

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

P-3112

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Ref.: Expediente No. 11.138.605
Solicitud de Patente a nombre de
SEERSTONE LLC

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-138605-00004-0000

Fecha: 2012-01-27 15:18:34 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 57

Yo, DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **SEERSTONE LLC** solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. 18539 notificado por fijación en lista el día 01 de Diciembre de 2011, atentamente me permito presentar:

1. Solicitud de patente empleando en su totalidad el Sistema Internacional de Unidades, según lo querido por su despacho.
2. En relación a los demás documentos requeridos me permito recordar que estos fueron presentados mediante mi memorial de 06 de Diciembre de 2011. Adjunto copia del mismo para su pronta referencia

Espero con esto haber dado cabal cumplimiento a lo solicitado por ese despacho y de conformidad con lo indicado en los artículos 3º, inciso 3, 35 inciso 2 y 59 inciso 2 del CCA, al analizar este memorial, atentamente ruego se traten todas las cuestiones planteadas con motivo del mismo.

Señor Superintendente,

DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá.
T.P. 20824 CSJ

**MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE CARBONO SÓLIDO MEDIANTE LA
REDUCCIÓN DE ÓXIDOS DE CARBONO**

REFERENCIA CRUZADA CON LA SOLICITUD RELACIONADA

5

La presente solicitud reclama prioridad de la solicitud provisional de patente Estadounidense No. 61170199 presentada el 17 de Abril de 2009, y titulada Método para la Producción de Carbono Sólido Mediante la Reducción de Óxidos de Carbono, cuya divulgación se incorpora mediante esta referencia.

ANTECEDENTES

15

Esta divulgación se relaciona generalmente con un proceso de conversión catalítica para la reducción de óxidos de carbono a un producto de carbono sólido valioso; y en particular, al uso de óxidos de carbono (ej., monóxido de carbono y dióxido de carbono) como la fuente de carbono primaria para la producción de productos de carbono sólido (tales como fullerenos de Buckminster), usando un agente reductor (tal como hidrógeno o un hidrocarburos) típicamente en la presencia de un catalizador. Este método puede ser usado para la fabricación comercial de productos de carbono sólido en varias morfologías para la conversión catalítica de óxidos de carbono a carbono sólido y agua.

20
25

Estos métodos producen productos de carbono a partir de óxidos de carbono. Los métodos producen productos de carbono tales como los fullerenos de Buckminster usando óxidos de carbono como la fuente de carbono primaria. Los métodos, por lo tanto, involucran conversión catalítica de óxidos de carbono (principalmente monóxido de carbono y dióxido de carbono) a carbono sólido y agua. Los métodos pueden usar la atmósfera, gases de combustión, gases

30

malolientes procesados, gas de pozos, y otras fuentes naturales e industriales de óxidos de carbono. Los óxidos de carbono pueden separarse de estas fuentes y concentrarse, según sea necesario.

5 El carbono sólido tienen numerosas aplicaciones comerciales. Estas aplicaciones incluyen usos a largo plazo, tales como usos de negro de carbono y fibras de carbono como un material de relleno en llantas, tintas, etc., muchos usos para varias formas de grafito (tales como
10 el uso de grafito pirolítico como escudo térmico) y aplicaciones innovadoras y emergentes para los fullerenos de Buckminster (incluyendo buckybolitas y buckytubos). Métodos previos para la manufactura de varias formas de carbono sólido, involucran típicamente la pirólisis de
15 hidrocarburos (frecuentemente gas natural) en la presencia de un catalizador apropiado. El uso de hidrocarburos como la fuente de carbono, se debe a la disponibilidad abundante histórica y el bajo costo de los hidrocarburos. El uso de óxidos de carbono como la fuente de carbono en reacciones
20 de reducción para la producción de carbono sólido ha sido grandemente inexplorado.

El presente proceso usa dos materias primas abundantes, óxidos de carbono (ej., dióxido de carbono (CO_2) y monóxido de carbono (CO)) y un agente reductor. El
25 agente reductor es preferentemente un gas de hidrocarburos (ej., gas natural, metano, etc.), gas de hidrógeno (H_2) o una mezcla del mismo. Un gas de hidrocarburos sirve la función dual tanto de una fuente de carbono adicional y como el agente reductor para los óxidos de carbono. El gas
30 de síntesis comprende principalmente monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2) para que el gas tenga tanto el óxido de carbono y el gas reductor en mezcla. El gas sintético puede ser benéficamente usado como todo o una porción de la mezcla de gas de reacción.

Los óxidos de carbono, particularmente el dióxido de carbono, son gases abundantes que pueden ser extraídos de las emisiones de fuente de punto tales como los gases de escape de la combustión del hidrocarburos, y de algún gas maloliente procesado. El dióxido de carbono también puede ser extraído del aire. Debido a que las emisiones de fuente de punto tienen concentraciones mucho más altas de dióxido de carbono que el aire, frecuentemente son fuentes económicas de las cuales se puede cosechar el dióxido de carbono. Sin embargo, la disponibilidad inmediata del aire puede proporcionar compensaciones de costos al eliminar los costos de transportación a través de manufactura local de los productos sólidos de carbono a partir del dióxido de carbono en el aire.

El dióxido de carbono está de manera incrementante disponible y barata como un subproducto de los procesos de generación de energía y químicos en donde el objetivo es el de eliminar la emisión del dióxido de carbono hacia la atmósfera mediante la captura del dióxido de carbono y el subsecuente secuestro (frecuentemente mediante inyección en una formación geológica). La captura y secuestro del dióxido de carbono es la base para las centrales eléctricas impulsadas por carbón "verde", por ejemplo. En la práctica actual, la captura y secuestro del dióxido de carbono conlleva costos significativos. El proceso aquí divulgado considera el dióxido de carbono como un co-producto económicamente valorable en lugar de un producto de desperdicio no deseable con los costos de eliminación asociados.

Los métodos divulgados pueden ser incorporados en la producción de energía y procesos industriales para el secuestro de óxidos de carbono, y convertirlos a productos de carbono sólido valiosos. Por ejemplo, los óxidos de carbono en la combustión de gases malolientes procesados

puede ser separado y concentrado para volverse una materia prima para este proceso. En algunos casos, estos métodos pueden ser directamente incorporados en el flujo de proceso sin separación y concentración, por ejemplo, como un paso intermedio en una central eléctrica de turbina de gas multi-etapa. La incorporación directa en el flujo de proceso es particularmente apropiada para los procesos de oxidación.

El presente procesos de conversión catalítica puede ser incorporado con procesos de combustión de combustible fósil. Muchos métodos para la integración del proceso de conversión catalítica con varios procesos de combustión y ciclos de producción de energía, sucederán fácilmente para el experto practicante. Estos métodos incluyen la adición de un convertidor catalítico entre etapas en un ciclo de producción de energía, por lo que los gases de combustión sean pasados a través de un convertidor catalítico y al menos una porción de los óxidos de carbono constituyentes en los gases de combustión sean convertidos a carbono sólido, o se separen los óxidos de carbono de todos, o una porción de, los gases efluentes del proceso de combustión y enlutar los gases separados a través de los convertidores catalíticos.

Combinar el proceso de conversión catalítica con un proceso de separación, puede ser benéfico ya que daría una separación de carbono y una unidad de secuestro que puede ser más económica que los métodos existentes de separación y secuestro. Las eficiencias de operación pueden surgir del hecho de que los convertidores catalíticos pueden usar óxidos de carbono de baja presión, por lo que el equipo y los costos asociados con la compresión, licuefacción y transporte son reducidos, y del uso del calor producido en los convertidores catalíticos para proporcionar al menos algo del calor de proceso para el

proceso de separación. Métodos específicos para la combinación de convertidores catalíticos con varios procesos de separación se darán fácilmente para el practicante experto. Por ejemplo, un proceso de separación, tal como la absorción de aminas, puede recibir al menos parte del calor requerido para la desorción del convertidor catalítico, y arrojar gases de óxido de carbono de baja presión hacia el convertidor catalítico.

Existe un número limitado de maneras en las que pueden reaccionar el carbono, oxígeno e hidrógeno. Existe un espectro de reacciones que involucran estos tres elementos en donde se han nombrado varios equilibrios. La pirólisis de hidrocarburos es el rango de equilibrio entre el hidrógeno y el carbono que favorece la producción de carbono sólido, típicamente con muy poco o nada de oxígeno presente. La reacción de Boudouard, también llamada la reacción de desproporción de monóxido de carbono, es el rango de equilibrio entre el carbono y el oxígeno que favorece la producción de carbono sólido, típicamente con muy poco o nada de hidrógeno presente. La reacción de Bosch es la región de equilibrio en donde todo el carbono, oxígeno e hidrógeno están presentes y favorece la producción de carbono sólido. Otros equilibrios favorecen la producción de óxidos de carbono o hidrocarburos (ej., los procesos de Sabatier y de Fischer-Tropsch) sin ningún producto de carbono sólido.

La relación entre las reacciones de pirólisis de hidrocarburos, Boudouard y Bosch pueden entenderse en términos de un diagrama de equilibrio de C-H-O, como se muestra en la Figura 21. El Diagrama de Equilibrio de C-H-O de la Figura 21, muestra varias rutas conocidas a la formación de nanotubos de carbono ("CNT" por sus siglas en inglés). Las reacciones de pirólisis de hidrocarburos están en la línea de equilibrio que conecta H_2 y C: el lado

izquierdo del triángulo. Los nombres en esta línea son de unos cuantos de los investigadores que han publicado resultados validando la formación CNT en varios puntos en esta línea. Muchas patentes se han emitido para el uso de la reacción de pirólisis de hidrocarburos en la producción de CNTs. Las reacciones de desproporción de monóxido de carbono o de Boudouard están en la línea de equilibrio que conecta O_2 y C : el lado derecho del triángulo. Las líneas de equilibrio para varias temperaturas que atraviesan el diagrama, muestran las regiones aproximadas en las que se formará el carbono sólido. Para cada temperatura, se formará carbono sólido en las regiones por arriba de la línea de equilibrio asociada, pero no se formarán en las regiones por debajo de la línea de equilibrio.

Los presentes métodos, basados generalmente en la reacción de Bosch, están en la región interior del triángulo en donde el equilibrio es establecido entre el carbono sólido y el carbono, hidrógeno y oxígeno en varias combinaciones. Lo que aquí se divulga es que la región central tiene diversos puntos que de hecho son altamente favorables para la formación de CNTs y muchas otras formas de producto de carbono sólido y que, a través de la selección cuidadosa de catalizadores, gases de reacción y condiciones de reacción, el tipo de carbono sólido producido puede ser selectivamente controlado. Por lo tanto, estos métodos abren nuevas rutas a la producción de productos de carbono sólidos valiosos tales como CNTs.

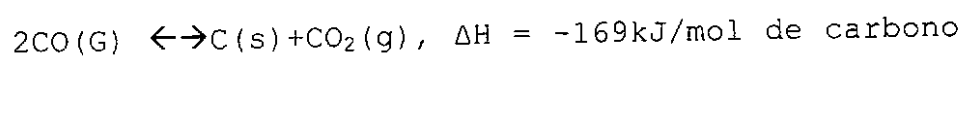
El diagrama de Ellingham define la entalpía de formación de equilibrio de carbono sólido, a partir de gases carbonáceos como una función de temperatura. Este diagrama es bien conocido en la materia y es una referencia útil para el entendimiento de este rango de equilibrio.

