



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 369**

51 Int. Cl.:  
**C01B 31/02** (2006.01)  
**B01J 4/00** (2006.01)  
**B01J 12/02** (2006.01)  
**C01B 3/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04705814 .4**  
96 Fecha de presentación : **28.01.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1594802**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2005**

54

Título: **Procedimiento e instalación para la fabricación de nanotubos de carbono.**

30

Prioridad: **05.02.2003 EP 03075349**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2009**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2009**

73

Titular/es: **Université de Liège  
Interface Entreprises-Université  
avenue Pre-Aily, 4  
4031 Angleur, BE**

72

Inventor/es: **Pirard, Jean-Paul;  
Bossuot, Christophe y  
Kreit, Patrick**

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 314 369 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento e instalación para la fabricación de nanotubos de carbono.

5 La invención se refiere a la fabricación de nanotubos de carbono.

Los nanotubos son bien conocidos en técnica. Consisten, de manera general, en filamentos tubulares extremadamente finos, constituidos de carbono puro. Su diámetro es de algunos nanómetros y su longitud puede alcanzar varias centenas de nanómetros, incluso acercarse y exceder el micrón.

10 Existe actualmente tres principales métodos de síntesis de los nanotubos de carbono: el método de ablación laser de carbono, la emisión de un arco eléctrico sobre un electrodo de grafito y la descomposición química de un hidrocarburo en fase vapor, también llamado método CCVD (estando la sigla CCVD derivada de la apelación anglosajona "Catalyst Chemical Vapor Deposition").

15 El método de síntesis CCVD presenta la ventaja de ser poco costoso y de producir nanotubos con rendimientos en carbono satisfactorios. Según este método conocido, se descompone un hidrocarburo (por ejemplo etileno) en estado gaseoso a alta temperatura (del orden de 100°C), en presencia de un catalizador y se recogen del reactor de síntesis los nanotubos de carbono (eventualmente acompañados de hollín y de impurezas), el catalizador, hidrógeno, la fracción de hidrocarburo no descompuesta y eventualmente hidrocarburos más pesados (por ejemplo etano en el caso en que el hidrocarburo sometido a la descomposición catalítica es etileno) y compuestos odorantes.

20 En el método de síntesis CCVD, es indispensable evitar la presencia de aire en el reactor de síntesis, para evitar la formación de mezclas detonantes con el hidrocarburo o el hidrógeno producido. A tal efecto, en un modo de realización conocido del método CCVD, se pone en práctica un reactor tubular de cuarzo de tipo lecho fijo, en el centro del cual se dispone un receptáculo de cuarzo conteniendo una carga de catalizador (Chemical Physics Letters 317(2000) páginas 83 a 89: Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method"- J:F:Colomer & al.) Este modo de ejecución conocido del método CCVD implica las operaciones siguientes en el orden de ejecución:

- 30
- Puesta de la instalación bajo atmósfera inerte;
  - Abertura del reactor para introducir un receptáculo conteniendo catalizador fresco;

35

  - Puesta de la instalación bajo atmósfera inerte;
  - Alimentación del reactor con el hidrocarburo en un gas inerte;
  - Puesta de la instalación bajo atmósfera inerte;

40

  - Retirada del reactor del receptáculo con el catalizador y el producto bruto de la síntesis.

Este modo de ejecución conocido del método CCVD es discontinuo, lo que constituye un inconveniente y perjudica a la productividad del reactor de síntesis. Presenta el inconveniente suplementario de introducir en el reactor el catalizador fresco bajo gas inerte a la temperatura elevada de reacción cuando los catalizadores utilizados se desactivan en estas condiciones. La desactivación del catalizador es tanto más importante cuanto que el tiempo necesario para purgar la instalación y ponerla bajo atmósfera inerte es largo, después de haber introducido el catalizador fresco.

50 Para reducir la importancia de esta desactivación del catalizador, se ha propuesto aumentar la longitud del reactor de síntesis, de tal manera que éste presente una parte más arriba alojada en un horno y una parte más abajo en el aire ambiente. El hidrocarburo y gas portador están introducidos en la parte más arriba del reactor y el catalizador fresco está introducido en la parte más abajo del reactor. De esta manera, el gas reaccional se enfría en la parte más abajo del reactor y llega a la temperatura ambiente a la mitad del reactor. En este caso, se puede abrir el reactor bajo atmósfera reaccional sin riesgos exagerados para sacar del reactor el receptáculo cargado de producto bruto de síntesis e introducir otro receptáculo con catalizador fresco. Esta variante conocida del método CCVD presenta la ventaja de ser más rápida porque las purgas de gas inerte no son ya necesarias. Esta variante presenta sin embargo un peligro no despreciable de explosión, puesto que las cantidades no despreciables de hidrocarburo y de hidrógeno están puestas en contacto con el aire ambiente. Además, no se evita una desactivación parcial del catalizador al contacto de los gases de la reacción antes de alcanzar la temperatura de reacción. Además, debido a la inercia térmica del conjunto receptáculo de cuarzo/catalizador, el catalizador necesita un tiempo no despreciable para alcanzar la temperatura de reacción después de su introducción en la parte caliente del reactor, lo que incrementa más todavía su desactivación prematura.

65 La invención tiende a remediar los inconvenientes precitados de los modos operatorios conocidos del método de síntesis CCVD, proporcionando un procedimiento nuevo que presenta la ventaja de poder ponerse en práctica de manera continua, permite rendimientos más elevados y evita cualquier riesgo de explosión.

