termination zone by spraying in water d.

Claims: 7

Fig.: 5

Descriere:**(Descrierea se publică în varianta redactată de solicitant)****DOMENIUL INVENȚIEI**

5 Invenția este în domeniul producerii rețelelor de structuri de carbon cristaline, care au proprietăți îmbunătățite și se referă la noi metode de producere a unor astfel de rețele de structuri. Invenția este, în special, în domeniul producerii negrului de fum.

FUNDAMENTAREA INVENȚIEI

10 Industria negrului de fum se concentrează pe furnizarea unui alotrop de carbon care diferă în principal de grafit și carbonul amorf prin aranjamentul său fizic, pentru utilizare în producerea articolelor din cauciuc, cum ar fi anvelopele etc., în poligrafie, electronice și acoperiri pentru cabluri, în producția de lacuri și vopsele, inclusiv aplicații de utilizare în care sunt necesare proprietățile de ranforsare și/sau pigmentare ale negrului de fum.

15 În domeniu sunt cunoscute diverse procedee sau tehnici diferite pentru producerea negrului de fum. Negrul de fum este produs în principal prin procedee de ardere parțială, pornind de la un gaz care conține carbon, cum ar fi metanul sau acetilena. Acest procedeu este uneori denumit procedeu de producere a negrului de fum în cuptor și folosește un cuptor având un arzător sau o cameră de ardere urmată de un reactor. Procedeu în cuptor este caracterizat de obicei prin niveluri scăzute de oxigen, densități scăzute, timpi scurți de ședere și temperaturi ridicate. Ca o primă etapă a procedeuului de producere a negrului de fum în cuptor, hidrocarburile sunt atomizate la temperaturi tipice cuprinse în intervalul de la 1200 până la 1900°C, așa cum este descris în Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie, volumul 14, pag. 637-640 (1977). În acest scop, o zonă cu o densitate mare de energie este produsă prin arderea unui gaz combustibil sau a unui combustibil lichid cu oxigen sau aer, iar materia primă de negru de fum este injectată în aceasta. Materia primă de negru de fum este atomizată în aceste condiții de ardere fierbinte; nivelurile de oxigen sunt furnizate în medie la o rată de două volume de materie primă de negru de fum la aproximativ un volum de oxigen, pentru a se realiza ca oxigenul să fie complet consumat în procedeu de ardere. Structura și/sau porozitatea produsului final de negru de fum pot fi influențate de prezența ionilor de metal alcalin sau alcalino-pământos în timpul formării negrului de fum și, prin urmare, astfel de aditivi sunt adăugați frecvent sub formă de soluții apoase, care sunt pulverizate pe aglomeratele de materie primă de negru de fum. Reacția este terminată doar prin injectarea de apă (stingere) și negrul de fum este colectat la o temperatură de aproximativ 200 - 250°C și separat de gazul rezidual prin intermediul unor separatoare sau filtre convenționale. Ca urmare a densității sale în vrac scăzute, negrul de fum rezultat este apoi granulat, de exemplu, într-o mașină de peletizare cu adăugarea de apă, la care se pot adăuga cantități mici de adjuvant de peletizare. În ordine cronologică, și fără să limiteze în niciun caz domeniul privind tehnologia de producere a negrului de fum în cuptor, documentele US2672402, US4292291, US4636375, WO2000/032701 și US 2004/0248731 furnizează o descriere a producției tradiționale sau convenționale de negru de fum. Este de remarcat faptul că există și procedee alternative, cum ar fi procedeu de negru de flacăra, negru de fum termic, negru de fum din acetilenă și procedeu de negru de fum de canale, care toate sunt variații ale procedeuului descris mai sus, producând în final un tip de negru de fum. Cel mai inovator este procedeu de negru de fum asistat de plasmă, evitând în mod avantajos emisiile directe de dioxid de carbon și reducând consumul de combustibili fosili. În esență, aceste metode de producere a negrului de fum sărace în oxigen sunt foarte similare, cu excepția găsirii unor moduri diferite de a obține condiții de temperatură de piroliză. Până în prezent, industria încă se luptă să producă negru de fum prin procedee de reducere sărace în oxigen, cu parametri comparabili cu cei ai negrului de fum produs prin arderea parțială tradițională.

35 GB1514130 (în 1976) dezvăluie, de asemenea, o metodă de producere a negrului de fum din hidrocarburi lichide, prin arderea parțială și cracarea hidrocarburilor într-o instalație cu cuptoare. O emulsie de apă și o hidrocarbură lichidă este introdusă în zona de ardere a unui cuptor, cu scopul de a folosi apa pentru a optimiza atomizarea hidrocarburi. Procedeu de atomizare "termică" a hidrocarburilor lichide, care ele însele sunt doar parțial capabile să fie evaporate, se datorează evaporării sub formă de explozie a apei în momentul în care emulsia este trecută în zona de ardere fierbinte. Procedeu are ca rezultat randamente mai mari de negru de fum și timpi de reacție mai scurți. Tipul de emulsie, care ar putea fi utilizat, nu este descris. Nu sunt raportate structuri diferite.

50 US3494740 (din 1970) abordează, de asemenea, producerea negrului de fum prin introducerea în zona de reacție a unui cuptor de negru de fum a unui aditiv care cuprinde un metal selectat din grupul constând din nichel, vanadiu, fier, cobalt și amestecuri ale acestora, într-o cantitate cuprinsă în intervalul de la 1 până la 80 de părți în greutate per milion de părți în greutate din materia primă de hidrocarbură în cuptorul menționat. Metalul poate fi furnizat în apă, ulei sau emulsie, pentru a realiza o dispersie

uniformă în alimentarea cu hidrocarbură. Proprietățile negrului de fum sunt menționate în tabelul 1. Tipul de emulsie, care ar putea fi utilizat, nu este descris. Nu sunt raportate structuri diferite.

US2015/064099 se referă la metode de producere a negrului de fum folosind materie primă preîncălzită, cu controlul deteriorării. Apa este utilizată pentru stingere.

5 US2005/249657 descrie o metodă de producere a unui produs de negru de fum.

US2013/244023 se referă la o metodă de fabricare a nanostructurilor de carbon cristaline și/sau a unei rețele de nanostructuri de carbon cristaline folosind depunerea chimică în fază de vapori.

10 Moon și colaboratorii "Sinteza nanotuburilor de carbon de aerosoli cu lungime controlată și stabilitatea dispersiei lor în soluție apoasă" Langmuir vol. 25(3) 2009, paginile 1739-1743 studiază o metodă într-o singură etapă, care combină piroliza prin pulverizare și depunerea chimică în fază de vapori, pentru a crește particulele compozite bimetalice pe bază de nanotuburi de carbon hibride.

PREZENTAREA PE SCURT A INVENȚIEI

15 Inventatorii au descoperit faptul că procedeele cu vechime de producere a negrului de fum prin reducere (piroliză) sau oxidare (combustie) pot fi utilizate pentru a produce rețele de structuri de carbon cristaline având tot felul de proprietăți electrice, mecanice și termice îmbunătățite în mod avantajos, prin introducerea conceptului de emulsionare într-o singură fază utilizând microemulsii stabile din punct de vedere termodinamic de tip a/u sau bicontinuu, cu nanoparticule de catalizator metalic, până la producția convențională de negru de fum (în cuptor). Invenția se referă astfel la un procedeu de producere a rețelelor de structuri de carbon cristaline într-un reactor de negru de fum cu cuptor, prin furnizarea unei emulsii într-o singură fază, stabile din punct de vedere termodinamic, cuprinzând o materie primă de negru de fum sub formă de ulei, apă și cel puțin un agent activ de suprafață, precum și nanoparticule de catalizator metalic și supunerea emulsiei, de preferință a materiei prime de negru de fum emulsionate, la un procedeu de producere a negrului de fum, carbonizarea materiei prime de negru de fum menționate la temperaturi ridicate, mai mari de 600°C, de preferință mai mari de 700°C, mai preferabil mai mari de 900°C, chiar mai preferabil mai mari de 1000°C, cel mai preferabil mai mari de 1100°C, de preferință până la 3000°C, mai preferabil până la 2500°C, în special până la 2000°C.

Pe tot cuprinsul textului și al revendicărilor, o "emulsie într-o singură fază" este o microemulsie de tip apă-în-ulei (a/u) sau o microemulsie bicontinuu, care cuprinde nanoparticule de catalizator metalic.

30 Într-un aspect înrudit, invenția se referă la utilizarea unei astfel de materii prime de negru de fum emulsionate (adică a unei emulsii într-o singură fază care cuprinde materie primă de negru de fum) pentru carbonizarea emulsiei într-un procedeu de producere a negrului de fum, de preferință un procedeu de producere a negrului de fum în cuptor, obținând în acest fel rețele de structuri de carbon cristaline. Emulsia este, de preferință, pulverizată și atomizată în reactor la temperaturile ridicate de mai sus. Din nou, s-a descoperit faptul că emulsia într-o singură fază ar trebui să fie o microemulsie a/u sau bicontinuu cuprinzând nanoparticule de catalizator metalic.