Los métodos de la presente invención emplean la reacción de Bosch para producir productos de carbono sólido

valiosos. La reacción de Bosch ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_{\text{sólido}} + 2\text{H}_2\text{O}$),
 reduce el dióxido de carbono con hidrógeno para la
 producción de carbono sólido y agua. Las temperaturas para
 la reacción de Bosch reportadas en el rango de literaturas
 5 de 450C a mas de 2000C. las tasas de reacción son
 típicamente reforzadas y las temperaturas de reacción
 reducidas por el uso de un catalizador tal como el hierro.

Previamente, la reacción de Bosch se usó con el
 objeto de recuperar oxígeno de los procesos respiratorios
 10 en los entornos aislados adjuntos tales como submarinos,
 naves espaciales y bases lunares o de Marte (por ejemplo,
 la patente Estadounidense 4452676, Sistema de conversión de
 dióxido de carbono para la recuperación de oxígeno,
 Birbarta et al., y la Patente Estadounidense 1735925,
 15 Proceso para la producción de productos de reducción de
 dióxido de carbono, Jaeger). Típicamente, la forma del
 carbono sólido es especificada como grafito despositado en
 una cama de catalizador sólido o placa de recolección, y se
 nota como una molestia que afecta al catalizador y debe ser
 20 eliminada. Existe muy poca divulgación previa de las varias
 formas de carbono sólido que puede ser producido a través
 de modificaciones a este proceso, o como carbono sólido
 como el producto principal deseado de estas reacciones.

La reacción de Boudouard también es llamada la
 25 reacción de desproporción de monóxido de carbono, y procede
 como:



El presente método difiere de la reacción de
 30 Boudouard en al menos tres formas: i) el monóxido de
 carbono no es necesario para el método, aunque puede ser
 usado como una fuente de carbono; ii) un agente reductor
 separado se usa para reducir el monóxido de carbono a
 carbono sólido y agua; y iii) el dióxido de carbono no es

un producto de la reacción.

Un conjunto reciente de patentes divulga el uso del monóxido de carbono como la fuente de carbono para la formación de nanotubos de carbono. La producción de carbono sólido a partir del monóxido de carbono es mediante la desproporción de monóxido de carbono o la reacción de Boudouard. Smalley (Patente Estadounidense No. 6761870), divulga el uso de la reacción de desproporción del monóxido de carbono en la presencia de un catalizador en la nucleación de fase de Gas y crecimiento de nanotubos de carbono de un solo muro a partir de CO de alta presión para la producción de nanotubos de carbono de un solo muro.

"Un Material de Carbono Híbrido Novedoso"
Nasibulin et al., (Nature Nanotechnology 2, 156-161, 2006) divulga la formación de lo que ellos denominan nanobrote, en dos diferentes métodos continuos de una parada, durante los cuales se formaron fullerenos en partículas de catalizador de hierro junto con SWNTs (nanotubos de un solo muro) durante la desproporción de monóxido de carbono. Este uso de desproporción de monóxido de carbono es típico de la literatura. Nasibulin divulga, además, en "Un papel esencial del CO₂ y el H₂O durante la síntesis de CNT de un solo muro a partir de monóxido de carbono" (Chemicals Physics Letter 417 (2005) 179-184) las influencias importantes del dióxido de carbono y agua en el cultivo de nanotubos de carbono, pero nota específicamente que a concentraciones por arriba de 15,000 ppm, la presencia de CO₂ inhibe la formación de nanotubos de carbono.

Tennent, en la patente Norteamericana 4,663,230. Fibrillas de carbono, método para la producción de las mismas y composiciones que contienen lo mismo, divulga y especifica el uso de los óxidos de carbono en la producción de fibrillas de carbono, aunque esta reacción es especificada como una reacción entre el compuesto que

contiene carbono y el carbono en el catalizador especialmente preparado de su invención, en donde el catalizador era esencialmente una partícula de carbono cubierta con un metal apropiado. Tennent reclama
5 específicamente "en donde el compuesto capaz de reaccionar con carbono es CO_2 , H_2 o H_2O ".

Resasco et al., (Patente Estadounidense No. 6,333,016 en Método para la Producción de Nanotubos, divulga la desproporción de monóxido de carbono en la
10 presencia de varios catalizadores Co:Mo. No reclaman nada con respecto al uso y preesencia de un agente reductor en la mezcla de gas de reacción.

En contraste, el presente método no está limitada a monóxido de carbono como el gas de fuente de carbono. El
15 presente método usa un agente reductor diferente a un óxido de carbono. También, el presente método se basa en la mezcla del óxido de carbono con un agente reductor en la presencia de un catalizador para la producción del producto de carbono valioso.

20 La pirólisis de hidrocarburos es conocida y es usada comercialmente en la producción de negro de carbono y varios nanotubos de carbono y productos de fullerenos de Buckminster. Existen varios métodos para la creación y cosecha de varias formas de carbón sólido a través de la
25 pirólisis de hidrocarburos usando temperatura, presión y la presencia de un catalizador para regir la morfología de carbono sólido resultante. Por ejemplo, Kauffman et al., (Patente Estadounidense 2,796,331), divulga un proceso para hacer carbono fibroso de varias formas a partir de
30 hidrocarburos en la presencia de hidrógeno excedente usando sulfuro de hidrógeno como catalizador, y métodos para recolectar el carbono fibroso en superficies sólidas. Kauffman también reclama el uso de gas de coquería como la fuente de hidrocarburos.

Wiegand et al (Patente Estadounidense 2,440,424)
divulga un proceso mejorado para la manufactura de negro de
carbono que comprende la mezcla rápida y vigorosa de un gas
de hidrocarburos, gas natural, por ejemplo, en cantidades
5 reguladas con una alta velocidad, explosión de flama
altamente turbulenta que contiene oxígeno sustancialmente
en exceso del requerido para completar la combustión de los
gases explotados. El gas explotado es principalmente para
calentar la pirólisis de un "gas hecho" secundario o un gas
10 de hidrocarburos que es introducido en la cámara calentada
en cantidades mucho más allá del exceso del oxígeno
disponible, por lo que sucede una reacción de pirólisis en
lugar de combustión.

Brownlee et al. (Patente Estadounidense
15 1,478,730) divulga un método para la producción de un negro
de carbono especial a partir de materias primas de
hidrocarburos que resulta en rendimientos mejorados,
formando las partículas de carbono mediante pirólisis de
los hidrocarburos en la corriente de gas (no por
20 combustión) y enfriando rápidamente los gases para separar
el negro de carbono especial antes de que entre en contacto
con el negro de carbono regular que se forma en el
refractario del horno y otras superficies en la zona de
combustión. Brownlee reclama ser el inventor de este negro
25 de carbono especial.

Bourdeau et al., (Patente Estadounidense No.
3,378,345) divulga un método para el cultivo de bigotes de
grafito pirolítico como cristales alargados que crecen de
forma perpendicular a un sustrato, usando gases de
30 hidrocarburos con cantidades no-estequiométricas proporción
50:1 de gas de hidrocarburos a agua o dióxido de carbono)
de, ya sea agua o dióxido de carbono, o una mezcla de los
mismos. La reacción se da en presiones bajas (0.1 a 20 mm
de mercurio) e inicia a temperaturas de 700 a 1200 C en

rempa gradual (3 C por minuto) a al menos 1400 C.

Diefendorf (Patente Estadounidense 3,172,774) divulga métodos para el depósito de grafito pirolítico en un artículo compuesto usando una baja presión (.2 a 70 cm
5 de mercurio) a 1450 a 2000 C, usando un gas de hidrocarburos. La baja presión es importante para permitir que el carbono se forme en la superficie del artículo compuesto en preferencia a la formación de hollín en la fase gaseosa.

10 Huang et al., (Solicitud de Patente Estadounidense 20060269466) divulga la manufactura de nanofibras carbonáceas usando hidrocarburos como la fuente de carbono del material de carbono.

Li et al., (Solicitud de Patente Estadounidense
15 20080118426) divulga la manufactura de nanotubos de carbono de morfología variada usando la pirólisis de un gas de fuente de hidrocarburos. Li no especifica el tipo de gas de fuente de hidrocarburos, aunque la especificación de pirólisis a temperaturas de reacción de la descripción,
20 implica un gas de hidrocarburos.

Fujimaki et al., (Patente Estadounidense No. 4,014,980), divulga un método para la manufactura de bigotes de grafito con base en una reacción "mezclando uno
25 o más de compuestos gasificados que tienen una estructura policíclica condensada de dos a cinco anillos de benzeno con una gran cantidad de gas inerte que contiene una pequeña cantidad de CO, CO₂ o H₂O". Fujimaki no muestra el uso de la reacción de reducción, la base para los métodos reclamados, y no muestra el uso de óxidos de carbono como
30 la fuente de carbono principal para la formación de los bigotes de grafito.

La pirólisis de hidrocarburos es, por definición, la descomposición térmica de hidrocarburos. El presente método es una salida de esta materia del uso de pirólisis

de hidrocarburos en la fabricación de productos de carbono sólido en que usa los óxidos de carbono como la fuente de carbono para la formación de las varias morfologías de carbono sólido. Mientras que el presente método puede usar
5 algunos gases de hidrocarburos, dichos gases se usan como un agente reductor para los gases de óxido de carbono con el beneficio secundario de la contribución de carbono al producto de carbono sólido. La pirólisis de hidrocarburos previa no menciona o especifica la importancia de óxidos de
10 carbono en la formación selectiva del producto de carbono deseado.

La reacción de Bosch ha sido extensivamente estudiada, y se han emitido diversas patentes para aplicaciones de la reacción en entornos en donde es
15 necesario o deseable reclamar oxígeno de la respiración, por ejemplo, en un entorno submarino o de nave espacial. Dicha reclamación se logra generalmente pasando el aire cargado de dióxido de carbono a través de un concentrador de dióxido de carbono, y después transfiriendo del dióxido
20 de carbono a un sistema de reducción de dióxido de carbono. Un número de procesos de reducción de dióxido de carbono han sido usados, incluyendo medios tanto químicos como electroquímicos.

Holmes et al., en "Una Unidad de Reducción de Dióxido de Carbono que Usa la Reacción de Bosch y Cartuchos de Catalizadores Prescindibles", (Convair Division for
25 General Dynamics Corporation, preparada para Langley Research Center, Noviembre, 1970), divulga el uso de la reacción de Bosch para la recuperación de oxígeno a partir del dióxido de carbono.
30

Birbara et al., (Patente Estadounidense 4,452,676), divulga un método para la recuperación de oxígeno a partir del dióxido de carbono, usando la reacción de Sabatier para hidrogenar el dióxido de carbono a metano

y agua, y subsecuentemente pirolizir el metano y depositar el carbono sólido resultante en un sustrato de vidrio no-catalítico. El metano es pirolizado sobre una superficie de vidrio estable de alta temperatura calentada a alrededor de 1000°C a 1200°C para producir gas de hidrógeno y un carbono de alta densidad, ej., que tiene una densidad mayor a alrededor de 2 gramos por centímetro cúbico. Esto resulta en la reducción del problema de almacenamiento para el material de carbono debido a su alta densidad. El gas de hidrógeno producido también es reciclado de vuelta al dióxido de carbono entrante para su reacción.

La NASA ha patrocinado investigaciones sobre la Reacción de Bosch en varias ocasiones, con la mira para el uso de este proceso para recuperar oxígeno del CO₂ respiratorio en las naves espaciales. Este trabajo resultó en una serie de reportes, papeles publicados, y disertaciones. Este trabajo estuvo enfocado en la producción de agua para la recuperación del oxígeno.