## ES 2 314 369 T3

En consecuencia, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de nanotubos de carbono por descomposición térmica de al menos un hidrocarburo gaseoso en presencia de un catalizador sólido en un reactor, caracterizado porque se introduce separadamente y de manera continua, el hidrocarburo y el catalizador en una zona del reactor donde se realiza una temperatura óptima para la descomposición del hidrocarburo; estando dicho catalizador introducido en el reactor vía una esclusa de entrada mantenida bajo atmósfera inerte y se sacan los nanotubos de carbono del reactor vía una esclusa de salida que se barre con una corriente de un gas inerte.

El procedimiento según la invención está basado sobre la descomposición catalítica de un hidrocarburo en carbono y en hidrógeno. La síntesis se efectúa a alta temperatura, en presencia de un catalizador apropiado para que el carbono esté sintetizado en estado de cristales de grafito y presente la morfología de nanotubos.

Los nanotubos de carbono obtenidos mediante el procedimiento según la invención son filamentos tubulares extremadamente finos, constituidos de carbono grafitico puro y están tan ordenados como cristales. Sus diámetros externo e interno son de algunos nanómetros (por ejemplo situados entre 4 a 50 nm para el diámetro externo y entre 1 y 30 nm para el diámetro interno) y su longitud puede alcanzar varias centenas de nanómetros, incluso varios micrones. El filamento es generalmente formado de una hoja de grafito, enrollada sobre sí misma según una espiral helicoidal. Según las condiciones operatorias puestas en práctica en el curso de la síntesis, se distinguen los nanotubos monopared (en los cuales la hoja espiral helicoidal formando la pared del filamento comprende una sola espiral), y los nanotubos multiparedes (en los cuales la hoja espiral helicoidal comprende varias espiras, de manera que el nanotubo comprende entonces varios cilindros huecos introducidos unos en otros). El diámetro interno de los nanotubos depende de diversos factores, en particular de las condiciones operatorias (temperatura y presión), así como del catalizador y del hidrocarburo seleccionados. Más informaciones sobre los nanotubos de carbonos son accesibles en la literatura técnica, especialmente en el artículo titulado "Helical microtubes of graphitic carbón" de T.W.Ebbesen & P.M.Ajayan-Nature, Vol.354,7 noviembre 1991, paginas 56-58, así como el artículo titulado "Large-scale synthesis of carbón nanotubes"-Nature, Vol 358,16 julio 1992, paginas 220-222.

El hidrocarburo es ventajosamente seleccionado entre los hidrocarburos alifáticos. Puede comprender un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo insaturado, una mezcla de hidrocarburos insaturados o una mezcla de al menos un hidrocarburo saturado con al menos un hidrocarburo insaturado. El metano, el etileno y el acetileno convienen bien.

En el procedimiento según la invención, el hidrocarburo está puesto en práctica en estado gaseoso y está descompuesto por vía térmica en presencia de un catalizador. La temperatura óptima de descomposición térmica depende de diversos parámetros, en particular del hidrocarburo puesto en práctica, del catalizador seleccionado y de la presión puesta en práctica en el reactor de síntesis. La elección de la temperatura está además condicionada por la morfología deseada de los nanotubos de carbono, en particular por sus dimensiones y según se desea obtener nanotubos monopared o nanotubos multiparedes. La temperatura óptima debe entonces determinarse en cada caso particular, por ejemplo mediante un trabajo de rutina en laboratorio. Generalmente, temperaturas situadas entre 500 y 1200°C. En el caso en que el hidrocarburo utilizado es metano, se realiza con preferencia una temperatura de 900 a 1050°C. En el caso en que se utiliza etileno, se elige ventajosamente una temperatura de 600 a 800°C.

El catalizador tiene por función catalizar la descomposición del hidrocarburo en carbono y en hidrogeno, estando el carbono producido en estado grafitico con la morfología de nanotubos. El catalizador no es crítico para la ejecución del procedimiento según la invención, cualquier catalizador normalmente utilizado en el procedimiento conocido CCVD puede convenir.

La forma del reactor no es crítica. Debe estar aislado del medio ambiente, de manera a evitar que se introduzcan materias químicas no controladas. Es generalmente estanco a los gases. Se utiliza habitualmente un reactor tubular ligeramente inclinado sobre la horizontal. La invención no excluye sin embargo el uso de otra forma apropiada para el reactor. El reactor debe evidentemente realizarse en una materia susceptible de resistir a la temperatura, la presión y el entorno químico puesto en práctica. Se utiliza ventajosamente un reactor de cuarzo.

Según una primera característica del procedimiento según la invención, el hidrocarburo se introduce de manera continua en el reactor. Se puede utilizar a tal efecto cualquier medio apropiado, normalmente utilizado para introducir un gas de manera continua en un reactor químico. Una lanza de inyección constituye un medio apropiado para introducir el hidrocarburo de manera continua en el reactor.

El hidrocarburo puede introducirse tal cual en el reactor. En variante, se puede también introducirse mediante un gas portador inerte. El argón, el nitrógeno, el helio y el hidrogeno son ejemplos de gases portadores utilizables en esta variante de la invención.