35 Prin ochii unei persoane de specialitate, utilizarea apei ar trebui să fie cel puțin redusă la minimum și, de preferință, interzisă din sectorul de reacție într-un procedeu tradițional de producere a negrului de fum, pentru a obține randamente adecvate și structuri de negru de fum sferice preferate, în care apa trebuie utilizată numai pentru terminarea reacției negrului de fum mai departe în aval în reactor. În cel mai bun caz, apa este folosită uneori ca purtător în pulverizarea ionilor de metal alcalin și alcalino-pământos pe materialul de negru de fum, unde în etapele finale ale procedurii de aglomerare, porozitatea produsului de negru de fum ar putea fi ajustată fin la nevoile pieței. În funcție de sursă, materia primă de negru de fum poate chiar să fie deshidratată înainte de introducerea în procedeu, pentru a crește densitatea combustibilului și a optimiza atomizarea. Cu acea reticență larg răspândită de a utiliza orice cantitate – fără să mai amintim de o cantitate mare – de apă în timpul fabricării tradiționale a negrului de fum, în afara scopului de stingere în fazele finale, ideea de a emulsiona materia primă de negru de fum înainte de atomizare depășește imaginația persoanei de specialitate. Cu toate acestea, inventatorii au descoperit faptul că modificarea fabricării convenționale a negrului de fum prin atomizarea unei emulsii stabile într-o singură fază, care cuprinde o materie primă de negru de fum sub formă de ulei în reactor, are un impact dramatic prin faptul că se obține un nou material de carbon cristalin care cuprinde o rețea de structuri, de obicei nanofibre, în locul negrului de fum amorf obținut în mod normal, pe bază de agregate din particule sferice. Structurile rețelei de carbon cristaline sunt atât de diferite ca morfologie încât constituie proprietăți care sunt diferite și chiar superioare agregatelor de negru de fum, dintre care unele au fost exploatate mai jos.

50 Fără a dori să fie legați de vreo teorie, inventatorii cred faptul că orientarea și structurarea moleculelor de agent activ de suprafață, a fazei uleioase și a fazei apoase împreună cu nanoparticulele de catalizator metalic dau naștere procedurii de formare a rețelei, care este unic pentru noul material și pentru procedeu. S-a descoperit faptul că nanoparticulele de catalizator metalic sunt esențiale. Se crede faptul că micro- și macrostructurile emulsiilor (fie apă-în-ulei, fie bicontinue) acționează ca un precursor/tipar pentru rețeaua finală de structuri de carbon, din care fracțiunile care conțin carbon (fază

uleioasă și agent activ de suprafață) vor forma fibrele și legăturile, în timp ce fracțiunea de apă ajută la orientarea fazei de ulei/agent activ de suprafață și a porozității rețelei. Prezența unui catalizator metalic favorizează carbonizarea componentelor de carbon într-o structură de fibre în locul orientării sferice obținute în mod normal. Un amestec de fază nemiscibilă de ulei și apă nu va produce aceste structuri, adică nu fără prezența unui catalizator metalic într-o matrice stabilă din punct de vedere termodinamic. Odată ce emulsia este atomizată la temperaturi ridicate, procedeul de carbonizare "îngheață" instantaneu fracțiunile de carbon din structura sa de emulsie în prezența unui catalizator metalic, în timp ce apa se evaporă, lăsând în urmă o rețea de (nano)fibre. În acest procedeu, inventatorii au descoperit faptul că este esențial să se furnizeze materia primă de carbon, adică uleiul, cum ar fi materia primă de negru de fum, sub forma unei emulsii într-o singură fază, așa cum este descris mai sus, procedeuului de atomizare. Inventatorii au descoperit, de asemenea, faptul că un simplu amestec de apă și materie primă sau emulsii instabile din punct de vedere termodinamic de altă categorie sunt în detrimentul procedeuului și nu vor produce rețelele de structuri de carbon cristaline. În cele ce urmează sunt furnizate dovezi suplimentare.

Inventatorii au descoperit, de asemenea, faptul că emulsiile într-o singură fază supuse atomizării și carbonizării ulterioare ar trebui să cuprindă nanoparticule de metal, care acționează drept catalizatori în formarea acestor rețele cristaline. O concentrație tot mai mare de nanoparticule de catalizator metalic sporește tot mai mult randamentele. Este esențial să se utilizeze microemulsii bicontinue sau apă-în-ulei (a/u), în care emulsiile cuprind nanoparticule de catalizator metalic, emulsii care cuprind o fază continuă de ulei/agent activ de suprafață, formând astfel deja o structură de rețea. Microemulsiile bicontinue sunt cele mai preferate.

SCURTĂ DESCRIERE A DESENELOR

Fig. 1A este o diagramă schematică a unui procedeu continuu de producere a negrului de fum în cuptor, în conformitate cu prezenta invenție, care conține, de-a lungul axei reactorului **3**, o zonă de ardere **3a**, o zonă de reacție **3b** și o zonă de terminare **3c**, prin producerea unui flux de gaz rezidual fierbinte **a1** în zona de ardere prin arderea unui combustibil **a** într-un gaz care conține oxigen și trecerea gazului rezidual **a1** din zona de ardere **3a** în zona de reacție **3b**, pulverizarea (atomizarea) unei emulsii într-o singură fază **c** în zona de reacție **3b** care conține gazul rezidual fierbinte, carbonizarea emulsiei menționate la temperatură crescută și stingerea sau oprirea reacției în zona de terminare **3c** prin pulverizarea apei **d**, pentru a obține rețele de structuri de carbon cristaline **e** conform invenției;

Fig. 1B este o diagramă schematică a unui procedeu semicontinuu de producere a negrului de fum, în care o emulsie într-o singură fază **c** este atomizată printr-o duză **4** în partea superioară a reactorului **3** în zona reactorului **3b** la temperaturi ridicate, carbonizare a emulsiei menționate la temperatură ridicată în zona reactorului **3b**, și colectare a rețelelor de structuri de carbon cristaline **e** în partea inferioară a reactorului. În plus, sunt prezente două intrări de gaz care intră în reactor prin partea superioară, pentru adăugarea unui gaz inert **f**, de preferință azot, pentru controlul și/sau epuizarea nivelurilor de oxigen și pentru introducerea unui gaz care conține carbon **g** în reactor, de preferință acetilenă sau etilenă.

Fig. 2A și 2B sunt imagini SEM ale rețelelor de structuri de negru de fum și, respectiv, de carbon;

Fig. 3 prezintă o imagine SEM a rețelelor de structuri de carbon cristaline obținute într-o microemulsie bicontinuuă cu catalizator metalic FeCl₃ 100 mM;

Fig. 4 ilustrează modulul de elasticitate conform ISO 527 pentru rețelele de carbon (pătrate) și fibrele de sticlă (cercuri), arătând rezistența mecanică pentru rețelele cristaline care este comparabilă cu cea a fibrelor. S-a constatat faptul că negrul de fum nu aduce proprietăți de ranforsare compozitului; și

Fig. 5 prezintă rezistivitatea volumică pentru diferiți compuși (poliamidă PA6; pătrate; PET; cercuri) preparați cu diferite încărcături de rețele de structuri de carbon cristaline preparate folosind rețeta conform exemplului 1.

DESCRIEREA DETALIATĂ

Invenția poate fi descrisă cel mai bine ca un procedeu de producere a negrului de fum modificat, în care prin termenul "modificat" se înțelege faptul că o materie primă de negru de fum (CBFS) sub formă de ulei este furnizată zonei de reacție a unui reactor de negru de fum cu cuptor ca parte a unei emulsii într-o singură fază, aceasta fiind o microemulsie stabilă din punct de vedere termodinamic, cuprinzând nanoparticule de catalizator metalic. Emulsia este, de preferință, furnizată zonei de reacție prin pulverizare, atomizându-se astfel emulsia în picături. În timp ce procedeul poate fi efectuat în mod continuu sau semicontinuu, procedeul de producere a negrului de fum modificat este realizat în mod avantajos ca un procedeu continuu. Emulsia într-o singură fază este o microemulsie care cuprinde nanoparticule de catalizator metalic. Emulsia într-o singură fază cuprinde CBFS sub formă de ulei și poate fi denumită "CBFS emulsionată" în contextul invenției.

Într-o variantă de realizare, invenția se referă la un procedeu de producere a rețelelor de structuri de carbon cristaline conform invenției într-un reactor de negru de fum cu cuptor **3**, care conține o zonă de reacție **3b** și o zonă de terminare **3c**, prin injectarea unei emulsii într-o singură fază **c**, aceasta fiind o

microemulsie apă-în-ulei sau bicontinuă cuprinzând materie primă de negru de fum sub formă de ulei și nanoparticule de catalizator metalic, în zona de reacție **3b** care este la o temperatură mai mare de 600°C, de preferință mai mare de 700°C, mai preferabil mai mare de 900°C, chiar mai preferabil mai mare de 1000°C, mai preferabil mai mare de 1100°C, preferabil până la 3000°C, mai preferabil până la 2500°C, cel mai preferabil până la 2000°C, pentru a produce rețele de structuri de carbon cristaline **e**, transferarea acestor rețele **e** spre zona de terminare **3c**, și stingerea sau oprirea formării rețelelor de structuri de carbon cristaline în zona de terminare prin pulverizarea apei **d**. Emulsia într-o singură fază este, de preferință, pulverizată în zona de reacție. Se face referire la figura 1A.