Documentos selectos relacionados con la investigación patrocinada por la NASA sobre la reacción de Bosch, incluyen:

- A carbon dioxide reduction unit using Bosch reaction
- Methods of Water Production a survey of methods considered for the ISS including Bosch and Sabatier reactions, Oregon State University.
- Comparison of CO₂ Reduction Process - Bosch and Sabatier, SAE International, Julio 1985, Documento Número 851343.
- Bunnell, C.T., Boyda, R.B., y Lee, M.G., Optimization of the Bosch CO₂ Reduction Process, SAE Technical Paper Series No. 911451, presentada

en la 21a Conferencia Internacional Sobre Sistemas Ambientales, San Francisco, CA, Julio 15-18, 1991

- 5 • Davenport, R. J.; Schubert, F. H.; Shumar, J. W.; Steenson, T. S., Evaluation and characterization of the methane-carbon dioxide decomposition reaction, Número de Acceso: 75N27071

- 10 • Noyes, G.P., Carbon Dioxide Reduction Processes for Spacecraft ECLSS: A Comprehensive Review, SAE Technical Paper Series No. 881042, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1988.

- 15 • Arlow, M., y Traxler, G., CO2 Processing and O2 Reclamation System Selection Process for Future European Space Programmes, SAE Technical Paper Series No. 891548, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1989.

- 20 • Optimization of the Bosch CO2 Reduction Process SAE International, Julio 1991, Documento Número 911451.

- 25 • Garmirian, J.E., "Carbon Deposition in a Bosch Process Using a Cobalt and Nickel Catalyst", Disertación, MIT, Marzo, 1980.

- 30 • Garmirian, J.E., Reid, R.C., "Carbon Deposition in a Bosch Process Using Catalysts Other than Iron", Reprate Anual, No. de Otorgamiento NASA-AMES NGR22-009-723, Julio 1, 1978.

- 35 • Garmirian, J.E., Manning, M.P., Reid, R.C., "The use of nickel and cobalt catalysts in a Bosch reactor", 1980

- 40 • Heppner, D. B.; Hallick, T. M.; Clark, D. C.; Quattrone, P. D., Bosch - An alternate CO2 reduction technology, Número de Acceso NTRS: 80A15256

- 5 • Heppner, D. B.; Wynveen, R. A.; Schubert, F. H., Prototype Bosch CO₂ reduction subsystem for the RLSE experiment, Número de Acceso NTRS: 78N15693
- 10 • Heppner, D. B.; Hallick, T. M.; Schubert, F. H., Performance characterization of a Bosch CO sub 2 reduction subsystem, Número de Acceso NTRS: 80N22987
- 15 • Holmes, R. F.; King, C. D.; Keller, E. E., Bosch CO₂ reduction system development, Número de Acceso NTRS: 76N22910
- 20 • Holmes, R. F.; Keller, E. E.; King, C. D., A carbon dioxide reduction unit using Bosch reaction and expendable catalyst cartridges, General Dynamics Corporation, 1970, Número de Acceso NTRS: 71N12333
- 25 • Holmes, R. F.; Keller, E. E.; King, C. D., Bosch CO₂ reduction unit research and development. Número de Acceso NTRS: 72A39167
- 30 • Holmes, R. F.; King, C. D.; Keller, E. E., Bosch CO₂ reduction system development, Número de Acceso NTRS: 75N33726
- 35 • King, C. D.; Holmes, R. F., A mature Bosch CO₂ reduction technology, Número de Acceso NTRS: 77A19465
- 40 • Kusner, R.E., "Kinetics of the Iron Catalyzed Reverse Water-Gas Shift Reaction", PhD Thesis, Case Institute of Technology, Ohio (1962)
- Isakson, W.E., Snacier, K.M., Wentrcek, P.R.,

Wise, H., Wood, B.J. "Sulfur Poisoning of Catalysts", SRI , for US ERDA, Contrato No. E(36-2)-0060, SRI Proyecto 4387, 1977

- 5 • Manning, M.P., Garmirian, J.E., Reid, R.C., "Carbon Deposition Studies Using Nickel and Cobalt Catalysts", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1982, 21, 404-409
- 10 • Manning, M. P.; Reid, R. C., Carbon dioxide reduction by the Bosch process, Número de Acceso NTRS: 75A40882
- 15 • Manning, M.P., "An Investigation of the Bosch Process", MIT Dissertation (1976)
- 20 • Manning, M. P.; Reid, R. C.; Sophonpanich, C., Carbon deposition in the Bosch process with ruthenium and ruthenium-iron alloy catalysts, Número de Acceso NTRS: 83N28204
- 25 • Meissner, H. P.; Reid, R. C., The Bosch process, Número de Acceso NTRS: 72A39168
- 30 • Minemoto, M., Etoh, T., Ida, H., Hatano, S., Kamishima, N., y Kita, Y., Study of Air Revitalization System for Space Station, SAE Technical Paper Series No. 891576, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1989.
- 35 • Otsuji, K., Hanabusa, O., Sawada, T., Satoh, S., y Minemoto, M., "An Experimental Study of the Bosch and the Sabatier CO2 Reduction Processes", SAE Technical Paper Series No. 871517, presentado en la 17a Conferencia Intersociedad sobre Sistmes Ambientales, Seattle, WA, Julio 1987.
- 40 • Ruston, W.R., Warzee, M., Hennaut, J. Waty, J., "The Solid Reaction Products of the Catalytic Decomposition of Carbon Monoxide on Iron at 550C",

Carbon, 7, 47 (1969)

- 5 • Ruston, W.R., Warzee, M., Hennaut, J., Waty, J.,
 "Basic Studies on the Growth of Carbon Deposition
 from Carbon Monoxide on a Metal Catalyst", D.P.
 Reporte 394, Atomic Energy Establishment, Winfrith
 (1966).

- 10 • Sacco, A., "An Investigation of the Reactions of
 Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, Methane, Hydrogen,
 and Water Over Iron, Iron Carbides, and Iron
 Oxide", PhD Thesis, MIT (1977)

- 15 • Sacco, A., "An Investigation of the Reactions of
 Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, Methane, Hydrogen,
 and Water over Iron, Iron Carbides, and Iron
 Oxide", PhD Thesis, MIT (1977)

- 20 • Sophonpanich, C., Manning, M.P., y Reid, R.C.,
 "Utilization of Ruthenium and Ruthenium-Iron Alloys
 as Bosch Process Catalysts, SAE Technical Paper
 Series No. 820875, Society of Automotive Engineers,
 Warrendale, PA, 1982.

- 25 • Schubert, F. H.; Clark, D. C.; Quattrone, P. D.,
 Integrated testing of an electrochemical
 depolarized CO2 concentrator /EDC/ and a Bosch CO2
 reduction subsystem /BRS/, Número de Acceso NTRS:
 77A19483

- 30 • Schubert, F. H.; Wynveen, R. A.; Hallick, T. M.,
 Integration of the electrochemical depolarized CO2
 concentrator with the Bosch CO2 reduction
 subsystem, Número de Acceso NTRS: 76N22907

- 35 • Wagner, Robert C.; Carrasquillo, Robyn; Edwards,
 James; Holmes, Roy, Maturity of the Bosch CO2
 reduction technology for Space Station application,
 Número de Acceso NTRS: 89A27804, SAE Technical
 Paper Series No. 88099.
- 40

• Global Warming & Greenhouse Gases: Integrated-Technologies Remediation of Greenhouse Gas Effects

- 5 • Walker, P.L., Rakszawski, J.F., e Imperial, G.R.,
 Carbon Formation from Carbon Monoxide-Hydrogen
 Mixtures over Iron Catalysts. Properties of Carbon
 Formed", J. Phys. Chem., 73, 133, (1959)

10 En estos procesos previos, el objetivo es la
 recuperación de oxígeno, mientras que el carbono sólido es
 considerado simplemente como un producto molesto y problema
 de desecho. Mientras que los métodos aquí presentados usan
 la reacción de Bosch, difieren de métodos de arte previo en
15 que los presentes métodos se preocupan por el tipo y
 calidad de carbono sólido que puede producirse, y los
 métodos para el control de la morfología de carbono sólido
 a través del uso de catalizadores, mezclas de gas y
 variables de procesos (ej., temperatura, presión, y tiempos
20 de retención) para asegurar que se produzcan productos de
 carbono sólidos valiables económicamente. Los presentes
 métodos identifican y validan el rango de productos de
 carbono sólidos, incluyendo nanotubos de carbono, que
 pueden ser producidos a través del control de la reacción
 de Bosch.

25

SUMARIO

30 La presente divulgación proporciona un método y
 aparato para la producción a escala industrial eficiente de
 productos de carbono sólido de varias morfologías usando
 óxidos de carbono como la fuente de carbono principal
 mediante un proceso de reducción, en donde los óxidos de
 carbono se reducen al producto de carbono sólido deseado
 usando un agente reductor en la presencia de un

catalizador. El tipo, pureza y homogeneidad del producto de carbono sólido se controla mediante las condiciones de reacción (tiempo, temperatura, presión, presión parcial de reactivos) y el catalizador (incluyendo el tamaño, método
5 de formación y forma del catalizador).

El presente método usa la reacción de Bosch para producir productos de carbono sólido, incluyendo nanotubos de carbono, mediante la reducción de dióxido de carbono con cualquiera de una variedad de gases reductores tales como
10 hidrógeno o metano en la presencia de un catalizador y bajo condiciones de reacción optimizadas para el tipo deseado particular de carbono sólido. Este proceso de conversión catalítica puede ser incorporado con una variedad de tecnologías de separación, y con una variedad de procesos
15 de generación de dióxido de carbono.

Una de las morfologías de producto de carbono sólido de nota particular son nanotubos de carbono de un solo muro. Aparentemente, el uso de un catalizador que tiene una dimensión de aproximadamente 1.2 a 1.6 veces el
20 diámetro del diámetro del nanotubo de carbono deseado resulta en la producción de nanotubos de carbono de un solo muro. El catalizador puede estar en la forma de nanopartículas de catalizador de la dimensión deseada o en la forma de dominios dentro de un catalizador sólido tal
25 como formulación de acero inoxidable, en donde el tamaño de grano del acero tiene la dimensión característica para el diámetro deseado de CNT. Las nanopartículas catalizadoras pueden formarse en o cerca de la zona de reacción mediante la inyección de una solución de aerosol en donde la
30 concentración de precursores de catalizador en cada gota de aerosol es tal como se requiere para arrojar el tamaño de nanopartículas deseado cuando la solución (en su caso) se evapora y los precursores del catalizador se descomponen para formar la nanopartícula de catalizador resultante.

Típicamente, la temperatura debe reducirse a medida que el tamaño de las partículas del catalizador se reducen. Al seleccionar el catalizador y las condiciones de reacción, el proceso puede sintonizarse para entregar morfologías específicas de carbono.