Según una segunda característica del procedimiento según la invención, el catalizador se introduce de manera continua en el reactor. A tal efecto, de conformidad con la invención, se utiliza un dispositivo de introducción en el reactor del cual una parte al menos está mantenida bajo atmósfera inerte. Cualquier medio conocido apropiado puede utilizarse para mantener el dispositivo de introducción o una parte de éste bajo atmósfera inerte. Un medio apropiado consiste a hacer transitar el catalizador en una esclusa situada más arriba del reactor y en realizar una atmósfera gaseosa inerte en la esclusa (la expresión más arriba está definida con relación al sentido de circulación de las materias primas y de los productos de síntesis en el reactor). Para esto, después de introducción del catalizador en la esclusa, se purga del aire que contiene sustituyéndolo por el gas inerte. Esta purga tiene por función evitar que aire penetre en el reactor

## ES 2 314 369 T3

con el catalizador. La atmósfera inerte está seleccionada entre los gases que no son susceptibles de reaccionar con el hidrocarburo en el reactor. El argón, el nitrógeno y el helio son especialmente recomendados. Un medio preferido para realizar la atmósfera inerte en la esclusa de entrada consiste, según la invención, en someter a éste a un barrido con el gas inerte.

5 Según una tercera característica del procedimiento según la invención, se sacan los nanotubos de carbono del reactor mediante un dispositivo de extracción del reactor, una parte del cual al menos está sometida a un barrido con una corriente de un gas inerte. El barrido del dispositivo de extracción con la corriente de gas inerte tiene por función arrastrar los gases producidos por la reacción (hidrógeno, exceso de hidrocarburo) fuera del dispositivo de extracción del reactor. El gas inerte utilizado para el barrido debe ser en consecuencia inerte frente al carbono, frente al hidrógeno y frente al hidrocarburo puestos en práctica. El argón, el nitrógeno y el helio son especialmente recomendados. Cualquiera medio conocido apropiado puede utilizarse para realizar mantener el dispositivo de extracción del reactor o una parte de éste bajo atmósfera inerte. Un medio apropiado consiste en hacer transitar los nanotubos de carbono en una esclusa situada más abajo del reactor y en someter dicha esclusa a un barrido con la corriente de gas inerte (la expresión aval está definida con relación al sentido de circulación de las materias primas y de los productos de síntesis en el reactor).

10 En una forma de realización particular del procedimiento según la invención, se extrae una parte al menos del gas de reacción. Esta forma de realización de la invención permite un análisis del gas de reacción para seguir la buena marcha del procedimiento.

15 En el procedimiento según la invención, se recomienda que el calentamiento del reactor esté realizado de manera a evitar un calentamiento sustancial de la parte al menos del dispositivo de introducción en el reactor, en la cual se realiza una atmósfera inerte. En el caso en que dicha parte del dispositivo de introducción en el reactor comprende una esclusa, se aísla ésta del calentamiento del reactor. Se prefiere evitar igualmente un calentamiento sustancial de la parte al menos del dispositivo de extracción del reactor, en la cual se realiza una atmósfera inerte. En el caso en que dicha parte del dispositivo de extracción comprende una esclusa, se aísla ésta del calentamiento del reactor.

20 El procedimiento según la invención presenta la particularidad que el catalizador y el hidrocarburo están aislados del aire ambiente en el momento de su introducción en el reactor. Presenta la particularidad suplementaria que los nanotubos de carbono están primero aislados del aire ambiente en el momento en que se salen del reactor y están después inmersos en una atmósfera inerte antes de estar puestos en contacto con el aire ambiente. Estas particularidades del procedimiento según la invención garantizan la seguridad de los operadores y del reactor suprimiendo cualquier riesgo de explosión.

25 El procedimiento según la invención presenta la ventaja de evitar un sobrecalentamiento prematuro del catalizador, antes de su entrada en la zona del reactor donde se efectúa la síntesis, evitando de esta manera una bajada de su actividad catalítica. Permite además introducir el catalizador y el hidrocarburo en el sitio más apropiado del reactor para realizar una síntesis óptima y obtener un producto de calidad óptima con unos rendimientos óptimos a la vez en el punto de vista energético y en el punto de vista de la utilización de las materias primas.

30 El procedimiento según la invención presenta la particularidad ventajosa de ser continuo. No impone, contrariamente al método conocido de síntesis CCVD, un funcionamiento discontinuo alternando etapas de introducción en el reactor de las materias primas y etapas de retirada de los productos de la síntesis, separadas por fases de puesta bajo atmósfera inerte del reactor. Por comparación con los modos discontinuos conocidos de síntesis de los nanotubos de carbono, el procedimiento según la invención realiza una productividad máxima del reactor, con un coste mínimo.

35 La invención se refiere igualmente a una instalación conviniendo para la producción continua de nanotubos de carbono mediante el procedimiento según la invención. La instalación según la invención comprende un reactor tubular inclinado sobre la horizontal, un dispositivo de admisión de un reactivo gaseoso y un dispositivo de introducción en el reactor de un producto pulverulento que desembocan cerca uno de otro en el mismo lado del reactor, un dispositivo de extracción de un polvo fuera del reactor y un dispositivo de calentamiento del reactor, comprendiendo el dispositivo de introducción una esclusa aislada por dos válvulas y provista de empalmes a un circuito de gas inerte y comprendiendo el dispositivo de extracción otra esclusa aislada por dos válvulas y provista de empalmes a un circuito de gas inerte.