Într-o variantă de realizare preferată, invenția se referă la procedeul de mai sus pentru producerea rețelelor de structuri de carbon cristaline conform invenției într-un reactor de negru de fum cu cuptor, în care reactorul **3** conține, de-a lungul axei reactorului **3**, o zonă de ardere **3a**, o zonă de reacție **3b** și o zonă de terminare **3c**, prin producerea unui flux de gaz rezidual fierbinte **a1** în zona de ardere prin arderea unui combustibil **a** într-un gaz care conține oxigen **b** și trecerea gazului rezidual **a1** din zona de ardere **3a** în zona de reacție **3b**, pulverizarea (atomizarea) unei emulsii într-o singură fază **c** conform invenției, microemulsia cuprinzând materie primă de negru de fum și nanoparticule de catalizator metalic, în zona de reacție **3b** care conține gazul rezidual fierbinte, carbonizarea emulsiei menționate la temperaturi ridicate (la o temperatură mai mare de 600°C, de preferință mai mare de 700°C, mai preferabil mai mare de 900°C, chiar mai preferabil mai mare de 1000°C, mai preferabil mai mare de 1100°C, de preferință până la 3000°C, mai preferabil până la 2500°C, cel mai preferabil până la 2000°C) și stingerea sau oprirea reacției (adică a formării rețelelor de structuri de carbon cristaline **e**) în zona de terminare **3c** prin pulverizarea apei **d**. Zona de reacție **3b** cuprinde cel puțin o intrare (de preferință o duză) pentru introducerea emulsiei, de preferință prin atomizare. Se face referire la figura 1A.

Timpii de ședere pentru emulsie în zona de reacție a reactorului de negru de fum cu cuptor pot fi relativ scurți, de preferință variind de la 1 până la 1000 ms, mai preferabil de la 10 până la 100 ms.

În conformitate cu procedeele convenționale de producere a negrului de fum, faza uleioasă poate fi aromatică și/sau alifatică, de preferință cuprinzând cel puțin 50% în greutate C14 sau mai mare, mai preferabil cel puțin 70% în greutate C14 sau mai mare (pe baza greutății totale a uleiului). Lista uleiurilor tipice care pot fi utilizate, dar fără a se limita la obținerea de emulsii stabile, sunt materiile prime de negru de fum (CBFS) sub formă de ulei, uleiurile fenolice, uleiurile de antracen, acizii grași (cu catenă scurtă-medie-lungă), esterii acizilor grași și parafinele. Uleiul este, de preferință, C14 sau mai mare. Într-o variantă de realizare, uleiul are, de preferință, caracter aromatic ridicat. În cadrul domeniului, caracterul aromatic este, de preferință, caracterizat prin prisma indicelui de corelație al Biroului Minelor (Bureau of Mines Correlation Index, BMCI). Uleiul are, de preferință, un BMCI > 50. Într-o variantă de realizare, uleiul are caracter aromatic scăzut, de preferință având un BMCI < 15.

CBFS este o sursă de ulei atractivă din punct de vedere economic în contextul invenției și este, de preferință, un amestec de hidrocarburi grele care cuprinde predominant C14 până la C50, suma C14 - C50 reprezentând, de preferință, cel puțin 50% în greutate, mai preferabil cel puțin 70% în greutate din materia primă. Unele dintre cele mai importante materii prime utilizate pentru producerea negrului de fum includ uleiul în suspensie clarificat (CSO) obținut din cracarea catalitică fluidă a gazelor-țiței, reziduurile de cracare a etilenei din cracarea cu abur a țițeiului și uleiurile de gudron de cărbune. Prezența parafinelor (<C15) reduce substanțial caracterul adecvat al acestora și este de preferat un caracter aromatic mai mare. Concentrația de substanțe aromatice determină viteza cu care se formează nucleele de carbon. Materia primă de negru de fum are, de preferință, un BMCI ridicat pentru a putea oferi un randament ridicat cu aport minim de căldură, reducând astfel costul de producere. Într-o variantă de realizare preferată, și în conformitate cu specificațiile actuale CBFS, uleiul, inclusiv amestecurile de ulei, are o valoare BMCI mai mare de 120. Deși persoana de specialitate nu are dificultăți în a înțelege care sunt CBFS adecvate, se remarcă doar sub formă de îndrumare faptul că - din punct de vedere al randamentului - o valoare BMCI pentru CBFS este, de preferință, mai mare de 120, chiar mai preferabil mai mare de 132. Cantitatea de asfaltene din ulei este, de preferință, mai mică de 10% în greutate, de preferință mai mică de 5,0% în greutate din greutatea CBFS. CBFS are, de preferință, un conținut scăzut de sulf, deoarece sulful afectează în mod negativ calitatea produsului, conduce la un randament mai scăzut și corodează echipamentul.

Este de preferat ca și conținutul de sulf al uleiului conform ASTM D1619 să fie mai mic de 8,0% în greutate, de preferință mai mic de 4,0% în greutate, mai preferabil mai mic de 2,0% în greutate.

Emulsia care cuprinde CBFS este o "emulsie într-o singură fază" prin care se înțelege faptul că faza uleioasă și faza apoasă arată ca un amestec miscibil care nu prezintă nicio separare fizică a uleiului, a apei sau a agentului activ de suprafață, pentru ochiul liber. Emulsia într-o singură fază conform invenției este o microemulsie apă-în-ulei sau bicontinuă. Procedeul prin care o emulsie se rupe complet (coalescența), adică sistemul se separă în fază uleioasă și fază apoasă în vrac, este, în general, considerat a fi controlat de patru mecanisme diferite de pierdere a picăturilor, adică floclarea browniană, cremarea, floclarea prin sedimentare și disproporționarea.

Printr-o "emulsie stabilă într-o singură fază" în contextul invenției se înțelege faptul că emulsia nu prezintă nicio separare fizică vizibilă pentru ochi, de preferință reflectată în ceea ce privește emulsia care nu prezintă nicio modificare a pH-ului cu mai mult de 1,0 unitate de pH și/sau emulsia nu prezintă nicio modificare a vâscozității cu mai mult de 20%, într-o perioadă de timp care depășește timpul de producție al rețelei de structuri de carbon. Termenul "stabil" înseamnă "stabil din punct de vedere termodinamic". În practică, emulsia într-o singură fază este considerată stabilă dacă nu apare nicio inversare vizibilă a amestecării, adică o singură fază este reținută, pentru o perioadă de cel puțin 1 minut după prepararea emulsiei. Astfel, este de preferat ca emulsia să-și mențină pH-ul în 1,0 unitate de pH și/sau vâscozitatea sa cu o variație mai mică de 20% pe o perioadă de timp de cel puțin 1 minut, de preferință la cel puțin 5 minute după preparare. Deși în scopuri de manipulare este preferată o stabilitate extinsă, se observă faptul că procedeul de producere poate beneficia în continuare de utilizarea emulsiilor stabile pe intervale de timp relativ scurte, de 1 minut, de preferință de 5 minute: Prin adăugarea de energie (amestecare), stabilitatea emulsiei poate fi extinsă, iar stabilitatea pe termen scurt poate fi extinsă utilizând amestecarea în linie. În timp ce macroemulsiile nu sunt stabile din punct de vedere termodinamic și vor reveni întotdeauna la faza lor uleioasă și la faza lor apoasă originală, nemiscibile, separate, rata de descompunere poate fi suficient de lentă pentru a o face stabilă din punct de vedere cinetic pe durata procedeului de producere.

Cu condiția să se obțină o emulsie stabilă, într-o sigură fază, cantitățile de apă și ulei nu sunt considerate limitative, dar se observă faptul că cantitățile reduse de apă (și cantitățile crescute de ulei) îmbunătățesc randamentele. Conținutul de apă este de obicei cuprins între 5 și 50% în greutate din emulsie, de preferință între 10 și 40% în greutate, chiar mai preferabil până la 30% în greutate, mai preferabil între 10 și 20% în greutate din emulsie. Deși pot fi luate în considerare cantități mai mari de apă, acestea vor afecta randamentul. Fără a dori să fie legați de vreo teorie, inventatorii consideră faptul că faza apoasă se atribuie formei și morfologiei rețelelor obținute în acest fel.