Los nanotubos de carbono son valiosos debido a sus propiedades de material único, incluyendo la tensión, capacidad de transportación de corriente, y conductividad eléctrica y térmica. El uso de corriente de masa de nanotubos de carbono incluye el uso como un aditivo para resinas en la manufactura de compuestos. La investigación y desarrollo en las aplicaciones de nanotubos de carbono está muy activa con una amplia variedad de aplicaciones en uso o en consideración. Un obstáculo para esparcir el uso de los nanotubos de carbono ha sido el costo de la fabricación. Los presentes métodos pueden ayudar a reducir ese costo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Otras características y ventajas de la presente invención serán aparentes en referencia a la siguiente Descripción Detallada tomada en conjunto con los dibujos que se acompañan, en los que:

La Figura 1 ilustra una vista esquemática de una configuración experimental ejemplar para los ejemplos divulgados en esta solicitud;

La Figura 2 ilustra una vista lateral de un cultivo de "foresta" de nanotubo de carbono ("CNT" por sus siglas en inglés) de morfología de "almohada" en un sustrato producido como resultado del Ejemplo 1 experimental realizado de acuerdo con una modalidad del presente método;

La Figura 3 ilustra una vista superior de una foresta a una ampliación de 700x que muestra una morfología

de almohada de CNTs producidos como resultado del Ejemplo 1 experimental;

La Figura 4 ilustra CNTs que comprenden almohadas en la foresta ilustrada en la Figura 3 a una ampliación de
5 18,000x;

La Figura 5 ilustra una gráfica de análisis elemental de CNTs de almohada de cultivo de foresta típicos;

La Figura 6 ilustra una muestra de CNTs producidos como resultado del Ejemplo 2 experimental a una
10 ampliación de 10,000x;

La Figura 7 ilustra la muestra ilustrada en la Figura 6 bajo una ampliación de 100,000x;

La Figura 8 ilustra una fotografía de una oblea de acero inoxidable de 316L con cultivo de foresta
15

La Figura 9 ilustra una imagen de una región del cultivo de foresta del Ejemplo 3 a una ampliación de 2,500x;

La Figura 10 ilustra una imagen del cultivo de foresta de CNT del Ejemplo 3 a una ampliación de 10,000x;
20

La Figura 11 ilustra una fotografía de una muestra de lana de acero del Ejemplo 4 experimental;

La Figura 12 ilustra una imagen de una partícula del polvo del Ejemplo 4 a una ampliación de 800x;

La Figura 13 ilustra una imagen de una partícula del polvo del Ejemplo 4 a una ampliación de 120,000x;
25

La Figura 14 ilustra una fotografía de la muestra de cable de acero inoxidable del Ejemplo 5 experimental con un cultivo superficial de plaquetas de grafito;

La Figura 15 ilustra una imagen de una plaqueta de grafito del Ejemplo 5 a una ampliación de 7,000x;
30

La Figura 16 ilustra una imagen de una plaqueta de grafito del Ejemplo 5 a una ampliación de 50,000x;

La Figura 17 ilustra una fotografía de la muestra

de oblea de acero inoxidable del Ejemplo 6 experimental con un cultivo fibroso de "almohadas" de nanotubos de carbono;

La Figura 18 ilustra una imagen del cultivo fibroso del Ejemplo 6 a una ampliación de 778x que muestra la morfología de "almohada" como la subestructura;

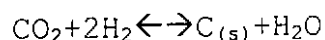
La Figura 19 ilustra una imagen de una "almohada" del Ejemplo 6 a una ampliación de 11,000x;

La Figura 20 ilustra una imagen de una "almohada" del Ejemplo 6 a una ampliación de 70,000x; y

La Figura 21 ilustra un Diagrama de Equilibrio de C-H-O.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La reacción de Bosch usa hidrógeno para reducir los óxidos de carbono a carbono sólido y agua. Esta reacción se da a temperaturas en exceso de aproximadamente 650C en la presencia de un catalizador. La reacción es la mitad exotérmica (producción de calor) y procede con la estequiometría:



con la liberación de aproximadamente 2.3×10^3 julios/gramo de carbono sólido ($\text{C}_{(s)}$). La reacción es reversible con el carbono sólido siendo oxidizado por el dióxido de carbono y el agua (en una reacción de intercambio de oxígeno), así es que aunque las temperaturas de reacción por arriba de alrededor de 450°C son necesarias para producir carbono sólido, si la temperatura es muy alta, la reacción inversa incrementa y la tasa de reacción total es más baja (el equilibrio de la reacción se intercambia hacia la izquierda).

En términos generales, el presente método involucra la creación de carbono sólido, y en nanotubos de carbono en particular de diferentes formas o morfologías,

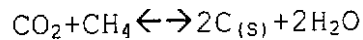
mediante la formación de óxidos de carbono por la combustión de una mezcla de combustible de un hidrocarbón principal y oxígeno, o tomando los óxidos de carbono existentes de alguna otra fuente, e inyectando los óxidos de carbono y un agente reductor en una zona de reacción que ha sido precalentada a la temperatura de reacción deseada. La reacción sucede típicamente en presencia de un catalizador ya que la composición del catalizador y su tamaño es relevante en el control de la morfología del carbono sólido resultante. Las condiciones de reacción (temperatura, presión y tiempo de residencia de los gases de reacción en la zona de reacción) son controlados con base en las características del producto de carbono sólido deseado. La mezcla de gas de reacción es típicamente ciclada a través del reactor y pasada a través de un condensador con cada ciclo, para eliminar el exceso de agua y para controlar la presión parcial del vapor de agua en la mezcla de gas de reacción.

El carbono sólido puede producirse en muchas morfologías diferentes a través del proceso de reducción de óxido de carbono del presente método. Algunas de las morfologías del carbono sólido que pueden producirse incluyen:

- Grafito, incluyendo grafito pirolítico;
- Grafeno;
- Negro de carbono;
- Carbono fibroso;
- Fullerenos de Buckminster incluyendo buckybolitas, nanotubos de carbono de un solo muro, y nanotubos de carbono multimuros.

El hidrógeno es sólo uno de los agentes reductores apropiados para la reacción de reducción del presente método. Los gases de hidrocarbón pueden ser usados en la reacción de reducción en donde proporcionan

tanto el hidrógeno como una porción del carbono. Una mezcla de gas reductor de uno o más de los gases de hidrocarburos comúnmente disponibles tal y como se encuentran en el gas natural, pueden ser una opción económica en algunas aplicaciones. En una modalidad, el gas reductor comprende metano con la estequiometría:



con la liberación de una cantidad indeterminada de calor en la reacción exotérmica.

La cinética de reacción favorable a la formación de las especies deseadas de carbono sólido puede establecerse mediante el uso de un catalizador apropiado. Por ejemplo, la reacción puede ser acelerada y hacer que opere a una temperatura más baja en la presencia de un elemento del grupo VIII (tal como hierro) o compuesto que contiene un elemento del grupo VIII (tal como carburo ferroso). Los catalizadores formados de mezclas de estos elementos pueden ser diseñados para arrojar la morfología de carbono sólido deseada. Con el uso de un catalizador, la reacción típicamente procede a completarse en bajo 5 segundos, y el tiempo de reacción puede ser tan corto como unas pocas décimas de un segundo bajo las condiciones de proceso y catalizador correctos.

Típicamente, el carbono sólido formado por la reacción de Bosh está en la forma de grafito. De conformidad con el presente método, la morfología del producto de carbono sólido puede ser controlado mediante las condiciones de reacción, y mediante la variación de los catalizadores y cómo los catalizadores son puestos en contacto con el hidrógeno y los óxidos de carbono. En una modalidad, el catalizador es producido en la zona de reacción mediante reacciones químicas de un compuesto precursor de catalizador tal como ferroceno o cualquier otro metalloceno, o cualquier otro precursor que contenga

metal tal como pentacarbonilo ferroso y la coagulación de los productos de reacción para formar el catalizador como nanopartículas arrastradas en los gases de reacción o depositadas en superficies dentro de la zona de reacción.

5 Usando un precursor de catalizador para formar el catalizador en la zona de reacción, tiende a resultar en una variedad de tamaños de partículas de catalizador, lo que en cambio, resulta en una distribución correspondiente en tamaños de carbono sólido (tal como el tamaño de poro de
10 los nanotubos de carbono). Cuando un precursor de catalizador es introducido en la zona de reacción, alguna porción del catalizador se puede formar en la superficie de los productos de carbono sólido en la zona de reacción. El catalizador tiende entonces a cultivar partículas de
15 carbono sólido adicionales desde la superficie. Esto lleva a morfologías ramificadas tales como nanotubos de carbono ramificados.

En algunos casos, el catalizador en la superficie del producto de carbono forma una buckyesfera que es
20 parcialmente fusionada con la estructura de tubo, formando un nanobrote. La introducción de precursores de catalizador adicionales en etapas posteriores en el reactor de reducción con la intención de formar la morfología ramificada o en brotes deseada es una variación del
25 presente método que se dará fácilmente para un practicante experto.

Los catalizadores pueden formarse a partir de una amplia variedad de precursores de catalizador. Dichos precursores de catalizador se descomponen para formar los
30 catalizadores deseados. La descomposición puede darse como un método para crear los catalizadores, que son subsecuentemente introducidos en la zona de reacción. Los precursores de catalizador pueden seleccionarse de tal forma que su temperatura de descomposición está por debajo

de la temperatura de la zona de reacción, se descomponen y forman las partículas del catalizador. El control de la partícula del catalizador o tamaño de grano del catalizador es un elemento en el control de la morfología y diámetro de los nanotubos de carbono que se cultivan en el catalizador.

Los precursores del catalizador son compuestos que contienen los metales notados como catalizadores efectivos. Por ejemplo, algunos de los metales notados como catalizadores efectivos, se dan como metalícenos (ej., ferroceno), como carbonilos (ej., carbonilo de cobalto), como óxidos (ej., óxidos ferrosos también conocidos como herrumbre), etc., que se descomponen a temperaturas por debajo de las temperaturas de reacción. Un amplio rango de compuestos apropiados se darán para el practicante experto en la selección de precursores de catalizador y en la creación de mezclas de precursores de catalizador que resultan en el catalizador deseado a la descomposición.

Se ha notado que pequeñas cantidades de sustancias tales como azufre añadido a la zona de reacción, tienen a ser promotores de catalizador que aceleran el cultivo de productos de carbono en los catalizadores. Dichos promotores pueden ser introducidos en el reactor en una amplia variedad de compuestos. Dichos compuestos deberían ser seleccionados de tal forma que la temperatura de descomposición del compuesto esté por debajo de la temperatura de reacción. Por ejemplo, si se selecciona azufre como un promotor para un catalizador base hierro, el azufre puede ser introducido en la zona de reacción como un gas tiofeno, o gotas de tiofeno en un gas transportador.

La literatura sobre fullerenos de Buckminster y cultivo de nanotubos de carbono, contiene muchos métodos específicos para la formación de catalizadores apropiados. Por ejemplo, las instrucciones para el uso de precursores de catalizador, promotores de catalizador, métodos de aire

caliente, etc., son conocidos en la materia. Adaptaciones específicas de estos métodos estándares sucederán fácilmente para el practicante experto.

La nucleación del catalizador puede ser promovida mediante el uso de luz láser pulsada, en donde el pulso pasa a través de los precursores descompuestos, o en descomposición, y el catalizador resultante se evapora en los gases. Este uso de luz láser refuerza la uniformidad de tamaño de las nanopartículas de catalizador resultantes.

Parece ser que la temperatura de reacción óptima es dependiente de la composición del catalizador y del tamaño de las partículas del catalizador. Los catalizadores con pequeño tamaño de partículas tienen a tener temperaturas de reacción óptimas a temperaturas significativamente más bajas que el mismo material de catalizador con un tamaño de partículas mayor. Un experto puede necesitar llevar a cabo experimentos específicos con cada catalizador y cada tamaño de catalizador para determinar el óptimo. Por ejemplo, la reacción se da a temperaturas en el rango de aproximadamente 400C a 800C para los catalizadores base hierro, dependiendo del tamaño de partícula y composición y el producto de carbono sólido deseado. Esto es, en general, el carbono sólido de grafito y amorfo se forma a temperaturas más bajas, y los nanotubos de carbono se forman a temperaturas más elevadas).