40 En la instalación según la invención, el reactor tubular está concebido para girar alrededor de su eje longitudinal, a la manera de los hornos de fábricas de cemento. Debe ser aislado del medio ambiente, de manera a evitar que se introduzcan materias químicas no controladas. Generalmente es estanco a los gases.

45 El dispositivo de calentamiento es habitualmente situado al exterior del reactor y puede por ejemplo comprender un hogar calentado a la electricidad o mediante un combustible fósil. Puede igualmente comprender una camisa dispuesta alrededor del reactor tubular y recorrida por un fluido caliente.

50 En una forma de realización ventajosa de la instalación según la invención, el dispositivo de calentamiento consiste en un horno en el cual está alojado el reactor tubular. El calentamiento del horno puede realizarse por cualquier medio adecuado, por ejemplo por la combustión de un combustible fósil (ventajosamente gas natural) o por energía eléctrica. En la forma de realización que se acaba de describir de la instalación según la invención, el reactor tubular está por ejemplo realizado en cuarzo o en otro material inerte o refractario, tal como alúmina o acero revestido de una capa

## ES 2 314 369 T3

protectora en una materia refractaria. Está con preferencia envuelto con un cilindro metálico (por ejemplo de acero) destinado a reforzar su resistencia mecánica.

Las esclusas tienen por función mantener el reactor tubular aislado de la atmósfera exterior durante la introducción de las materias primas y la retirada de los productos de la síntesis. Están a tal efecto provistas de dos válvulas de aislamiento. Una de las válvulas sirve a aislar la esclusa del medio exterior y la otra válvula está montada sobre un conducto que une la esclusa al reactor. Las esclusas están provistas de empalmes a un circuito de gas inerte. Los empalmes son generalmente dos (aunque un número más elevado de empalmes es posible) y están situados de manera a permitir un barrido eficaz de la esclusa con el gas inerte.

En la instalación según la invención, el dispositivo de introducción en el reactor comprende normalmente un distribuidor del producto pulverulento, concebido para regular el caudal del producto pulverulento entrando en el reactor. El distribuidor puede por ejemplo ser del tipo de tornillo de Arquímedes.

Cuando la instalación según la invención se utiliza para la explotación del procedimiento según la invención, el dispositivo de admisión de gas sirve a introducir el hidrocarburo en el reactor, el dispositivo de introducción en el reactor sirve a introducir el catalizador en el reactor, el dispositivo de extracción sirve a extraer los productos de la síntesis fuera del reactor, los circuitos de gas de las esclusas son circuitos de gas inerte y el dispositivo de calentamiento está concebido para realizar una temperatura de 500 a 1200°C en el interior del reactor.

En una forma de realización preferida de la instalación según la invención, que está bien adaptada a la ejecución del procedimiento según la invención, el reactor está en comunicación con un dispositivo de admisión de un gas portador del hidrocarburo.

En otra forma de realización de la instalación según la invención, esta comprende, en la parte más abajo del reactor, más arriba de la esclusa del dispositivo de extracción, un conducto para la evacuación de una parte al menos de los gases de la reacción. Este conducto de evacuación está ventajosamente unido a un analizador de gas. Este analizador de gas no es crítico en sí. Comprende ventajosamente un cromatógrafo en fase gaseosa acoplado a un espectrómetro de masa.

La instalación según la invención es ventajosamente pilotada por un ordenador.

Los nanotubos de carbono obtenidos mediante el procedimiento según la invención encuentran diversas aplicaciones, especialmente en la fabricación de circuitos electrónicos, para el refuerzo de materiales o también el almacenamiento de gas.

Particularidades y detalles de la invención se ejemplifican en la descripción siguiente de los dibujos anexos.

- La figura 1 muestra esquemáticamente, en sección axial vertical, una forma de realización particular de la instalación según la invención;

- La figura 2 es una vista en elevación de un elemento constructivo de la instalación de la figura 1;

- La figura 3 muestra el elemento constructivo de la figura 2 en sección transversal según el plano III-III de la figura 2;

- La figura 4 muestra a mayor escala un detalle de la figura 3.

En estas figuras, los mismos números de referencia designan los elementos idénticos.

La instalación esquematizada a la figura 1 comprende una viga sensiblemente horizontal 1 sobre la cual están acunadas dos bloques metálicos 2 y 3 (por ejemplo de acero inoxidable). Los bloques 2 y 3 sirven a soportar un reactor tubular 4 de cuarzo, encamisado en un cilindro 5 de acero inoxidable, en el interior de un horno tubular 6. El reactor tubular 4 y su camisa 5 están soportados en unas cavidades anulares 7 de los bloques 2 y 3, por unos rodamientos 8. Unas juntas tóricas 9 aseguran la estanqueidad entre el reactor 4 y la pared de las cavidades 7.

La viga 1 está articulada sobre un rodillo 10 solidario a una viga horizontal 11. Una cremallera 12 maniobrada por una manivela 13, permite regular la inclinación de la viga 1 con relación a la horizontal.

El bloque 2, situado más arriba del reactor 4, está atravesado por un conducto 14 y un conducto 15 que sirven a introducir, en el reactor 4, un hidrocarburo en estado gaseoso y un gas portador respectivamente.

El bloque 2 soporta un conjunto de elementos comprendiendo una tolva 16, una esclusa 17, dos válvulas de macho 18 y 19, un recinto 20 y un distribuidor de polvo 21.