Alegerea agenților activi de suprafață nu este considerată un factor limitativ, cu condiția ca combinația de ulei, apă și agent activ (agenți tensioactivi) de suprafață să rezulte într-o microemulsie stabilă așa cum este definită mai sus. Ca îndrumare suplimentară pentru persoana de specialitate, se remarcă faptul că agentul activ de suprafață poate fi selectat pe baza hidrofobicității sau hidrofilității sistemului, adică a echilibrului hidrofil-lipofil (HLB). HLB al unui agent activ de suprafață este o măsură a gradului în care este hidrofil sau lipofil, determinată prin calcularea valorilor pentru diferitele regiuni ale moleculei, conform metodei Griffin sau Davies. Valoarea HLB adecvată depinde de tipul de ulei și de cantitatea de ulei și apă din emulsie și poate fi determinată cu ușurință de către o persoană de specialitate pe baza cerințelor de păstrare a unei emulsii într-o singură fază, stabilă din punct de vedere termodinamic, așa cum este definită mai sus. Se constată faptul că o emulsie care cuprinde mai mult de 50% în greutate ulei, de preferință având mai puțin de 30% în greutate fază apoasă, ar fi cel mai bine stabilizată cu un agent activ de suprafață având o valoare HLB mai mare de 7, de preferință mai mare de 8, mai preferabil mai mare de 9, cel mai preferabil mai mare de 10. Pe de altă parte, o emulsie cu cel mult 50% în greutate ulei ar fi cel mai bine stabilizată cu un agent activ de suprafață având o valoare HLB mai mică de 12, de preferință mai mică de 11, mai preferabil mai mică de 10, cel mai preferabil mai mică de 9, în special mai mică de 8. Agentul activ de suprafață este, de preferință, selectat pentru a fi compatibil cu faza uleioasă. În cazul în care uleiul este o emulsie care cuprinde CBFS cu o CBFS, se preferă un agent activ de suprafață cu caracter aromatic ridicat, în timp ce un ulei cu BMCI scăzut, cum ar fi caracterizat de BMCI < 15, ar fi cel mai bine stabilizat utilizând agenți activi de suprafață alifatici. Agentul activ (agenții activi) de suprafață poate fi (pot fi) cationic(i), anionic(i) sau neionic(i) sau un amestec al acestora. Sunt preferați unul sau mai mulți agenți tensioactivi neionici, pentru a crește randamentele, deoarece nu vor rămâne ioni reziduali în produsul final. Pentru a obține un flux curat de gaz rezidual, structura agentului activ de suprafață este, de preferință, săracă în sulf și azot, de preferință lipsită de sulf și azot. Exemple nelimitative de agenți activi de suprafață neionici tipici care pot fi utilizați pentru a obține emulsii stabile sunt serii disponibile comercial de tween, span, Hypermer, Pluronic, Emulan, Neodol, Triton X și Tergitol.

În contextul invenției, o microemulsie este o dispersie formată din apă, CBFS și agent activ (agenți activi) de suprafață, care este un singur lichid izotrop din punct de vedere optic și stabil din punct de vedere termodinamic, cu diametrul domeniului dispersat variind aproximativ de la 1 până la 500 nm, de preferință de la 1 până la 100 nm, de obicei de la 10 până la 50 nm. Într-o microemulsie, domeniile fazei dispersate sunt fie globulare (adică picături), fie interconectate (pentru a rezulta o microemulsie bicontinuă). Într-o variantă de realizare preferată, cozile de agent activ de suprafață formează o rețea continuă în faza uleioasă a unei emulsii apă-în-ulei (a/u) sau a unei emulsii bicontinue. Domeniile de apă ar trebui să conțină un catalizator metalic, de preferință având o dimensiune medie a particulei cuprinsă între 1 nm și 100 nm.

Emulsia într-o singură fază, adică o microemulsie a/u sau bicontinuă, de preferință o microemulsie bicontinuă, cuprinde în plus nanoparticule de catalizator metalic, de preferință, având o

dimensiune medie a particulelor cuprinsă între 1 și 100 nm. Persoana de specialitate va găsi îndrumări ample în domeniul nanotuburilor de carbon (CNT) pentru a produce și utiliza aceste tipuri de nanoparticule. S-a descoperit faptul că aceste nanoparticule de metal îmbunătățesc formarea rețelei atât în ceea ce privește ratele, cât și randamentele, precum și reproductibilitatea. Metode pentru fabricarea nanoparticulelor metalice adecvate se găsesc în Vinciguerra și colaboratorii "Growth mechanisms in chemical vapour deposited carbon nanotubes (Mecanisme de creștere la nanotuburi de carbon depuse în vapori chimici)" Nanotechnology (2003) 14, 655; Perez-Cabero și colaboratorii "Growing mechanism of CNTs: a kinetic approach (Mecanismul de creștere a CNT: o abordare cinetică)" J. Catal. (2004) 224, 197-205; Gavillet și colaboratorii "Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes (Mecanisme microscopice pentru creșterea asistată de catalizator a nanotuburilor de carbon cu un singur perete)" Carbon (2002) 40, 1649-1663 și Amelinckx și colaboratorii "A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes (Un mecanism de formare pentru nanotuburi de grafit în formă de helix, crescute catalitic)" Science (1994) 265, 635-639.

Nanoparticulele de catalizator metalic sunt utilizate într-o microemulsie bicontinuă sau a/u care cuprinde CBFS. Într-o variantă de realizare, o microemulsie bicontinuă este cea mai preferată. În mod avantajos, uniformitatea particulelor de metal este controlată în microemulsia (bicontinuă) menționată prin amestecarea unei prime microemulsii (bicontinue), în care faza apoasă conține o sare de complex de metal capabilă să fie redusă la particulele metalice finale, și o a doua microemulsie (bicontinuă) în care faza apoasă conține un reductor capabil să reducă sarea de complex de metal menționată; la amestecare, complexul de metal este redus, formând astfel particule de metal. Mediul de emulsie (bicontinuă) controlat stabilizează particulele împotriva sinterizării sau maturării Ostwald. Dimensiunea, concentrațiile și durabilitatea particulelor de catalizator sunt ușor de controlat. Se consideră experimentare de rutină ajustarea dimensiunii medii a particulelor de metal cuprinse în intervalul de mai sus, de exemplu prin modificarea raportului molar dintre precursorul metalului și agentul reducător. O creștere a cantității relative de agent reducător produce particule mai mici. Particulele de metal obținute în acest fel sunt monodisperse, abaterile de la dimensiunea medie a particulelor sunt, de preferință, cuprinse în intervalul de 10%, mai preferabil în intervalul de 5%. De asemenea, tehnologia actuală nu furnizează nicio limită asupra precursorului metalic efectiv, cu condiția ca acesta să poată fi redus. Exemple nelimitative de specii de catalizatori eficiente sunt metalele nobile (Pt, Pd, Au, Ag), elementele din familia fierului (Fe, Co și Ni), Ru și Cu. Complexele de metal adecvate sunt, dar nu se limitează la, (i) precursori de platină cum ar fi H_2PtCl_6 ; $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$; K_2PtCl_4 ; $K_2PtCl_4 \cdot xH_2O$; $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$; $Pt(C_5H_7O_2)_2$, (ii) precursori de ruteniu cum ar fi $Ru(NO)(NO_3)_3$; $Ru(dip)_3Cl_2$ [dip = 4,7-difenil-1,10-fenantrolină]; $RuCl_3$ sau (iii) precursori de paladiu, cum ar fi $Pd(NO_3)_2$, sau (iv) precursori de nichel, cum ar fi $NiCl_2$ sau $NiCl_2 \cdot xH_2O$; $Ni(NO_3)_2$; $Ni(NO_3)_2 \cdot xH_2O$; $Ni(CH_3COO)_2$; $Ni(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$; $Ni(AOT)_2$ [AOT = bis(2-etilhexil)sulfosuccinat]. Agenții reducători adecvați nelimitatori sunt hidrogenul gazos, hidrura de bor sodică, bisulfatul de sodiu, hidrazina sau hidratul de hidrazină, etilenglicolul, metanolul și etanolul. De asemenea, sunt adecvate acidul citric și dodecilamina. Tipul de precursor de metal nu este o parte esențială a invenției. Metalul particulelor microemulsiei (bicontinue) este, de preferință, selectat din grupul constând din Pt, Pd, Au, Ag, Fe, Co, Ni, Ru și Cu și amestecuri ale acestora, pentru a controla morfologia rețelelor de structuri de carbon, care s-au format în cele din urmă. Nanoparticulele de metal ajung să fie încorporate în aceste structuri, unde particulele de metal sunt atașate fizic la structuri. Deși nu există o concentrație minimă de particule de metal la care se formează aceste rețele – de fapt rețelele sunt formate folosind procedeul de fabricare a negrului de fum modificat conform invenției – s-a constatat faptul că randamentele cresc odată cu concentrațiile de particule de metal. Într-o variantă de realizare preferată, concentrația de metal activ este de cel puțin 1 mM, de preferință de cel puțin 5 mM, de preferință de cel puțin 10 mM, mai preferabil de cel puțin 15 mM, mai preferabil de cel puțin 20 mM, în special de cel puțin 25 mM, cel mai preferabil de până la 3500 mM, de preferință de până la 3000 mM. Într-o variantă de realizare, nanoparticulele de metal cuprind până la 250 mM. Acestea sunt concentrații ale catalizatorului în raport cu cantitatea de faza apoasă a microemulsiei (bicontinue).

Atomizarea emulsiei într-o singură fază care cuprinde CBFS se realizează, de preferință, prin pulverizare, folosind un sistem de duze **4**, care permite picăturilor de emulsie să intre în contact cu gazul rezidual fierbinte **a1** în zona de reacție **3b**, rezultând carbonizarea tradițională, formarea rețelei și aglomerarea ulterioară, pentru a produce rețele de structuri de carbon cristaline e conform invenției. Etapa de injectare implică, de preferință, temperaturi crescute peste 600°C, de preferință cuprinse între 700 și 3000°C, mai preferabil între 900 și 2500°C, mai preferabil între 1100 și 2000°C.