En general, la reacción procede a un amplio rango de presiones desde casi vacío, a presiones significativas. Típicamente, los incrementos en la presión, incrementan las tasas de reacción. En este punto, sin embargo, se desconoce si existe un límite superior para el beneficio de la presión incrementada en la reacción.

En otra modalidad, la morfología del producto de carbono es principalmente nanotubos de carbono de diámetro relativamente consistente. El diámetro de tubo se controla

mediante el control del tamaño de partículas del catalizador por una dispersión física y la dispersión de un aerosol de partículas de precursor de catalizador pre-preparadas tales como nanopartículas de Fe_3O_4 en la zona de
5 reacción. Esta dispersión de las partículas de catalizador puede suceder en uno de los gases de reacción o en un gas transportador antes de la inyección en la zona de reacción.

Los nanotubos de carbono crecen a partir de un sitio de nucleación que es la partícula catalizadora. Esta
10 partícula catalizadora puede ser un dominio en una pieza de acero o lana de acero, por ejemplo, o una nanopartícula discreta de hierro depositada en un sustrato inerte tal como un disco de cuarzo. El tamaño del nanotubo de carbono será proporcional al tamaño del sitio de nucleación. La
15 proporción entre el tamaño de partículas del catalizador y el diámetro de CNT se observa que es alrededor de 1.3 a 1.6. Una base teórica posible para la correlación del tamaño de partículas y el diámetro del poro fue sugerida por Nasibulin et al., en "Correlación entre partículas de
20 catalizador y diámetros de nanotubo de carbono de uno solo muro", aunque el cálculo de Nasibulin de 1.6 es mayor que el que fue observado experimentalmente típicamente.

El acero es un catalizador fácilmente disponible con muchas formulaciones diferentes que comprenden varios
25 metales conocidos por ser catalizadores efectivos para la reacción de Bosch. Con los presentes métodos, el acero y el acero inoxidable en varios grados y a través de varios métodos de procesamiento y en varias formas, actúan como un catalizador para el cultivo de carbono sólido,
30 específicamente para el cultivo de nanotubos de carbono. Los aceros con tamaños de grano más pequeños, tienen a producir nanotubos de carbono con diámetros más pequeños. El tamaño del grano es tanto una función de la química del acero y el método de tratamiento de calor bajo el cual se

formaron los granos. Los aceros medios producen nanotubos de carbono con diámetros de más de 100nm, mientras que los aceros inoxidables (tales como 304 ó 316L) producen nanotubos de carbono con diámetros en el rango de 20nm.

5 Varias formas de acero actúan como catalizadores apropiados para el cultivo de nanotubos de carbono. Por ejemplo, la lana de acero, placa de acero, perdigones de acero (como se usa en los chorros de arena) han proporcionado tasas de cultivo satisfactorias y calidad
10 consistente. La morfología de los nanotubos de carbono cultivados en acero depende de la química del acero y la forma en que fue procesada. Esto puede ser debido a cualquiera de un número de factores no presentemente totalmente entendidas; sin embargo, parece estar
15 relacionado con el tamaño de grano y formas límite dentro del metal, en donde el tamaño característico de estas características, controla el diámetro característico de la población de nanotubos de carbono cultivados en la superficie de dichas muestras de acero. Los experimentos
20 apropiados para determinar la química correcta para el acero y métodos de procesamiento para que el acero logre la morfología de nanotubos de carbono deseada y diámetro controlado, se dará fácilmente para el experto en la materia.

25 Se ha observado que el herrumbre en el acero es un buen catalizador para la formación de nanotubos de carbono mediante los métodos divulgados. Aunque el mecanismo no está presentemente entendido, puede ser debido a que los óxidos ferrosos que comprenden la herrumbre son
30 en efecto de un precursor de catalizador. A medida que las muestras de herrumbre son calentadas, los óxidos ferrosos se descomponen, y los átomos de hierro se unen para formar partículas de hierro pequeñas apropiadas para la catálisis del cultivo de nanotubos de carbono.

Cuando se usa un catalizador sólido, tal como una oblea de acero, los nanotubos de carbono parecen crecer en una serie de generaciones. Mientras que el mecanismo no está completamente entendido, parece que los gases de reacción interactúan con las partículas de superficie expuestas y los nanotubos de carbono empiezan a crecer en la superficie. A medida que el crecimiento continúa, parece ser que un grupo de tubos cercanos se enredan y elevan las partículas del catalizador fuera de la superficie, exponiendo una nueva capa de partículas de catalizador, con la que los gases de reacción son entonces capaces de interactuar. A medida que cada capa se eleva fuera de la superficie, los nanotubos de carbono se vuelven altamente enredados en pequeños grupos que parecen "almohadas" o cockelburras bajo una ampliación de 800 a 1000 veces. Si se deja una muestra en la zona de reacción, estas capas continúan formándose y se elevan hasta que el catalizador es consumido, y varias estructuras (tales como forestas, fibras o pilas) compuestas de "almohadas" de nanotubos de carbono, resultan. La observación de que las almohadas se separan del sustrato de catalizador subyacente, significa que un reactor de cama fluidizado en donde las almohadas son elutriadas del sustrato, arrastradas hacia el flujo de gas, y subsecuentemente cosechadas de la mezcla de gas, puede ser un diseño de reactor económico para el cultivo de almohadas de nanotubos de carbono.

Como se ilustra en, por ejemplo, las Figuras 3 y 18, la morfología de almohada está caracterizada por la presencia de nanotubos de carbono que están altamente enredados en grupos, típicamente con una dimensión para los grupos de menos de 1 mm. Por lo tanto, como se ilustra en las Figuras, las almohadas aparecen como bulbos numerosos o conglomeraciones ondeantes de los nanotubos, no muy diferentes a la apariencia de la periferia externa de las

nubes cumulosas. Las almohadas pueden estar comprendidas por nanotubos de carbono de muchos diámetros diferentes, longitudes y tipos. Las almohadas frecuentemente aparecen en forma de unidades discretas en forestas, pilas y filamentos crecidos en un sustrato. Aceros de muchas composiciones diferentes (ej., acero al carbono, 304 inoxidable, 316L inoxidable) y en muchas de las varias formas (ej., placa, lana de acero y perdigones de acero) tienden a arrojar almohadas de nanotubos de carbono bajo un amplio rango de mezclas de gas de reacción y temperaturas de reacción.

La morfología de almohada de nanotubos de carbono observada se deshace muy fácilmente. Por ejemplo, si una muestra de almohadas de nanotubos de carbono es dispersada en una solución de etanol revolviéndola ligeramente, y la solución después es agitada, las almohadas se aglomeran y se enclavan para que los distintos límites de cultivo de las almohadas sean fusionados y se formen estructuras mucho más extensivas. La morfología de almohada puede ser particularmente apropiada para la formación de varios tipos de papel de nanotubo de carbono, fieltro, electrodos, etc., que pueden estar desarrollados o en desarrollo. Los usos potenciales de estas almohadas se le darán fácilmente a una persona que esté consciente del arte actual en las varias aplicaciones de nanotubos de carbono.

Una amplia variedad de diseños de reactores pueden usarse para facilitar la formación y recolección de los productos de carbono sólido deseados. Los reactores de cama de aerosol y fluidizados son particularmente apropiados para la producción continua de alto volumen del producto de carbono sólido. Un reactor de muro de fluido tiene las ventajas de proporcionar la introducción de varias sustancias (catalizadores, reactivos adicionales) y de minimizar o eliminar la acumulación de productos de

carbón sólido en los muros.

Los convertidores catalíticos pueden emplear diferentes diseños conocidos en la materia. ejemplos de diseños apropiados incluyen:

5 Reactivos en aerosol en los que se forma el catalizador en una fase gaseosa a partir de precursores de catalizador o en los que el catalizador está preformado y seleccionado para una distribución de tamaño específica, mezclado en un líquido o solución de gas transportador, y
10 después rociado en el reactor (por ejemplo, vía electroroció). El catalizador puede entonces permanecer distribuido en la fase gaseosa, o depositado en superficies sólidas en la zona de reacción para la fase de cultivo del producto de carbono, y subsecuente transporte del producto
15 fuera de la zona de reacción;

Los reactores de cama fluidizados en los que las partículas de catalizador o cubiertas de catalizador son introducidas en el reactor y el carbono sólido es cultivado en la superficie de las partículas. El carbono sólido es entonces elutriado en el reactor, y sacado del reactor arrastrado con los gases de reacción, o las partículas del catalizador son cosechadas y el carbono sólido eliminado de la superficie;

Los reactores de lote en los que el catalizador es, ya sea una superficie sólida fija (por ejemplo, una hoja de acero, o lana de acero), o está montado en una superficie sólida fija (por ejemplo, nanopartículas de catalizador depositadas en un sustrato inerte), con el carbono sólido cultivado en el catalizador, y el catalizador y carbono sólido periódicamente eliminado del reactor.

Reactores continuos en los que un catalizador sólido o un catalizador montado en un sustrato sólido es movido a través de la corriente de gas que fluye, el

producto de carbono sólido resultante cosechado, la superficie sólida preparada, y reintroducido al reactor. El sustrato sólido puede ser el material catalizador (ej., una forma de acero inoxidable) o una superficie en la que se monte el catalizador. Las formas apropiadas para las superficies sólidas incluyen agua, hoja, cilindro o esferas.

En una modalidad de este método usando un reactor de cama fluidizada, el reactor puede ser diseñado para retener el catalizador, mientras que se permite que los CNTs sean arrastrados en el flujo de gas y que sean sacados de la zona de reacción al alcanzar el tamaño deseado, dicha salida se debe a las fuerzas de arrastre en las partículas que se forman. Este control puede lograrse a pesar de la forma del reactor, las tasas de flujo de gas, o tasas de flujo y forma en combinación, y pueden permitir el control sobre el tiempo de residencia de los elutriados y el tamaño correspondiente del producto de carbono sólido (tal como la longitud de los nanotubos de carbono).

Los convertidores catalíticos pueden ser diseñados ya sea como reactores de lote o continuos, para que el carbono sólido sea depositado en al menos una superficie sólida en donde la superficie sólida (a la que se le deposita el carbono) es el objeto deseado de fabricación o un componente del mismo, y en donde el producto de carbono sólido puede incluir o estar completamente compuesto de un grafito pirolítico, o una o más especies de fullerenos de Buckminster. La superficie completa del objeto de manufactura no necesita ser cubierta con el carbono. El área de depósito del carbono en la superficie sólida opcionalmente puede estar limitada a una o más regiones mediante enmascaramiento, o mediante el depósito selectivo del catalizador o precursor del catalizador para promover la formación del carbono sólido

en porciones de la superficie sólida.

Los medios para la recolección y separación del producto de carbono sólido de la corriente de gas o de superficies sólidas en las que forman, se darán fácilmente para el experto e involucrarán métodos conocidos para la separación de sólidos de las corrientes gaseosas o líquidas. Dichos métodos para la separación de productos de carbono sólidos de la fase gaseosa incluyen, pero no están limitados a, elutriación, centrifugación, precipitación electroestática y filtración.

La separación del producto sólido de la corriente gaseosa y el catalizador, depende del tipo de reactor usado. Por ejemplo, el carbono sólido puede ser cosechado directamente de la corriente gaseosa en un reactor en aerosol o los elutriados de un reactor de cama fluidizada, usando recolectores electroforéticos o termoforéticos o mediante varios métodos de filtración. Para un catalizador sólido o un catalizador montado en una superficie sólida, el producto de carbono sólido puede ser desechado o de otra manera erosionado de la superficie del material de transportación sólido.