La tolva 16 está situada bajo un silo (no representado) conteniendo un reactivo sólido pulverulento. Desemboca en la válvula 18 formando la extremidad más arriba de la esclusa 17 cuya extremidad aval comprende la válvula 19.

## ES 2 314 369 T3

La esclusa 17 se encuentra en comunicación con dos tubuladuras 22 y 23 destinadas a empalmarla con un circuito de gas inerte. La esclusa 17 es tubular y contiene un tubo cilíndrico 24 de menor diámetro, cuya función técnica es evitar que la circulación del gas inerte en la esclusa 17 perturbe el flujo del reactivo sólido pulverulento.

5 La válvula 19 desemboca en el recinto estanco 20 que comprende dos tubuladuras 25 y 26 destinadas a empalmarla a un circuito de gas inerte. El gas inerte enviado en esclusa 17 es con preferencia el mismo que el que está enviado en el recinto 20.

10 El recinto 20 es tubular y contiene un tubo cilíndrico 27, que es similar al tubo cilíndrico 24 de la esclusa 17 y que ejerce la misma función técnica que el.

15 El distribuidor de polvo 21 está situado inmediatamente bajo el recinto 20 y está acoplado a un motor eléctrico 28. El distribuidor de polvo 21 (mejor representado en las figuras 2 y 3) comprende un árbol horizontal 29 del cual una parte de la periferia (designada por la referencia 30 a la figura 3) ha sido fresada para alojar una o varias cubetas 31 (figura 4). La longitud de las cubetas 31 (en el sentido del eje del árbol 29) corresponde sensiblemente al diámetro del recinto 20. Bajo el efecto de la rotación del árbol 29, los compartimentos 31 alternativamente se llenan del polvo contenido en el recinto 20 y vierte luego éste, por gravedad, en un colector 34 dispuesto en el bloque 2.

20 El árbol 29 comprende unos topes 32 para acuñar unos rodamientos (no representados) y unas ranuras anulares 33 destinadas a contener unas juntas tóricas (no representadas) a fin de que la rotación del árbol esté perfectamente estanca en el bloque 2.

25 El motor 28 es del tipo de velocidad variable. Su velocidad está reglada en función del caudal buscado para la admisión del producto pulverulento en el reactor 4.

El colector 34 atraviesa el bloque más arriba 2 y desemboca en el reactor 4.

30 El bloque de extremidad 3 soporta un conjunto estanco de elementos, comprendiendo un depósito 35, una válvula 36 de tipo guillotina, una esclusa 37 y una segunda válvula 38 de tipo guillotina. La esclusa 37 se encuentra en comunicación con dos tubuladuras 39 y 40 destinadas a empalmarlo a un circuito de gas inerte.

35 El depósito 35 está abierto en su parte superior y se encuentra en comunicación con la extremidad más abajo del reactor 4 mediante una canalización (no representada) dispuesta a través del bloque 3. Maniobrando las válvulas 36 y 38, los productos fabricados en el reactor 4 están así extraídos de la instalación. Para evitar que la circulación del gas inerte en la esclusa 37 perturbe la circulación de los productos descargados del reactor 4, se da a la esclusa 37 un perfil tubular y se dispone, en su parte superior, un tubo cilíndrico 41 de menor diámetro.

40 El bloque de extremidad 3 está por otra parte perforado por un conducto 44 desembocando en la zona más abajo del reactor 4. Este conducto 44 está destinado a extraer una parte al menos de los gases del reactor 4, para enviarlos hacia un analizador de gas no representado. El analizador de gas no es crítico. Puede por ejemplo comprender un cromatógrafo en fase gaseosa acoplado a un espectrómetro de masa.

45 Los bloques más arriba 2 y más abajo 3 están recorridos cada uno por un circuito interno de canalizaciones 42, destinadas a la circulación de un fluido de enfriamiento, generalmente agua.

Una corona dentada 43 está acuñada sobre la camisa metálica 5 del reactor 4 y acoplada mecánicamente al árbol de un motor eléctrico (no representado) de manera a someter el reactor 4 a una rotación lenta y regular.

50 Para fabricar nanotubos de carbono mediante la instalación representada en las figuras, se calienta el horno 6 de manera adecuada para realizar en el reactor 4 la temperatura de reacción que conviene para la descomposición catalítica del hidrocarburo. El agua de enfriamiento que circula en las canalizaciones 42 garantiza el mantenimiento de los bloques más arriba 2 y más abajo 3 a una temperatura compatible con su buen comportamiento mecánico.

55 Las esclusas 17 y 37 y el recinto 20 están por otra parte sometidos a un barrido permanente con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, mediante tubuladuras 22 y 23, 39 y 40, 25 y 26 respectivamente.

60 Se vierte un catalizador en polvo en la tolva 16 y se abre la válvula 18, estando la válvula 19 obturada. Después de llenado de la esclusa 17, se obtura la válvula 18 y se abre la válvula 19 para transferir el catalizador de la esclusa 17 en el recinto 20 vía el conducto cilíndrico 27. Después de haber obturado la válvula 18 y mientras que la esclusa 17 se vacía del polvo catalítico que contiene, se introduce una nueva carga de catalizador en la tolva 16. Tan pronto como la esclusa 17 está vacía, se obtura la válvula 19, se reabre la válvula 18 y se repite el ciclo de las operaciones que se acaban de describir.