Într-un aspect diferit, dar înrudit al invenției, invenția se referă la un procedeu pentru producerea semicontinuă a rețelelor de structuri de carbon cristaline conform invenției într-un reactor de negru de fum cu cuptor **3**, unde o emulsie într-o singură fază **c** cuprinzând materie primă de negru de fum sub formă de ulei și nanoparticule de catalizator metalic conform invenției este injectată din partea superioară a reactorului **3**, de preferință, prin pulverizare folosind o intrare de aerosol **4**, pentru a obține un aerosol și în care rețelele menționate **e** sunt formate la o temperatură de cel puțin 600°C, de preferință cuprinsă între

700 și 1200°C și depuse la fundul cuptorului reactorului. Temperatura ridicată și condițiile de reacție pot fi obținute prin utilizarea pirolizei (de exemplu, sursă de căldură în exteriorul reactorului, folosind N₂, epuizat în oxigen) sau prin ardere (sursă de căldură în interiorul reactorului, folosind aer sau oxigen). Într-o altă variantă de realizare, procedeul semicontinuu este operat în mod convenabil cu un gaz de alimentare cu carbon peste temperatura sa de cracare, cum ar fi metanul, etanul, propanul, butanul, etilena, acetilena și propilena, cu monoxid de carbon, cu hidrocarburi oxigenate, cum ar fi metanolul; cu hidrocarburi aromatice cum ar fi toluenul, benzenul și naftalena și cu amestecuri ale celor de mai sus, de exemplu monoxid de carbon și metan. Se face referire la figura 1B. Timpii obișnuiți de ședere sunt prelungiți în comparație cu procedeul preferat de negru de fum în cuptor, cu timpii de ședere a emulsiei în reactor de obicei de ordinul de la 1 oră până la 7 zile, mai preferabil de la 8 ore până la 3 zile. Emulsia într-o singură fază este așa cum a fost definită mai înainte, adică o microemulsie apă-în-ulei (a/u) sau o microemulsie bicontinuuă care cuprinde nanoparticule de catalizator metallic.

În legătură cu aceasta, invenția se referă, de asemenea, la un procedeu pentru producerea continuă a rețelelor de structuri de carbon cristaline într-un reactor de negru de fum cu cuptor 3, în care o emulsie într-o singură fază c cuprinzând materie primă de negru de fum sub formă de ulei și nanoparticule de catalizator metallic conform invenției este injectată din partea superioară a reactorului 3, reactorul menționat fiind, de preferință, un reactor de negru de fum termic, de preferință prin pulverizare folosind o intrare de aerosol 4, pentru a obține un aerosol, și în care rețelele menționate e sunt formate la o temperatură ridicată, de cel puțin 600°C, de preferință cuprinsă între 700°C și 1200°C și depuse la fundul reactorului, și în care temperatura ridicată se obține prin utilizarea arderii (sursă de căldură în interiorul reactorului, folosind aer sau oxigen), dar în care emulsia este injectată numai în condiții de piroliză. Într-o altă variantă de realizare, procedeul continuu de "piroliză" care cuprinde o etapă inițială de ardere este operat în mod convenabil cu un gaz de alimentare cu carbon peste temperatura sa de cracare, cum ar fi metanul, etanul, propanul, butanul, etilena, acetilena și propilena, cu monoxid de carbon, cu hidrocarburi oxigenate, cum ar fi metanolul; cu hidrocarburi aromatice, cum ar fi toluenul, benzenul și naftalena și cu amestecuri ale celor de mai sus, de exemplu monoxid de carbon și metan. Se face referire la figura 1B. Timpul de ședere pentru emulsie în reactor este cuprins, de preferință, în intervalul de la 1 până la 600 de secunde, mai preferabil de la 5 până la 60 de secunde. Emulsia într-o singură fază este așa cum a fost definită mai înainte, adică o microemulsie apă-în-ulei (a/u) sau o microemulsie bicontinuuă care cuprinde nanoparticule de catalizator metallic.

În conformitate cu procedeele semicontinue și continue de mai sus conform invenției, pot fi produse rețele de structuri de carbon cristaline (adică rețele formate din structuri de carbon cristaline). Termenul "structuri de carbon" este înțeles a cuprinde alotropii de carbon pe bază de sp² cristalini, adică substanțe în care un atom de carbon este legat de trei atomi de carbon învecinați într-un model hexagonal, incluzând grafen, fulerenă, nanofibre de carbon și nanotuburi de carbon. Metoda conform invenției permite creșterea rețelelor de structuri de carbon cristaline formate din structuri de carbon, care sunt interconectate chimic printr-o multitudine de legături, inclusiv legături Y și H. În contextul invenției, prin termenul "rețea" se înțelege, de preferință, faptul că aceasta cuprinde cel puțin 3, preferabil cel puțin 5, mai preferabil cel puțin 10, mai preferabil cel puțin 100, mai preferabil cel puțin 500 de noduri conectate chimic.

Rețelele au, de preferință, cel puțin una, de preferință cel puțin două, mai preferabil cel puțin trei, cel mai preferabil toate următoarele proprietăți:

(i) Numărul de adsorbție a iodului (IAN) de cel puțin 250 mg/g, mai preferabil de cel puțin 300 mg/g, de preferință cuprins între 300 și 1000 mg/g, conform ASTM D1510;

(ii) Suprafața de azot (N₂SA) de cel puțin 250 m²/g, mai preferabil de cel puțin 300 m²/g, de preferință cuprinsă între 300 și 1000 m²/g, conform ASTM D6556;

(iii) Suprafața de grosime statistică (STSA) de cel puțin 120 m²/g, mai preferabil de cel puțin 150 m²/g, de preferință cuprinsă între 150 și 1000 m²/g, conform ASTM D6556;

(iv) Numărul de adsorbție a uleiului (OAN) de cel puțin 150 cc/100 g, de preferință cuprins între 150 și 500 cc/100 g conform ASTM D2414,

în care:

IAN = Numărul de adsorbție a iodului: numărul de grame de iod adsorbite per kilogram de negru de fum în condiții specificate, așa cum este definit în ASTM D1510;

N₂SA = suprafața de azot: suprafața totală a negrului de fum, care este calculată din datele de adsorbție a azotului folosind teoria B.E.T., conform ASTM D6556;

STSA = suprafața de grosime statistică: suprafața exterioară a negrului de fum, care este calculată din datele de adsorbție a azotului folosind teoria de Boer și un model de negru de fum, conform ASTM D6556; și

OAN = numărul de adsorbție a uleiului: numărul de centimetri cubi de ftalat de dibutil (DBP) sau ulei de parafină absorbiți de 100 g de negru de fum în condiții specificate. Valoarea OAN este proporțională cu gradul de agregare a nivelului structurii negrului de fum, determinat conform ASTM D2414.

Pentru fiecare dintre IAN, N2SA (sau NSA), STSA și OAN - toți parametrii tipici pentru caracterizarea materialelor de negru de fum - rețelele prezintă proprietăți superioare în comparație cu negrul de fum tradițional. Rețelele conform invenției sunt caracterizate, de preferință, prin cel puțin una, de preferință cel puțin două, mai preferabil toate (i), (ii) și (iii), deoarece acestea sunt modalități tipice de caracterizare a proprietăților suprafeței materialelor. Într-o variantă de realizare, rețelele prezintă cel puțin una dintre (i), (ii) și (iii) și în plus respectă (iv).

Aceste structuri, care formează rețeaua, pot fi descrise ca nanofibre, care sunt solide (adică nu sunt goale pe dinăuntru), de preferință având un diametru mediu sau o grosime medie cuprinsă în intervalul de la 1 până la 400 nm, mai preferabil de la 5 până la 350 nm, mai preferabil până la 100 nm, într-o variantă de realizare de la 50 până la 100 nm, comparativ cu dimensiunea medie a particulelor de 8 - 500 nm pentru particulele sferice de negru de fum. Într-o variantă de realizare, lungimea medie a fibrei (adică distanța medie dintre două legături) este, de preferință, cuprinsă în intervalul de la 100 până la 10.000 nm, mai preferabil de la 200 până la 5000 nm, mai preferabil de la 500 până la 5000 nm, așa cum, de exemplu, poate fi determinat folosind SEM. În mod alternativ, nanofibrele sau structurile pot fi descrise, de preferință, în termeni de raport mediu de aspect dintre lungimea și grosimea fibrei la grosimea de cel puțin 2, preferabil de cel puțin 3, mai preferabil de cel puțin 4, cel mai preferabil de cel puțin 5; în contrast puternic cu agregatele amorfe (asociate fizic) formate din particule sferice obținute prin fabricarea convențională a negrului de fum. Agregatele rețelilor de structuri de carbon conform invenției sunt în mod obișnuit de ordinul a 0,1-100 micrometri, de preferință 1-50 micrometri, ceea ce se observă cu analiza de difracție cu laser și difuzie dinamică a luminii.