En algunos casos, puede ser benéfico eliminar el producto de la mezcla de gas de reacción antes de enfriarlo (por ejemplo, retirando el carbono sólido del reactor mediante una cámara de purga, en la que los gases de reacción son desplazados por un gas purgante inerte tal como helio). La purga antes del enfriamiento ayuda a reducir el depósito o cultivo de morfologías indeseables sobre el producto de carbono sólido deseado durante el proceso de enfriamiento.

En reactores de cama fluidizados o en aerosol, el tiempo de residencia en la zona de crecimiento puede controlarse mediante un número de fuerzas (tal como fuerzas gravitacionales, electromagnéticas o centrífugas)

contrarrestando el movimiento de la corriente de gas. Estas fuerzas contrapesan el flujo de gas para ayudar a controlar el tiempo de residencia, para que el tamaño del producto de carbono sólido pueda ser controlado.

5 En otra modalidad, usando una reacción en aerosol, el electrorocío es una manera efectiva de introducir catalizadores preformados, o una solución de precursor de catalizador, en un reactor en aerosol. El electrorocío usa fuerzas de coulomb para separar la
10 partícula del catalizador, o la solución de precursor de catalizador, en pequeñas gotas, de las que se forman partículas individuales. El electrorocío ayuda a mantener las partículas separadas para que no tiendan a agruparse o fusionarse. El electrorocío también tiende a cargar las
15 partículas de carbono resultantes y a hacer que sean más fáciles de cosechar del aerosol usando recolectores electroestáticos.

 En los reactores de aerosol, el catalizador puede formarse mediante el rocío de los precursores del
20 catalizador o catalizadores preformados en un gas transportador o fluido para transporte hacia la zona de reacción. El catalizador o los precursores del catalizador pueden ser preacondicionados en un proceso de acondicionamiento de catalizador antes de mezclarse con los
25 gases de reacción. El acondicionamiento de catalizador mediante el calentamiento en un gas transportador inerte puede promover el cultivo de quiralidades de nanotubos de carbono de un solo muro, por ejemplo, el hielo es conocido por promover el cultivo de quiralidades con propiedades
30 metálicas. También, una o más sustancias pueden ser introducidas en la zona de reacción para modificar las propiedades físicas del producto de carbono sólido deseado ya sea mediante incorporación en el producto de carbono sólido, o mediante depósito superficial en el producto de

carbón sólido.

En muchos casos, la partícula del catalizador es eliminada de la matriz que rodea a mediada que el nanotubo de carbono crece para que la partícula del catalizador pueda ser vista integrada en uno de los extremos del nanotubo. En imágenes de microscopio de escaneo de electrones, se puede ver que los extremos de los catalizadores son significativamente más grandes (ej., 1.3 a 1.6 veces el diámetro) que los tubos que crecen de ellos. Esto puede deberse a una carcasa de carbono que rodea al catalizador, o puede ser indicativo de una relación fundamental entre el tamaño de partículas del catalizador y el del nanotubo de carbono que crece de éste, o puede deberse a algún otro factor o aún ser coincidencia. En cualquier caso, una manera de controlar el tamaño de los nanotubos de carbono parece ser a través del control del tamaño de partículas catalizadoras, siendo el tamaño de partículas catalizadoras de alguna manera más grande que el tamaño de nanotubos deseado.

En la práctica, el tamaño de partículas del catalizador puede controlarse en un número de maneras incluyendo como el cristal domina en un sustrato de metal. Por ejemplo, la lana de acero al carbono típicamente cultiva nanotubos de carbono de mayor diámetro que el acero inoxidable 316L. Mediante el uso de nanopartículas preformadas del tamaño deseado, o al rociar gotas de precursor de catalizador ya sea en una superficie o en un aerosol del que la partícula de catalizador se cristalizará (mediante el ajuste de la concentración de precursores y el tamaño de las gotas de rocío, el tamaño de la partícula resultante puede ser controlada), el tamaño de los nanotubos de carbono puede ser ajustado.

Las propiedades físicas de los materiales de carbono sólido puede ser sustancialmente modificadas

mediante la aplicación de sustancias adicionales a la superficie del carbono sólido. Muchas modificaciones diferentes y funcionalizaciones del carbono sólido resultante se conocen en la materia y se darán fácilmente para el experto. El método de esta invención contempla la adición de agentes modificadores tales como amoníaco, tiofeno, gas nitrógeno, y nitrógeno excedente a los gases de reacción, ya que dichas sustancias pueden resultar en modificaciones deseables a las propiedades físicas de carbono sólido, como se documenta en la literatura. Al menos algunas de estas modificaciones y funcionalizaciones pueden ser desarrolladas en la zona de reacción.

Muchos de estos agentes modificadores pueden ser aplicados durante la reacción. Estas sustancias pueden ser introducidas en la cámara de reacción de reducción casi al completarse la reacción de la formación de carbono sólido mediante, por ejemplo, la inyección de una corriente de agua que contiene la sustancia a ser depositada tal como un ión metálico. Las sustancias también pueden ser introducidas como un componente de un gas transportador; por ejemplo, el excedente de hidrógeno se sabe que resulta en la hidrogenación de la red de carbono en algunos casos con el resultado de un rendimiento significativo de especies de semiconductor del producto de carbono sólido deseado.

Una ventaja de este método es que puede ser incorporado en la producción de energía, procesos químicos, y procesos de manufactura en los que la combustión de una fuente de combustible de hidrocarburos primaria es la fuente principal de calor para la energía o proceso. Los gases de combustión resultantes contienen los óxidos de carbono que pueden actuar como fuentes de carbono para la manufactura del producto de carbono sólido deseado. El presente método es escalable para muchas capacidades de

producción diferentes para que, por ejemplo, a las plantas diseñadas con este método en mente se les puede dar el tamaño adecuado para manejar las emisiones de óxido de carbono de los procesos de combustión de una gran planta de energía impulsada por carbono o aquellas de un motor de combustión interna.

En otra modalidad, los óxidos de carbono de una mezcla de gas fuente son separados de la mezcla fuente y concentrados para formar la materia prima para el proceso de reducción. Los óxidos de carbono en los gases fuente pueden ser concentrados mediante muchos medios diferentes conocidos en la materia. Aún en otra modalidad, el proceso de conversión catalítica puede ser empleado como un paso intermedio en un proceso de extracción de energía multi-etapa en donde la primer etapa enfría los gases de combustión a la temperatura de reacción del proceso de reducción para la formación del producto de carbono sólido deseado. Los gases de combustión enfriados, a la temperatura deseada de la reacción de reducción, pueden ser entonces pasados a través del proceso de reducción, y subsecuentemente pasados a través de etapas de extracción de energía adicional.

El acoplar este método con un proceso de combustión de hidrocarburos para la producción de energía eléctrica, tiene la ventaja adicional de que el hidrógeno requerido para el proceso de producción puede ser formado mediante la electrólisis del agua usando energía fuera de pico. El oxígeno que se forma en el proceso de electrólisis puede ser usado como al menos una porción de la mezcla de combustible para el proceso de combustión.

Cuando los métodos divulgados se acoplan con un proceso de combustión o químico que usa hidrocarburos, una porción de los hidrocarburos del proceso pueden ser usados como el gas agente reductor. Esto puede incluir la

pirólisis de los hidrocarburos para formar un gas de hidrógeno que se proporciona como el gas agente reductor. Los medios apropiados para la adaptación del proceso de esta invención a las fuentes de hidrocarburos disponibles, se dará fácilmente para un experto.

El proceso de reducción de este método resulta en la formación de producto de carbono sólido y agua. El agua puede ser subsecuentemente condensada y el calor latente extraído para propósitos de calentamiento, o como parte de un ciclo de extracción de energía de baja presión. Las opciones para la extracción del agua como un co-producto útil, y el uso benéfico del calor latente asociado, se dará fácilmente para un experto.

15

EJEMPLOS

Aunque los ejemplos aquí descritos han sido usados para describir el presente método, se entiende que dicho detalle es únicamente para este propósito, y pueden hacerse variaciones al respecto por aquellos expertos en la materia, sin alejarse del espíritu y alcance del método. Los siguientes Ejemplos se incluyen como ilustrativos de los métodos de esta invención.

25

Ejemplo	Óxido de carbono	Agente reductor	Catalizador	Condiciones
Ejemplo 1 Almohadas de nanotubos de carbono multimuros	CO ₂	Hidrógeno	Herrumbre en acero al carbono	Presión = 101.3 kPa Temp = 680C Tiempo = 1 hora
Ejemplo 2 Nanotubos de carbono multimuros	CO ₂	Hidrógeno	Acero inoxidable 304	Presión = 101.3 kPa Temp = 680C Tiempo = 1 hora

Ejemplo 3 Nanotubos de carbono multimuros	CO ₂	Hidrógeno	Acero inoxidable 316L	Presión = 101.3 kPa Temp = 680C Tiempo = 1 hora
Ejemplo 4 Nanotubos de carbono multimuros	CO ₂	Hidrógeno	Lana de acero	Presión = 101.3 kPa Temp = 700C Tiempo = 1 hora
Ejemplo 5 Plaquetas de grafito	CO ₂	Hidrógeno	Acero 304	Presión = 101.3 kPa Temp = 575C Tiempo = 1 hora
Ejemplo 6 Almohadas de nanotubos de carbono	CO ₂	Hidrógeno	Acero 304	Presión = 1 atm Temp = 650C Tiempo = 1 hora

5 Cada ejemplo se explica en detalle adicional en la siguiente subsección, y las imágenes de microscopio de escaneo de electrones de los productos de cada uno de los ejemplos, se incluyen.

10 La configuración del laboratorio usada para todos los ejemplos, se ilustra en la Figura 1. Los aparatos experimentales incluyen dos hornos de tubo 1 y 2 con tubos de cuarzo, conectados en serie. Este arreglo fue creado para permitir el funcionamiento simultáneo de pruebas separadas en cada uno de los hornos, potencialmente a temperaturas de reacción diferentes y con diferentes catalizadores, pero con la misma mezcla de gas de reacción y presión. Este arreglo permitió pruebas más rápidas cuando ambos hornos se hicieron funcionar. Sin embargo, sólo se requiere un solo horno para la operación efectiva: los dos arreglos de hornos mostrados se usaron para conveniencia experimental. Las muestras se colocaron dentro de cualquiera de los hornos de tubo. Todas las pruebas se

15

20

ejecutaron en modo de lote. A los hornos les tomó aproximadamente de 1 a 2 horas para subir a la temperatura y de 4 a 6 horas para enfriarse para que las muestras pudieran ser eliminadas. Frecuentemente, el experimento se
 5 ejecutó con sólo uno de los hornos. Todos los componentes ilustrados en la Figura 1 junto con la tubería asociada, instrumentación y accesorios, son referidos colectivamente como el "aparato experimental" en la siguiente descripción de los ejemplos experimentales.

10 Los gases usados en varias combinaciones en los ejemplos fueron:

Dióxido de carbono (CO_2), grado de investigación, PraxAir.

15 Metano (CH_4), grado de investigación, PraxAir.

Nitrógeno (N_2), grado estándar, PraxAir.

Helio (He), grado de investigación, Air Liquid.

Hidrógeno (H_2), grado de investigación, PraxAir.