65 El catalizador en polvo contenido en el recinto 20 circula por gravedad y de manera continúa hacia el reactor 4 a través del colector 34. Su caudal está controlado por el distribuidor 21. Si la evacuación por gravedad es difícil, un tornillo de Arquímedes o un dispositivo vibratorio (no representado) puede añadirse para asegurar un buen transporte del catalizador entre el distribuidor y el reactor. Estando el reactor 4 ligeramente inclinado desde la parte más arriba

## ES 2 314 369 T3

del reactor (bloque 2) hacia la parte más abajo (bloque 3) y estando por otra parte sometido a una rotación lenta y continúa alrededor de su eje longitudinal, el catalizador en polvo se evacua progresivamente hacia el bloque 3.

5 Por otra parte, se introduce de manera continúa en el reactor 4, por una parte un hidrocarburo (por ejemplo metano) vía el conducto 14, y, por otra parte, un gas portador (por ejemplo argón, nitrógeno, helio o hidrógeno) hacia el conducto 15. En el horno 4, se realiza una temperatura de aproximadamente 600 a 800°C, de manera a descomponer el hidrocarburo en carbono e hidrógeno. Al contacto con el catalizador, el carbono cristaliza formando nanotubos de grafito. Los productos de la reacción se evacuan hacia la extremidad más abajo del reactor 4 y pasan en el depósito 35. Si un fenómeno de pegadura interviene y perturba la evacuación de los productos en el reactor, un rascador (no representado) puede utilizarse para facilitar la evacuación continúa de los productos. Si la evacuación por gravedad no se realiza fácilmente en el dispositivo de extracción, un extractor (no representado) puede utilizarse para facilitar el transporte entre el reactor y la esclusa 37. La esclusa 37 encontrándose bajo atmósfera inerte de nitrógeno, se abre su válvula 36 para transferir los productos del depósito 35. El barrido de la esclusa 37 con la corriente de gas inerte (mediante tubuladuras 39 y 40) tiene por efecto eliminar sensiblemente la totalidad del hidrógeno y de los hidrocarburos contenidos en la esclusa 37.

20 Se abre la válvula 38 para recoger los nanotubos de carbono. Se recoge por otra parte la corriente de gas saliendo del conducto 44 y se le transfiere hacia un analizador, no representado, por ejemplo un cromatógrafo en fase gaseosa acoplado a un espectrómetro de masa.

Durante la explotación de la instalación representada en las figuras, se pueden desplazar axialmente los conductos 14 y 15 de admisión de gas, de manera a liberar éstos en la zona del horno donde reina la temperatura más apropiada para la síntesis de los nanotubos de carbono.

25 El interés de la invención va aparecer con la descripción de los ejemplos siguientes.

### Primera serie de ejemplos

(Según la invención)

30 Los ejemplos 1 a 3 cuya descripción sigue se refieren a ensayos de síntesis de nanotubos de carbono que se han efectuado de conformidad con el procedimiento según la invención, en una instalación similar a la representada en las figuras 1 a 4.

#### 35 Ejemplo 1

En este ejemplo, se ha dispuesto en el reactor un lecho de 0,09 g de catalizador por cm de longitud del reactor tubular y se ha sometido el reactor a una rotación continúa de 2 vueltas/minuto. Se ha alimentado el reactor con un catalizador en polvo y el hidrocarburo elegido ha consistido en etileno diluido en un gas portador a razón de 0,33 mole/l.

Se ha utilizado un caudal de catalizador de 0,006 g/s y un caudal de gas (gas portador cargado de etileno) de 3 NI/min.

45 Se ha obtenido una producción de 32 g de nanotubos de carbono por hora, con un rendimiento de 4,5 g de carbono por g de catalizador.

#### Ejemplo 2

50 Se ha repetido el ensayo del ejemplo 1, en las condiciones siguientes:

Espesor del lecho de catalizador: 0,22 g/cm;

Velocidad de rotación del reactor: 2 vueltas/min.;

55 Título molar del etileno en el gas portador: 0,50;

Caudal de catalizador: 0,015 g/s;

60 Caudal de gas: 3 NI/min.

Se han obtenido los resultados siguientes:

Producción: 48 g/h;

65 Rendimiento: 4,9 g de carbono por g de catalizador.

## ES 2 314 369 T3

### Ejemplo 3

Se ha repetido el ensayo del ejemplo 1, en las condiciones siguientes:

5           Espesor del lecho de catalizador: 0,04 g/cm;

            Velocidad de rotación del reactor: 2 vueltas/min.;

10           Título molar del etileno en el gas portador: 0,33;

            Caudal de catalizador: 0,003 g/s;

            Caudal de gas: 3 NI/min.

15           Se han obtenido los resultados siguientes:

            Producción: 32 g/h;

20           Rendimiento: 3,8 g de carbono por g de catalizador.

### Segunda serie de ejemplos

(No conformes a la invención)

25           Los ejemplos 4 a 6 cuya descripción sigue se han efectuado de conformidad al modo discontinuo conocido del procedimiento CCVD. En estos ejemplos, se ha utilizado el mismo catalizador que en la primera serie de ejemplos 1 a 3.

### Ejemplo 4

30           En este ejemplo, se ha realizado en un reactor tubular horizontal un lecho permanente de catalizador de 2,0 g repartido sobre una longitud de 20 cm.