EXEMPLE

Exemplul 1A. Prepararea rețelei de structuri de carbon cristaline.

100 galoane de materie primă au fost preparate, cuprinzând:

- Ulei de suspensie de negru de fum (ulei CBO sau CBFS)
- Fază apoasă, care conține sare precursor de metal (FeCl_3) 3500 mM
- Fază apoasă, care conține agent reducător (acid citric 3650 mM)
- Agent activ de suprafață (TritonX; HLB 13.4).

Compoziția exactă a microemulsiilor (a+b+d) și (a+c+d) a fost detaliată mai jos:

Emulsie	CBO	Apă/ FeCl_3	Apă/CA	TritonX
a+b+d	70%	10%	0%	20%
a+c+d	70%	0%	10%	20%

Ambele microemulsii (a+b+d) și (a+c+d) au fost adăugate împreună și s-a obținut o microemulsie într-o singură fază prin agitare, iar microemulsia menționată a fost stabilă mai mult de o oră, perioadă care a fost mai lungă decât întreaga durată a experimentului.

Rețelele obținute în acest fel aveau următoarele caracteristici:

- IAN = 382,5 mg/g, conform ASTM D1510
 N2SA = 350 m²/g (ASTM D6556)
 STSA = 160,6 m²/g (ASTM D6556)
 OAN = 170 cc/100g (ASTM D2414).

Exemplul 2. Negru de fum vs rețea

Rețelele de carbon conform exemplului 1 au fost comparate cu negrul de fum convențional produs folosind (a). Negru de fum de calitate standard are de obicei o suprafață de azot (NSA sau N2SA) care variază până la 150 m²/g (negru de fum din cauciuc de calitate N100).

Morfologia rețelilor de carbon a fost evaluată prin microscopie electronică cu scanare (SEM). S-a constatat faptul că subansamblurile rețelei de carbon erau (nano) fibre de carbon solide legate chimic în mod covalent, cu diametre medii ale fibrelor sub 100 nm. Pe de altă parte, subansamblurile negrului de fum au fost noduli în care straturile grafitice sunt organizate într-o formă sferică (8-300 nm diametru). Imaginile SEM ale negrului de fum și subansamblurile rețelilor de carbon sunt prezentate în figura 2A și, respectiv, 2B. S-a constatat faptul că rețelele de carbon au fost organizate în dimensiunea agregatului cuprinsă între 1 și 100 μm, în timp ce agregatele de negru de fum variaau de obicei între 85 și 500 nm.

Exemplul 3: Efectul nanoparticulelor de metal

Concentrația catalizatorului metalic a avut un efect asupra randamentelor finale ale reacțiilor: S-au produs trei microemulsii bicontinue de 20 g din palmitat de izopropil (35% în greutate), butanol (11,25% în greutate), Tween 80 (33,75% în greutate), apă (20% în greutate). În timp ce primul lot a fost

preparat fără nanoparticule de metal, două loturi au implicat nanoparticule de metal FeCl₃ de 50 și 200 mM (pe bază de acid citric și FeCl₃ cu raport 10:1). Fiecare dintre emulsiile a fost stabilă pe toată durata experimentelor. Experimentul fără nanoparticule de metal a fost efectuat de cel puțin 10 ori.

În fiecare caz, emulsiile au fost introduse în mijlocul unui tub de cuarț al unui reactor cu tub orizontal termic. Reactorul a fost încălzit până la 750°C (3 K/min) sub 130 sccm de flux de azot și s-a menținut timp de 90 de minute la aceeași temperatură. În primele 60 de minute, fluxul de azot gazos a fost redus la 100 sccm și s-a adăugat etilenă gazoasă la un flux de 100 sccm. În ultimele 30 de minute la 750°C, etilena a fost purtată din azot la 130 sccm pentru ultimele 30 de minute și reactorul a fost apoi răcit.

Numai cu nanoparticulele metalice au fost obținute rețele de structuri de carbon. În niciunul dintre cele zece experimente fără nanoparticule metalice nu au fost găsite rețele. Testul efectuat în prezența a FeCl₃ 200 mM a arătat o creștere a randamentului rețelelor de structuri de carbon, comparativ cu rezultatele raportate cu FeCl₃ 50 mM.

O imagine SEM a rețelelor obținute cu o microemulsie bicontinuă pe bază de palmitat de izopropil (35% în greutate), butanol (11,25% în greutate), Tween 80 (33,75% în greutate) și apă (20% în greutate), cu nanoparticule de Fe 100 mM este prezentată în figura 3.

Exemplul 4: Graficul modulului de elasticitate în PA6

Pulberea de rețea de carbon, așa cum este preparată conform rețetei din exemplul 1, a fost compusă în diferite încărcături (10, 20, 30, 40% în greutate) în poliamidă 6 (Akulon F223D), prin intermediul unui extruder cu două șuruburi (L/D= 38, D=25 mm) și comparată cu fibra de sticlă (Chopvantage 3540) compusă la încărcături de 10, 20, 30% în greutate în aceleași condiții. Modulul de elasticitate a fost măsurat conform ISO 527, uscat sub formă de bare de armare turnate. Rezultatele sunt reprezentate grafic în figura 4 și indică o performanță a rețelelor de carbon, care este comparabilă cu cea a fibrelor de sticlă. S-a constatat faptul că negrul de fum nu oferă o ranforsare semnificativă în materialul termoplastic, indiferent de concentrație.

Exemplul 5: Graficul conductivității electrice PA6 și PET

Rezistivitatea volumică a fost măsurată pe diferiți compuși preparați cu rețea de carbon preparată folosind rețeta conform exemplului 1, în diferite încărcături în poliamidă 6 (Akulon F223D) și PET (Ramapet N1), prin intermediul unui extruder cu două șuruburi (L/D= 38, D=25 mm). Rezultatele sunt reprezentate grafic în figura 5. Curbele de percolare arată un control bun al dozei în intervalul de disipație static și că se obțin performanțe de conductivitate ridicate la încărcături mari. Dimpotrivă, pragul de percolare a negrului de fum pentru aplicații de conductivitate a fost găsit la doze mai mici, adică < 20% în greutate, iar controlul dozei în intervalul de disipație static a fost nesatisfăcător. În plus, compușii rețelelor de carbon nu s-au desprins până la o încărcătură de 30% în greutate, în timp ce este cunoscut faptul că compușii de negru de fum se desprind și la un grad de încărcare scăzut.

Exemplul 6: Rezistența mecanică

S-a descoperit faptul că rețelele de nanofibre de carbon (IAN scăzut, cristalinitate ridicată) obținute prin intermediul procedurii de fabricare a negrului de fum modificat conform invenției sunt capabile să îmbunătățească proprietățile mecanice ale rășinilor polimerice termoplastice (și termorigide). Adăugarea a 10% în greutate de rețele de nanofibre de carbon la un copolimer de polipropilenă a condus la o creștere a rezistenței de rupere (la întindere) de 15% și o creștere a modulului de elasticitate de 16% în comparație cu polimerul de referință pur. Un Brabender[®]Plasticorder[®] a fost utilizat pentru amestecarea unei cantități suficiente de rețele de nanofibre de carbon și polipropilenă la 210°C și 80 rpm. Probele au fost turnate prin compresie și testate cu un tester de rupere Instron 3366 10 kN la 23°C, 50% RH.

<u>10% CarbonX/PP</u>	Modul (tensiunea de întindere a lui Young 0,05% - 0,25%)	Tensiune de întindere la randament (pantă zero)	Deformare la întindere la randament (pantă zero)	Tensiune de rupere (scădere automată a încărcăturii)	Deformare la întindere a rupere (scădere automată a încărcăturii)
	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
Medie	1459,99	20,05	7,68	19,76	9,80
Dev. standard	149,72	1,13	0,20	1,14	0,91
	10,3%	5,6%	2,6%	5,8%	9,3%

PP referință	Modul (tensiunea de întindere a lui Young 0,05% - 0,25%)	Tensiune de întindere la randament (pantă zero)	Deformare la întindere la randament (pantă zero)	Tensiune de rupere (scădere automată a încărcăturii)	Deformare la întindere rupere (scădere automată a încărcăturii)
	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
Medie	1258,35	18,95	8,76	17,14	13,54
Dev. standard	141,14	1,17	0,89	1,37	4,30
	11,2%	6,2%	10,2%	8,0%	31,7%

Exemplul 7: Producere prin intermediul reactorului cu plasmă

Rețele de nanofibre de carbon produse prin utilizarea unei plasmă în locul arderii unui gaz de carbon. Gazul de plasmă utilizat a fost azot (N₂) la 60 kW cu un debit inițial al plasmăi de 12 Nm³/h. Debitul argonului a fost stabilit la 0,6 Nm³/h. Debitul materiei prime (emulsie) a fost stabilit la 2,5 kg/h. S-au făcut măsurători GC pentru a monitoriza H₂ și progresul conversiei carbonului. Temperatura la injectare a fost stabilită la 1400°C, timpul de ședere aproximativ a fost de 4 secunde. Materialul colectat are o densitate de 0,13 g/cc și a arătat prezența rețelelor de nanofibre de carbon observate prin SEM și TEM, a se vedea figurile. Diametrul mediu al fibrei a fost determinat a fi de 70 nm, în timp ce lungimea dintre acestea a fost de la 5 până la de 10 ori diametrul fibrei. S-a ținut 90 min la aceeași temperatură. În primele 60 de minute, fluxul de azot gazos a fost redus la 100 sccm și s-a adăugat etilenă gazoasă la un flux de 100 sccm. În ultimele 30 de minute la 750°C, etilena a fost purtată din azot la 130 sccm pentru ultimele 30 de minute și reactorul a fost apoi răcit.