20 Como se ilustra en la Figura 1, los gases fueron entubados de una provisión de gas (6) hacia las válvulas mezcladoras (7) en donde fueron medidos y distribuidos hacia los hornos de tubo (1 y 2). Los gases fluyeron a través de los hornos de tubo (1 y 2), hacia un condensador
 25 refrigerado (4) (punto de rocío 38°F), después a través de un compresor (3) y de vuelta al extremo de la cabeza del horno de tubos (1). Una bomba de vacío (5) fue usada para evacuar el aparato experimental si un experimento en particular requería la purga de los hornos con gases
 30 inertes.

La temperatura del primer horno (1) fue medida mediante un termopar tipo K ubicado dentro del tubo en aproximadamente la línea central del primer horno (1). La temperatura del segundo horno (2) se midió mediante un

termopar tipo K ubicado en aproximadamente la línea central del segundo horno (2) en un pozo perforado en el aislamiento cerámico del horno. Las temperaturas reportadas son las temperaturas calibre mostradas en estos termopares, y mientras que son indicativas de la temperatura en la zona de reacción, no son excepcionalmente certeras. Cada configuración experimental particular tendrá límites similares para reportar certeramente la temperatura de reacción en varias regiones de la zona de reacción. Sin embargo, que los resultados reportados son para la temperatura calibre reportada, y experimento y variación apropiada de la temperatura en su vecindad en el equipo específico de un experto, deberá arrojar resultados similares en aparatos similares.

No se hicieron intentos para medir o controlar el rango de flujo de recirculación, y la calidad del producto y velocidad de reacción parecían ser independientes de si el compresor de alto volumen o la bomba de bajo volumen fueron usadas. Esto puede haber sido debido a que en todos los casos, el rango de flujo estaba por encima de un umbral crítico. Los rangos de flujo son importantes en el diseño óptimo y la operación de las instalaciones de producción, pero no son particularmente importantes en las pruebas aquí reportadas, ya que el volumen del aparato experimental era mucho más grande que el volumen del catalizador y el producto de carbono sólido resultante. Las pruebas apropiadas para determinar las tasas de flujo óptimas para un diseño de producción específico se darán fácilmente para un experto.

Durante los experimentos, la presión de los gases en el aparato experimental, iniciaría de pronto a caer rápidamente a medida que la temperatura incrementara. La temperatura a la que la presión empezó a caer, varió según el catalizador y la mezcla de gas. Esta caída en la presión

pudo haber sido una indicación en el comienzo de la formación del producto de carbono sólido. La presión fue entonces mantenida mediante la adición de gases de reacción adicionales al aparato experimental. Después de un corto tiempo, la presión iniciaría a elevarse, y en ese punto, la adición de gases de reacción fue terminada. La caída de presión y la duración de la caída de presión, pareció apoderarse del comienzo del cultivo de CNT y la duración y tasa de crecimiento.

El procedimiento de inicio siguió a uno de dos métodos: el calentamiento en un gas inerte (helio o nitrógeno), o calentarse en el aire. En el caso de calentarse en gas inerte, el aparato experimental fue evacuado y purgado durante aproximadamente 5 minutos, después de los cuales, la bomba de vacío (5) fue apagada y el aparato experimental fue llevado a presión atmosférica con el gas inerte. El gas inerte fue entonces apagado y los hornos encendidos para iniciar su ciclo de calor. En el caso del aire, los hornos no se purgaron al inicio. Los hornos fueron simplemente encendidos y llevados a temperatura.

Cuando los hornos alcanzaron aproximadamente la temperatura de punto de configuración experimental, el aparato experimental fue evacuado y purgado con mezcla de gas de reacción (típicamente una mezcla estequiométrica de dióxido de carbono y gas reductor) durante cinco minutos. El aparato experimental fue entonces llevado a presión atmosférica mientras que los gases de reacción y la temperatura continuaban elevándose hasta que la temperatura calibre del aparato experimental estaba en la temperatura de prueba seleccionada.

En los ejemplos, los hornos eran operados durante un tiempo fijo (típicamente 1 hora), en cuyo tiempo los hornos se apagaban, purgaban, y se les permitía enfriarse.

Después, los hornos se apagaron, la bomba de vacío (5) se inició, los gases de reacción se evacuaron y el aparato experimental se purgó con un gas inerte (ya sea helio o nitrógeno) durante aproximadamente 5 minutos, después, la bomba de vacío (5) fue apagada y el aparato experimental fue llevado a presión atmosférica con un gas de purga inerte y se le permitió enfriarse.

Durante los experimentos, no hubo diferencias observadas en la calidad del producto de CNT con base en el gas inerte usado para purgar y enfriar. Pruebas adicionales pueden mostrar que las propiedades de los CNTs se modifican mediante la mezcla de gas de enfriamiento y la tasa de enfriamiento. Implementaciones de reactores de flujo continuo con base en los Ejemplos aquí reportados, se darán fácilmente para el experto.

Ejemplo 1

Ejemplo	Óxido de Carbono	Agente Reductor	Catalizador	Condiciones
Ejemplo 1 CNTs multimuro sobre sustrato sólido	CO ₂	Hidrógeno	Herrumbre en acero al carbono	P=101.3 kPa Temp = 680C Tiempo = 1 hora

Para el Ejemplo 1, una muestra de oblea de acero al carbón con extensivas manchas de herrumbre rojo fue usada como catalizador. La oblea de acero al carbón fue colocada en el horno (1) aproximadamente en la línea central. La bomba de vacío (5) fue iniciada y se usó helio para purgar el aparato experimental durante cinco minutos. Después de cinco minutos, la bomba de vacío (5) fue apagada, el compresor (3) fue encendido, el condensador refrigerado (4) fue encendido y el gas de helio continuó

fluyendo hasta que la presión estuvo a 104 kPa, punto en el que el flujo de gas fue cerrado. El horno (1) fue entonces encendido.

Cuando la temperatura del horno (1) llegó a la
5 temperatura de ajuste de 680°C, la bomba de vacío (5) fue encendida y los gases de reacción en una mezcla estequiométrica de dióxido de carbono e hidrógeno, de la provisión de gas (6) controlada por la válvula mezcladora (7), se usaron para purgar el aparato experimental durante
10 cinco minutos. Después de cinco minutos, la bomba de vacío (5) fue apagada. Cuando el aparato experimental alcanzó una presión de 101.3 kPa, los gases de reacción fueron cerrados. Los gases de reacción adicionales fueron añadidos periódicamente para mantener la presión de calibre del
15 aparato experimental entre 85.3 kPa y 101.3 kPa. La prueba fue llevada a cabo durante 1 hora, después de la cual, el horno (1) fue cerrado, la bomba de vacío (5) fue iniciada y el aparato experimental fue purgado con helio, de una provisión de gas (6) controlada por una válvula mezcladora
20 (7), durante 5 minutos. La bomba de vacío (5) fue entonces cerrada y el gas de purga de helio continuó fluyendo hasta que la presión de calibre en el aparato experimental fue de 98.6 kPa. El horno (1) fue entonces dejado a enfriar.

La muestra de acero fue removida después de que
25 el horno (1) se había enfriado. La Figura 2 muestra una fotografía de la muestra después de que fue removida; notar el tipo de "foresta" de cultivo en el sustrato. Esta foresta se comprende de "almohadas" de nanotubo de carbono. La Figura 3 muestra una imagen SEM de la misma muestra bajo
30 una ampliación de 700x. La Figura 4 muestra la misma muestra bajo una ampliación de 18,000x y muestra los detalles de una "almohada" típica. El tamaño de los CNTs (decenas a centenas de nanómetros en diámetro), indica que son más probablemente CNTs multimuros. Nótese que en la

Figura 4, el catalizador en el extremo de punta de cultivo parece ser de aproximadamente 1.2 a 1.3 veces el diámetro del nanotubo de carbono asociado. La Figura 5 muestra el análisis elemental de los CNTs en la Figura 4, indicando que los CNTs son carbono con constituyentes menores de hierro y oxígeno, tal vez debido a las partículas de catalizador contenidas en la punta de cultivo de los CNTs.

Ejemplo 2

Ejemplo	Óxido de Carbono	Agente Reductor	Catalizador	Condiciones
Ejemplo 2 Nanotubos de Carbono multimuros	CO ₂	Hidrógeno	Acero inoxidable 304 y disco de cuarzo	P=101.3 kPa Temp = 680C Tiempo = 1 hora

10

Para el Ejemplo 2, un disco de muestra de cuarzo fue colocado de forma plana sobre una oblea de acero inoxidable 304, la cual se usó como el catalizador. El catalizador de acero inoxidable 304 fue colocado en el horno (1) aproximadamente en la línea central. La bomba de vacío (5) fue iniciada y se usó helio para purgar el aparato experimental durante cinco minutos. Después de cinco minutos, la bomba de vacío (5) se apagó, el compresor (3) se encendió, el condensador refrigerado (4) se encendió y el gas de helio continuó fluyendo hasta que la presión fue de 90.6 kPa, punto en el cual el flujo de gas fue cerrado. El horno (1) fue entonces encendido.

Cuando la temperatura del horno (1) llegó a la temperatura de ajuste de 680°C, la bomba de vacío (5) fue encendida y los gases de reacción en una mezcla estequiométrica de dióxido de carbono e hidrógeno, de la provisión de gas (6) controlada por la válvula mezcladora (7), se usaron para purgar el aparato experimental durante

25

cinco minutos. Después de cinco minutos, la bomba de vacío (5) fue apagada. Cuando el aparato experimental alcanzó una presión de 101.3 kPa, los gases de reacción fueron cerrados. Los gases de reacción adicionales fueron añadidos periódicamente para mantener la presión de calibre del aparato experimental entre 85.3 y 101.3 kPa. La prueba fue llevada a cabo durante 1 hora, después de la cual, el horno (1) fue cerrado, la bomba de vacío (5) fue iniciada y el aparato experimental fue purgado con helio, de una provisión de gas (6) controlada por una válvula mezcladora (7), durante 5 minutos. La bomba de vacío (5) fue entonces cerrada y el gas de purga de helio continuó fluyendo hasta que la presión de calibre en el aparato experimental fue de 98.6 kPa. El horno (1) fue entonces dejado a enfriar.

La muestra de acero fue removida del horno, después de que el horno (1) se había enfriado. Una mata de CNTs creció entre el cuarzo y el agua. Porciones de la masa de CNT se adhirieron a las superficies tanto del cuarzo como de la oblea del catalizador de acero. La Figura 6 muestra la muestra bajo una ampliación de 10,000x y la Figura 7 muestra la muestra bajo una ampliación de 100,000x. El tamaño de los CNTs (decenas a centenas de nanómetros en diámetro) indica que son probablemente CNTs multimuros.

Ejemplo 3

Ejemplo	Óxido de Carbono	Agente Reductor	Catalizador	Condiciones
Ejemplo 3 Nanotubos de Carbono multimuros	CO ₂	Hidrógeno	Acero inoxidable 316L	P=101.3 kPa Temp = 700C Tiempo = 1 hora

Para el Ejemplo 3, una oblea de acero inoxidable 316L fue usada como catalizador. La oblea de acero inoxidable 316L fue colocada en el horno (1) aproximadamente en la línea central. El compresor (3) fue iniciado, el condensador refrigerado (4) fue encendido, la bomba de vacío (5) fue encendida y un helio que comprende gas de purga, de la provisión de gas (6) controlada por la válvula mezcladora (7), fue introducida en el aparato experimental. Después de cinco minutos de purga, la bomba de vacío (5) fue apagada y el gas de helio continuó fluyendo hasta que la presión de calibre del aparato experimental estuvo a 90.6 kPa, punto en el que el flujo de gas fue cerrado. El horno (1) fue entonces encendido.