35           El hidrocarburo elegido ha consistido en etileno diluido en un gas portador a razón de 0,33 mole/l, como en la primera serie de ejemplos. Se ha hecho circular este gas en el reactor durante 20 minutos, con un caudal de 3 NI/min.

            Se ha obtenido una producción de 6,8 g de nanotubos de carbono por hora, con un rendimiento de 1,7 d de carbono por g de catalizador.

### Ejemplo 5

Se ha repetido el ensayo del ejemplo 4, en las condiciones siguientes:

45           Longitud del lecho permanente de catalizador: 20 cm;

            Masa del lecho permanente del catalizador: 0,8 g;

            Título molar del etileno en el gas portador: 0,33;

50           Caudal de gas: 3 NI/min;

            Duración del ensayo discontinuo: 20 min.

Se han obtenido los resultados siguientes:

55           Producción: 3,4 g/h;

            Rendimiento: 2,1 g de carbono por g de catalizador.

### Ejemplo 6

Se ha repetido el ensayo del ejemplo 4, en las condiciones siguientes:

65           Longitud del lecho permanente de catalizador: 20 cm;

            Masa del lecho permanente de catalizador: 1,6 g;

            Título molar del etileno en el gas portador: 0,33;

## ES 2 314 369 T3

Caudal de gas: 3 NI/min;

Duración del ensayo discontinuo: 20 min.

5 Se han obtenido los resultados siguientes:

Producción: 7,4 g/h;

10 Rendimiento: 2,3 g de carbono por g de catalizador.

Una comparación de los resultados de los ejemplos 1 a 3 (según la invención) con los de los ejemplos 4 a 6 (según el procedimiento discontinuo anterior a la invención) hace aparecer la ventaja de la invención en lo que se refiere la productividad y el rendimiento de la síntesis de los nanotubos de carbono.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la fabricación de nanotubos de carbono por descomposición térmica de al menos un hidrocarburo gaseoso en presencia de un catalizador sólido en un reactor, **caracterizado** porque se introduce separadamente y de manera continua, el hidrocarburo y el catalizador, en una zona del reactor donde se realiza una temperatura óptima para la descomposición del hidrocarburo; estando dicho catalizador introducido en el reactor vía una esclusa de entrada mantenida bajo atmósfera inerte y se extrae los nanotubos de carbono del reactor vía una esclusa de salida que se barre con una corriente de un gas inerte.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se pone en práctica un reactor tubular que está inclinado sobre la horizontal entre la esclusa de entrada y la esclusa de salida y se somete dicho reactor tubular a una rotación continua.

15 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque se selecciona la temperatura precitada entre 500 a 1200°C.

20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se somete el reactor a un calentamiento del cual se aíslan las esclusas de entrada y de salida.

25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se introduce además hidrógeno y/o un gas inerte en el reactor.

30 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el gas inerte está seleccionado entre el argón, el nitrógeno y el helio.

35 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se selecciona el hidrocarburo entre el metano, el etileno y el acetileno.

40 8. Instalación para la producción de nanotubos de carbono mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo un reactor tubular (4) inclinado sobre la horizontal, un dispositivo de admisión de un reactivo gaseoso (14) y un dispositivo de introducción en el reactor (16, 17, 21) de un producto pulverulento que desembocan cerca uno de otro en el mismo lado del reactor, un dispositivo de extracción (35, 36, 39, 40) de un polvo fuera del reactor y un dispositivo de calentamiento (6) del reactor, comprendiendo el dispositivo de introducción una esclusa (17) aislada por dos válvulas (18, 19) y provista de empalmes (22, 23) a un circuito de gas inerte y comprendiendo el dispositivo de extracción otra esclusa (37) aislada por dos válvulas (36, 38) y provista de empalmes (39, 40) a un circuito de gas inerte.

45 9. Instalación según la reivindicación 8, **caracterizada** porque el dispositivo de introducción en el reactor (16, 17, 20, 21, 34) comprende un distribuidor (21) del producto pulverulento.