Numai cu nanoparticulele metalice au fost obținute rețele de structuri de carbon. În niciunul dintre cele zece experimente fără nanoparticule metalice nu au fost găsite rețele. Testul efectuat în prezența a FeCl₃ 200 mM a arătat o creștere a randamentului rețelelor de structuri de carbon, comparativ cu rezultatele raportate cu FeCl₃ 50 mM.

O imagine SEM a rețelelor obținute cu o microemulsie bicontinuu pe bază de palmitat de izopropil (35% în greutate), butanol (11,25% în greutate), Tween 80 (33,75% în greutate) și apă (20% în greutate), cu nanoparticule de Fe 100 mM este prezentată în figura 3.

Exemplul 4: Graficul modulului de elasticitate în PA6

Pulberea de rețea de carbon, așa cum este preparată conform rețetei din exemplul 1, a fost compusă în diferite încărcături (10, 20, 30, 40% în greutate) în poliamidă 6 (Akulon F223D), prin intermediul unui extruder cu două șuruburi (L/D= 38, D=25 mm) și comparată cu fibra de sticlă (Chopvantage 3540) compusă la încărcături de 10, 20, 30% în greutate în aceleași condiții. Modulul de elasticitate a fost măsurat conform ISO 527, uscat sub formă de bare de armare turnate. Rezultatele sunt reprezentate grafic în figura 4 și indică o performanță a rețelelor de carbon, care este comparabilă cu cea a fibrelor de sticlă. S-a constatat faptul că negrul de fum nu oferă o ranforsare semnificativă în materialul termoplastice, indiferent de concentrație.

Exemplul 5: Graficul conductivității electrice PA6 și PET

Rezistivitatea volumică a fost măsurată pe diferiți compuși preparați cu rețea de carbon preparată folosind rețeta conform exemplului 1, în diferite încărcături în poliamidă 6 (Akulon F223D) și PET (Ramapet N1), prin intermediul unui extruder cu două șuruburi (L/D= 38, D=25 mm). Rezultatele sunt reprezentate grafic în figura 5. Curbele de percolare arată un control bun al dozei în intervalul de disipație static și că se obțin performanțe de conductivitate ridicate la încărcături mari. Dimpotrivă, pragul de percolare a negrului de fum pentru aplicații de conductivitate a fost găsit la doze mai mici, adică < 20% în greutate, iar controlul dozei în intervalul de disipație static a fost nesatisfăcător. În plus, compușii rețelelor de carbon nu s-au desprins până la o încărcătură de 30% în greutate, în timp ce este cunoscut faptul că compușii de negru de fum se desprind și la un grad de încărcare scăzut.

Exemplul 6: Rezistența mecanică

S-a descoperit faptul că rețelele de nanofibre de carbon (IAN scăzut, cristalinitate ridicată) obținute prin intermediul procedurii de fabricare a negrului de fum modificat conform invenției sunt capabile să îmbunătățească proprietățile mecanice ale rășinilor polimerice termoplastice (și termorigide). Adăugarea a 10% în greutate de rețele de nanofibre de carbon la un copolimer de polipropilenă a condus la o creștere a rezistenței de rupere (la întindere) de 15% și o creștere a modulului de elasticitate de 16% în comparație cu polimerul de referință pur. Un Brabender[®]Plasticorder[®] a fost utilizat pentru

amestecarea unei cantități suficiente de rețele de nanofibre de carbon și polipropilenă la 210°C și 80 rpm. Probele au fost turnate prin compresie și testate cu un tester de rupere Instron 3366 10 kN la 23°C, 50% RH.

10% CarbonX/PP	Modul (tensiunea de întindere a lui Young 0,05% - 0,25%)	Tensiune de întindere la randament (pantă zero)	Deformare la întindere la randament (pantă zero)	Tensiune de rupere (scădere automată a încărcăturii)	Deformare la întindere rupere (scădere automată a încărcăturii)
	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
Medie	1459,99	20,05	7,68	19,76	9,80
Dev. standard	149,72	1,13	0,20	1,14	0,91
	10,3%	5,6%	2,6%	5,8%	9,3%

PP referință	Modul (tensiunea de întindere a lui Young 0,05% - 0,25%)	Tensiune de întindere la randament (pantă zero)	Deformare la întindere la randament (pantă zero)	Tensiune de rupere (scădere automată a încărcăturii)	Deformare la întindere rupere (scădere automată a încărcăturii)
	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
Medie	1258,35	18,95	8,76	17,14	13,54
Dev. standard	141,14	1,17	0,89	1,37	4,30
	11,2%	6,2%	10,2%	8,0%	31,7%

5

Exemplul 7: Producere prin intermediul reactorului cu plasmă

Rețele de nanofibre de carbon produse prin utilizarea unei plasme în locul arderii unui gaz de carbon. Gazul de plasmă utilizat a fost azot (N₂) la 60 kW cu un debit inițial al plasmei de 12 Nm³/h. Debitul argonului a fost stabilit la 0,6 Nm³/h. Debitul materiei prime (emulsie) a fost stabilit la 2,5 kg/h. S-au făcut măsurători GC pentru a monitoriza H₂ și progresul conversiei carbonului. Temperatura la injectare a fost stabilită la 1400°C, timpul de ședere aproximativ a fost de 4 secunde. Materialul colectat are o densitate de 0,13 g/cc și a arătat prezența rețelilor de nanofibre de carbon observate prin SEM și TEM, a se vedea figurile. Diametrul mediu al fibrei a fost determinat a fi de 70 nm, în timp ce lungimea dintre acestea a fost de la 5 până la de 10 ori diametrul fibrei.

10

(56) Referințe bibliografice citate în raportul de documentare:

- GB-A- 1 514 130
- YOUNG KYUN MOON ET AL: "Synthesis of Length-Controlled Aerosol Carbon Nanotubes and Their Dispersion Stability in Aqueous Solution", LANGMUIR, vol. 25, no. 3, 3 February 2009 (2009-02-03), pages 1739-1743, XP055407930, US ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la8031368
- US-A- 3 494 740
- US-A1- 2005 249 657
- US-A1- 2013 244 023
- US-A1- 2015 064 099

(57) Revendicări:

1. Procedeu pentru producerea de rețele de structuri de carbon cristaline într-un reactor de negru de fum cu cuptor (3) care conține o zonă de reacție (3b) și o zonă de terminare (3c), prin injectarea unei microemulsii de tip apă-în-ulei sau bicontinue (c) cuprinzând materie primă de negru de fum sub formă de ulei și nanoparticule de catalizator metalic, în zona de reacție (3b) care este la o temperatură mai mare de 600°C, de preferință mai mare de 700°C, mai preferabil mai mare de 900°C, chiar mai preferabil mai mare de 1000°C, mai preferabil mai mare de 1100°C, preferabil de până la 3000°C, mai preferabil de până la 2500°C, cel mai preferabil de până la 2000°C, pentru a produce rețele de structuri de carbon cristaline (e), transferarea acestor rețele (e) spre zona de terminare (3c), și stingerea sau oprirea formării rețelelor de structuri de carbon cristaline în zona de terminare prin pulverizarea apei (d).

2. Procedeu conform revendicării 1, în care reactorul (3) conține, de-a lungul axei reactorului (3), o zonă de ardere (3a), o zonă de reacție (3b) și o zonă de terminare (3c), prin producerea unui flux de gaz rezidual fierbinte (a1) în zona de ardere prin arderea unui combustibil (a) într-un gaz care conține oxigen (b) și trecerea gazului rezidual (a1) din zona de ardere (3a) în zona de reacție (3b), pulverizarea unei microemulsii c de tip apă-în-ulei sau bicontinue cuprinzând materie primă de negru de fum sub formă de ulei și nanoparticule de catalizator metalic, în zona de reacție (3b) conținând gazul rezidual fierbinte, carbonizarea emulsiei menționate la o temperatură mai mare de 600°C, de preferință mai mare de 700°C, mai preferabil mai mare de 900°C, chiar mai preferabil mai mare de 1000°C, mai preferabil mai mare de 1100°C, preferabil de până la 3000°C, mai preferabil de până la 2500°C, cel mai preferabil de până la 2000°C și stingerea sau oprirea reacției în zona de terminare (3c) prin pulverizarea apei (d), pentru a produce rețele de structuri de carbon cristaline (e).

3. Procedeu conform oricăreia dintre revendicările precedente, în care faza uleioasă din emulsie este aromatică și/sau alifatică, de preferință conținând cel puțin 50% în greutate C14 sau mai mare, raportat la greutatea totală a fazei uleioase.