Cuando la temperatura del horno (1) llegó a 700°C, la bomba de vacío (5) fue encendida y los gases de reacción en una mezcla estequiométrica de dióxido de carbono e hidrógeno, de la provisión de gas (6) controlada por la válvula mezcladora (7), pasaron hacia aparato experimental. Después de cinco minutos, la bomba de vacío (5) fue apagada y los gases de reacción continuaron fluyendo hasta que la presión calibre del aparato experimental fue de 97.3 kPa, punto en el cual la tasa de flujo del gas de reacción fue reducida a una tasa de flujo más baja suficiente para mantener la presión entre 700 y 97.3 kPa. El aparato experimental trabajó durante 1 hora, después de la cual el horno (1) fue cerrado, la bomba de vacío (5) fue iniciada y el aparato experimental fue purgado con helio, de una provisión de gas (6) controlada por una válvula mezcladora (7), durante 5 minutos. La bomba de vacío (5) fue entonces cerrada y el gas de purga de helio continuó fluyendo hasta que la presión de calibre en el aparato experimental fue de 101.3 KPa. El horno (1) fue entonces dejado a enfriar.

La muestra de acero fue removida del horno después de que el horno (1) se había enfriado. La oblea de acero inoxidable 316L fue removida del horno (1) después de que el horno se había enfriado. La Figura 8 es una

5 fotografía de la oblea de acero inoxidable 316L. Nótese que el producto de carbono sólido, los nanotubos de carbono, crecieron sólo en una porción de la oblea. Las razones para esto no están claras. La Figura 9 muestra una imagen de una

10 región de la foresta de CNT en la oblea a una ampliación de 2,500x, y la Figura 10 muestra una imagen de la misma región de la foresta de CNT a una ampliación de 10,000x. el diámetro de los tubos indica que los CNTs son probablemente multimuros.

15 Ejemplo 4

Ejemplo	Óxido de Carbono	Agente Reductor	Catalizador	Condiciones
Ejemplo 4 Nanotubos de Carbono multimuros	CO ₂	Hidrógeno	Lana de Acero	P=101.3 kPa Temp = 700C Tiempo = 1 hora

Para el Ejemplo 4, una muestra de lana de acero inoxidable fue usada como catalizador. La oblea de lana de

20 acero inoxidable fue colocada en el horno (1) cerca de en la línea central y se calentó al aire. El horno (1) fue encendido, el compresor (3) fue iniciado y el condensador refrigerado (4) fue encendido. Cuando la temperatura del

25 horno (1) fue de 645°C (esto es, antes de que el horno (1) hubiera llegado al punto de ajuste de temperatura de 700°C), la bomba de vacío (5) fue encendida y una mezcla estequiométrica de dióxido de carbono e hidrógeno, de la provisión de gas (6) controlada por la válvula mezcladora

(7), fluyó hacia el aparato experimental durante cinco minutos. Después de cinco minutos de purga, la bomba de vacío (5) fue apagada y los gases continuaron fluyendo hasta que la presión de calibre del aparato experimental estuvo a 70.6 kPa, punto en el que la tasa de flujo de gas fue reducida a una tasa de flujo más baja suficiente para mantener la presión entre 66.6 y 70.6 kPa. El aparato experimental funcionó durante 1 hora, después de la cual el horno (1) fue apagado, la bomba de vacío (5) fue iniciada, y el aparato experimental fue purgado con helio de la provisión de gas (6), controlada por la válvula mezcladora (7), durante 5 minutos. La bomba de vacío (5), fue entonces apagada y el gas de purga de helio continuó fluyendo hasta que la presión de calibre en el aparato experimental fue de 93.3 kPa. El horno (1) fue entonces dejado a enfriar.

La muestra de lana de acero con el producto de carbono sólido fue removida del horno después de que el horno (1) se había enfriado. La Figura 11 es una fotografía de la muestra de lana de acero. Nótese la banda de polvo negro de producto de carbono sólido, que fue muestreada y examinada bajo SEM, resultando en la Figura 12, que muestra una imagen de una partícula del polvo, a una ampliación de 800x. La partícula es una sola "almohada" de la pila de almohadas que comprenden la banda de polvo negro. La Figura 13 muestra una imagen de la misma "almohada" a una ampliación de 120,000x. el diámetro indica que los CNTs son probablemente multimuros.

Ejemplo 5

Ejemplo	Óxido de Carbono	Agente Reductor	Catalizador	Condiciones
Ejemplo 5 Plaquetas de Grafito	CO ₂	Hidrógeno	Cable de Acero 304	P=101.3 kPa Temp = 575C Tiempo = 2 horas

Para el Ejemplo 5, se usó una muestra de cable de acero inoxidable 316 como el catalizador. El cable de acero inoxidable 316 fue colocado en el horno (1) cerca de la salida del horno. El horno (1) fue encendido y el condensador refrigerado (4) fue encendido. La bomba de vacío (5) se inició y los gases de reacción que comprenden una mezcla estequiométrica de dióxido de carbono e hidrógeno de la provisión de gas (6), y controlada por la válvula mezcladora (7), se usó para purgar el aparato experimental durante cinco minutos. Después de cinco minutos, la bomba de vacío (5) fue apagada, el compresor (3) fue encendido, y la mezcla de gas de reacción continuó fluyendo hasta que la presión de calibre del aparato experimental fue de 78.5 kPa, punto en el que el flujo de gas de reacción fue apagado. El aparato experimental operó durante 2 horas, después de las cuales, el horno (1) fue apagado, la bomba de vacío (5) fue iniciada y el aparato experimental fue purgado con helio de la provisión de gas (6), controlado por la válvula mezcladora (7), durante 5 minutos. La bomba de vacío (5) fue entonces apagada, y el helio continuó fluyendo hasta que la presión calibre en el aparato experimental fue de 93.3 kPa. El horno (1) fue entonces dejado a enfriar.

El cable de acero fue removido del horno (1), después de que el horno (1) se había enfriado. La Figura 14 es una fotografía de la muestra de cable de acero con el cultivo superficial del producto de carbono sólido, en este

ejemplo, plaquetas de grafito. Se hicieron imágenes de las muestras de plaquetas de grafito, usando SEM, resultando en la Figura 15, que muestra una imagen de una plaqueta de grafito a una ampliación de 7,000x, y la Figura 16, que muestra una imagen a detalle de una plaqueta de grafito a una ampliación de 50,000x.

10

Ejemplo 6

15

Ejemplo	Óxido de Carbono	Agente Reductor	Catalizador	Condiciones
Ejemplo 6 Almohadas de Nanotubo de Carbono	CO ₂	Hidrógeno	Acero 304	P=101.3 kPa Temp = 650C Tiempo = 1 hora

Para el Ejemplo 6, se usó una oblea de acero inoxidable 304 com catalizador. Se colocaron muestras de discos de cuarzo en la superficie superior de la oblea de acero. La oblea de acero inoxidable 304 con las muestras de discos de cuarzo, fue colocada en el horno (1) en aproximadamente la línea central. La bomba de vacío (5) fue iniciada y el helio de la provisión de gas (6), controlada por la válvula mezcladora (7), fue usado para purgar el aparato experimental durante cinco minutos. Después de cinco minutos, la bomba de vacío (5) fue apagada, el compresor (3) fue encendido, el condensador refrigerado (4)

20

25

fue encendido y el gas de helio continuó fluyendo hasta que la presión del aparato experimental fue de 90.6 kPa, punto en el que el flujo de gas fue apagado. El horno (1) fue entonces encendido.

5 Cuando la temperatura del horno (1) alcanzó el punto de ajuste de temperatura de 650C, la bomba de vacío (5) se encendió, y gases de reacción en una mezcla estequiométrica de dióxido de carbono e hidrógeno, de la provisión de gas (6), controlada por la válvula mezcladora
10 (7), se usaron para purgar el aparato experimental durante cinco minutos. Después de cinco minutos, la bomba de vacío (5) fue apagada. Cuando el aparato experimental alcanzó una presión de calibre de 101.3 KPa, los gases de reacción fueron apagados. Se añadieron gases de reacción adicionales
15 periódicamente, para mantener la presión del aparato experimental entre 853 y 101.3 KPa. La prueba se ejecutó durante 1 hora, después de la cual, el horno (1) fue apagado, la bomba de vacío (5) fue iniciada, y el aparato experimental fue purgado con helio, de la provisión de gas
20 (6) controlada por la válvula mezcladora (7), durante 5 minutos. La bomba de vacío (5) fue entonces apagada, y el gas de purga de helio continuó fluyendo hasta que la presión de calibre en el aparato experimental fue de 98.6 kPa. El horno (1) fue entonces dejado a enfriar.

25 La muestra de acero fue removida después de que el horno (1) se había enfriado. La Figura 17 es una fotografía de la muestra con el cultivo superficial de plaquetas de grafito. Se hicieron imágenes de las muestras de plaquetas de grafito, usando SEM, resultando en la
30 Figura 18, que muestra una imagen de una plaqueta de grafito a una ampliación de 778x. En la Figura 18, se muestra las almohadas que comprenden las fibras. La Figura 19 muestra una imagen de una de las almohadas a una ampliación de 11,000x, en donde la estructura altamente

enredada de los nanotubos de carbono puede ser vista. La
Figura 20 muestra una ampliación de 70000x, que muestra el
detalle de algunos de los nanotubos de carbono, que
comprende la misma almohada como se muestra en la Figura
5 19.

Por lo tanto, la presente invención tiene
diversas ventajas sobre los métodos previos. Aunque se han
descrito modalidades de los presentes métodos, los expertos
en la materia pueden hacer varias modificaciones y cambios
10 sin alejarse del espíritu y alcance de la invención.

RESUMEN

Un método para la producción de varias
5 morfologías de producto de carbono sólido mediante la
reducción de óxidos de carbono con un agente reductor en la
presencia de un catalizador. Los óxidos de carbono son
típicamente ya sea monóxido de carbono o dióxido de
carbono. El agente reductor es típicamente ya sea un gas de
10 hidrocarburos o hidrógeno. La morfología deseada del
producto de carbono sólido puede ser controlada por los
catalizadores específicos, condiciones de reacción y
aditivos opcionales usados en la reacción de reducción. Los
productos de carbono sólidos pueden tener muchas
15 aplicaciones comerciales.



No. 11-138605-00003-0000

Fecha: 2011-12-06 15:06:17 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 329 CTOINFORMACION Folios: 8

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

P-3112

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Ref.: Expediente No. 11.138.605
Solicitud de Patente a nombre de
SEERSTONE LLC

Yo, DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **SEERSTONE LLC** solicitante de la patente de la referencia, domiciliada en Provo, Utah, Estados Unidos de América, atentamente me permito presentar:

1. Documentos donde consta la cesión del derecho a la patente otorgada por los inventores a favor de mi mandante.

Sobre el particular, es importante resaltar que de conformidad con las normas legales vigentes, numeral 1.2.1.1 del Capítulo Primero, Título X de la Circular Única expedida por la Superintendencia de Industria y Comercio, y artículo 2 de la Convención de la Haya, el documento en inglés que se pretenda aportar como parte de los trámites de propiedad industrial ante la Superintendencia de Industria y Comercio no requiere traducción. Por otro lado, la legalización consular y/o diplomática de los documentos expedidos en el extranjero no es necesaria. Por lo tanto, los documentos anexos a este memorial son válidamente presentados en idioma inglés y con la correspondiente apostilla.

2. Copia auténtica del poder junto con el Certificado de Existencia y Representación Legal de dicha sociedad y con su respectiva traducción del inglés al español.

Señor Superintendente,

DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá
T.P. 20824 CSJ