50

55

60

65

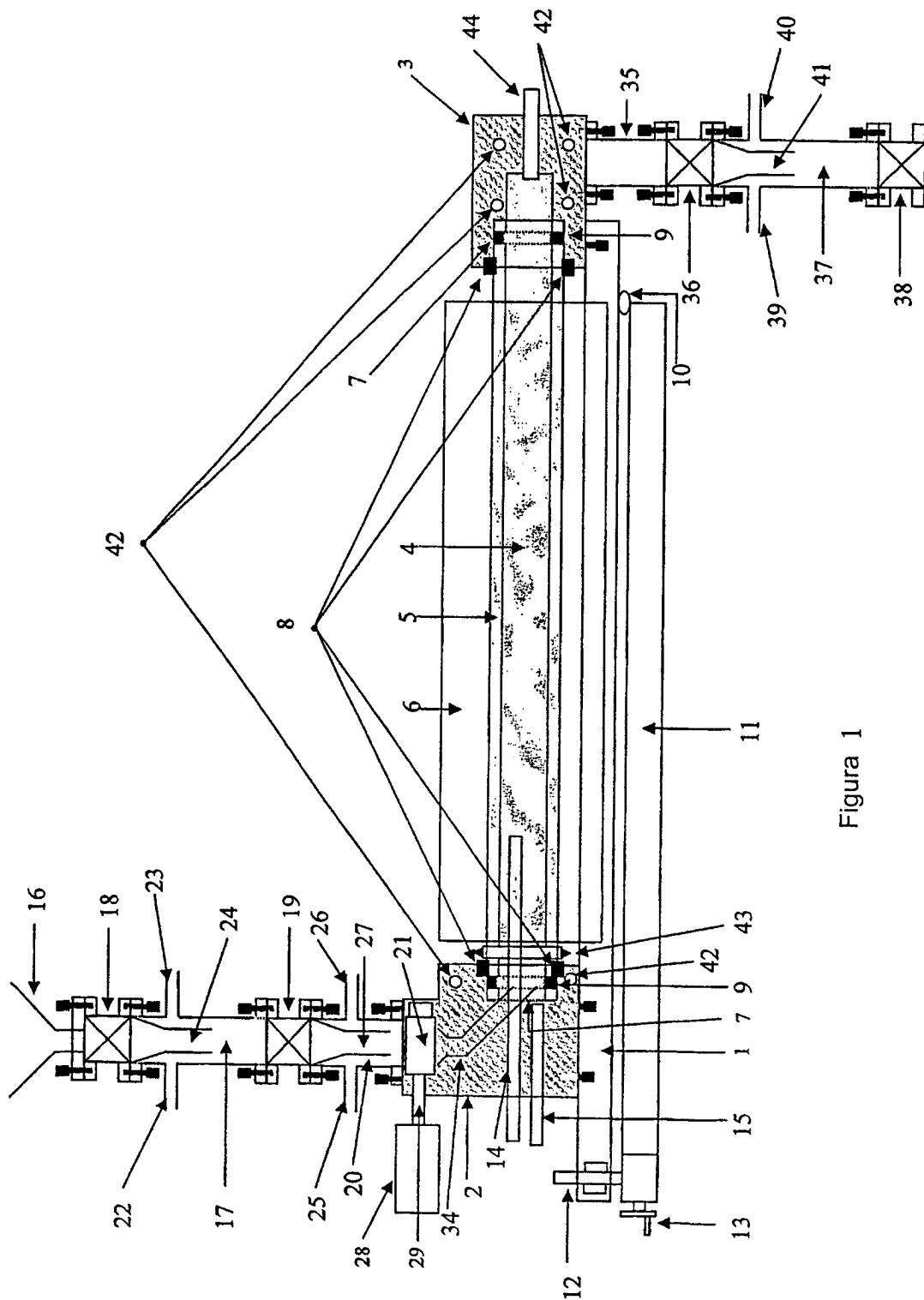


Figura 1

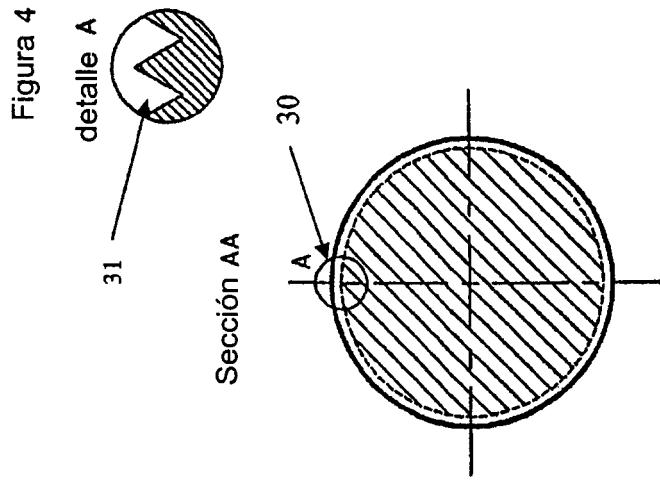


Figura 3

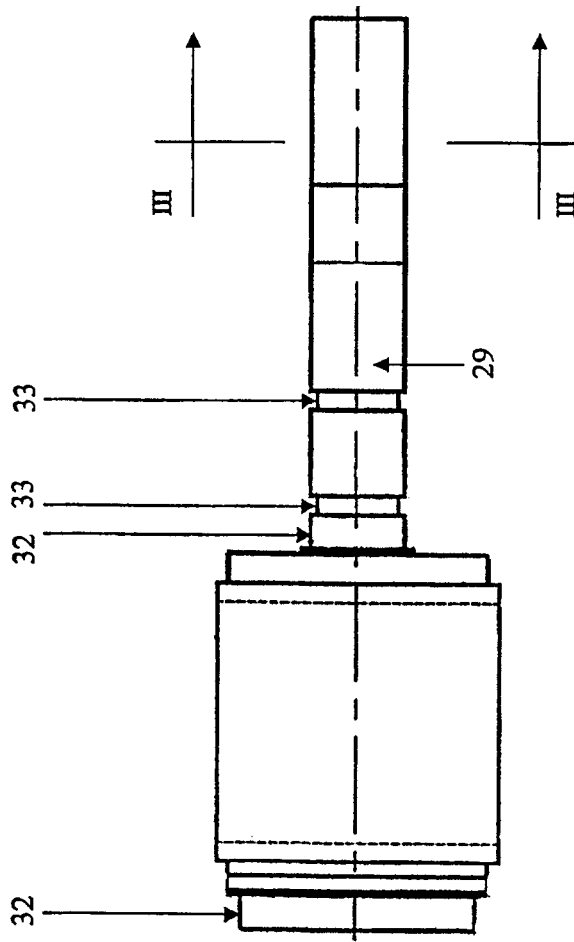


Figura 2