4. Procedeu conform oricăreia dintre revendicările precedente, emulsia menționată cuprinzând cel puțin nanoparticule de catalizator metalic de 1 mM, de preferință având o dimensiune medie a particulelor cuprinsă între 1 și 100 nm.

5. Utilizare a unei materii prime de negru de fum emulsionate într-un procedeu de fabricare a negrului de fum, de preferință un procedeu de fabricare a negrului de fum în cuptor, pentru producerea rețelelor de structuri de carbon cristaline, în care materia primă de negru de fum emulsionată menționată este furnizată sub formă de microemulsie de tip apă-în-ulei sau bicontinuă (c) cuprinzând nanoparticule de catalizator metalic.

6. Procedeu pentru producerea semicontinuă a rețelelor de structuri de carbon cristaline într-un reactor de negru de fum cu cuptor (3), în care o microemulsie de tip apă-în-ulei sau bicontinuă (c), care cuprinde materie primă de negru de fum sub formă de ulei și nanoparticule de catalizator metalic, este injectată din partea superioară a reactorului (3), de preferință, prin pulverizare folosind o intrare de aerosol (4), pentru a obține un aerosol și în care rețelele menționate (e) sunt formate la o temperatură ridicată, de cel puțin 600°C, de preferință cuprinsă între 700 și 1200°C și depuse la fundul reactorului și în care temperatura ridicată este obținută prin utilizarea pirolizei (de exemplu, sursă de căldură în exteriorul reactorului, folosind N₂, epuizat în oxigen) sau prin ardere (sursă de căldură în interiorul reactorului, folosind aer sau oxigen).

7. Procedeu pentru producerea continuă a rețelelor de structuri de carbon cristaline într-un reactor de negru de fum cu cuptor (3), în care o microemulsie de tip apă-în-ulei sau bicontinuă (c), care cuprinde materie primă de negru de fum sub formă de ulei și nanoparticule de catalizator metalic, este injectată din partea superioară a reactorului (3), de preferință, prin pulverizare folosind o intrare de aerosol (4), pentru a obține un aerosol și în care rețelele menționate (e) sunt formate la o temperatură ridicată, de cel puțin 600°C, de preferință cuprinsă între 700 și 1200°C și depuse la fundul reactorului și în care temperatura ridicată este obținută prin utilizarea arderii (sursă de căldură în exteriorul reactorului, folosind aer sau oxigen), dar în care emulsia este injectată doar în condiții de piroliză.

Fig. 1A

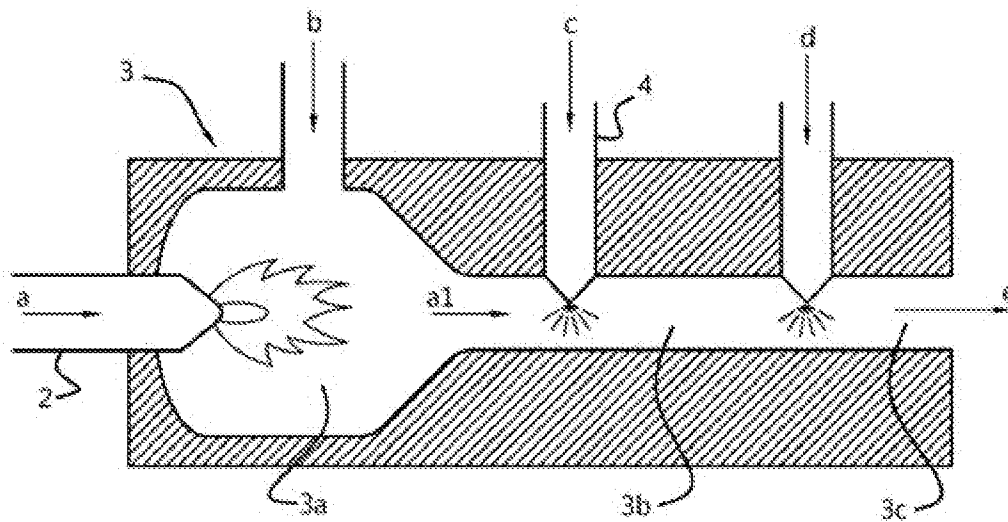


Fig. 1B

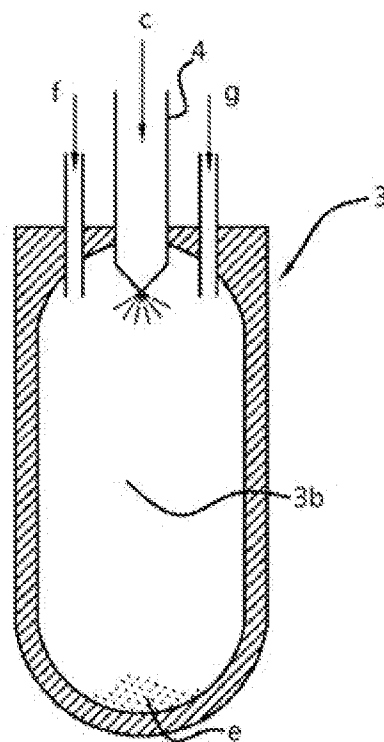


Fig. 2A

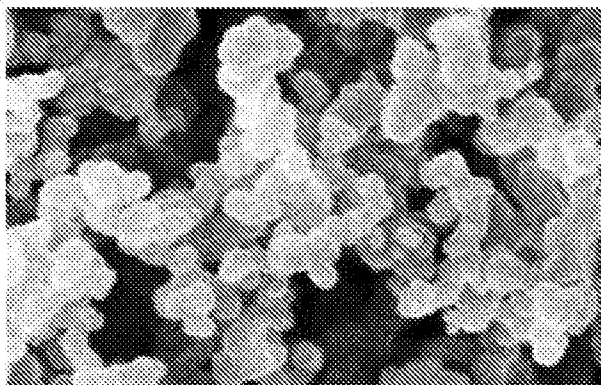


Fig. 2B

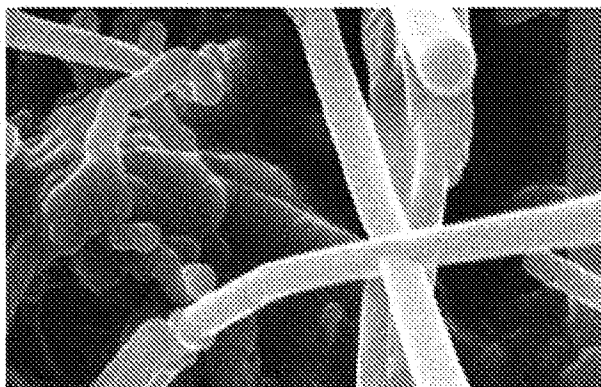


Fig. 3

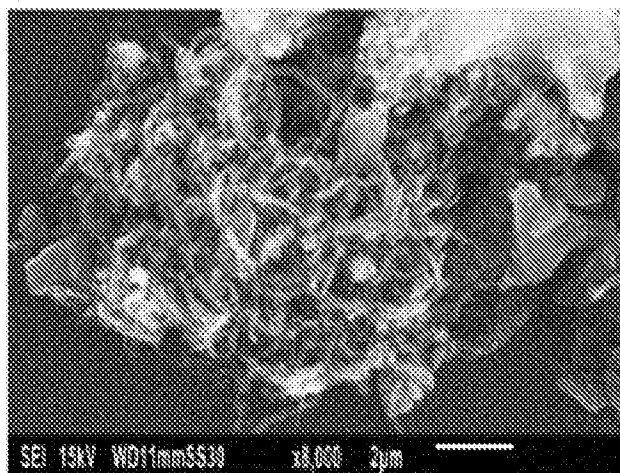


Fig. 4

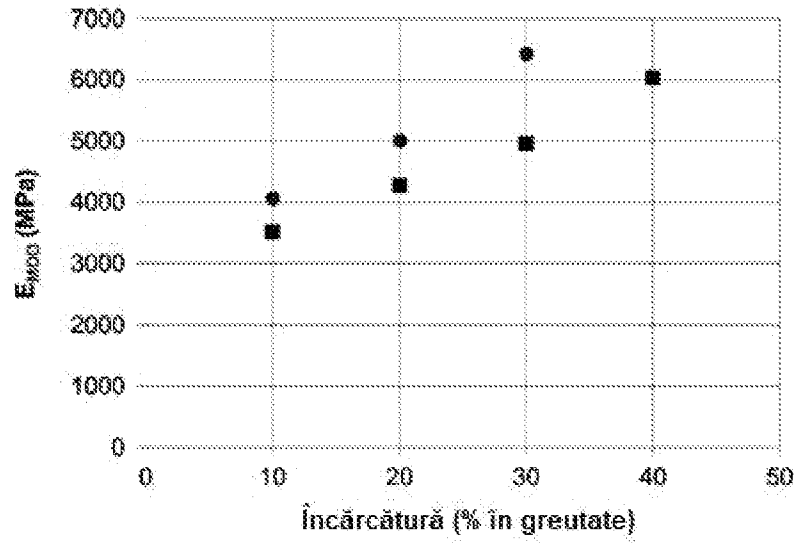


Fig. 5

