

PRODUCCIÓN DE REDES DE ESTRUCTURA CRISTALINA DE CARBONO.**CAMPO DE LA INVENCION**

5 La invención está en el campo de la fabricación de redes de estructura cristalina de carbono con propiedades mejoradas y está dirigida a nuevos métodos para fabricar tales redes de estructura. La invención está particularmente en el campo de la fabricación de negro de carbón.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

 La industria del negro de carbón se centra en proporcionar un alótropo de carbono que difiere
15 principalmente del grafito y el carbono amorfo por su disposición física, para su uso en la fabricación de artículos de caucho, como neumáticos, etc., en poligrafía, electrónica y recubrimientos de cables, en la producción de barnices y pinturas, que incluyen las aplicaciones de uso en
20 las que se requieren propiedades de refuerzo y/o pigmentación del negro de carbón.

 Se conocen diversos procedimientos o técnicas diferentes en la técnica para producir negro de carbón. El
25 negro de carbón se produce principalmente mediante

procedimientos de combustión parcial, a partir de un gas que contiene carbono, tal como el metano o el acetileno. Este procedimiento a veces se denomina procedimiento de producción de negro de carbón de horno, y emplea un horno con un quemador o cámara de combustión seguido por un reactor. El procedimiento del horno se caracteriza típicamente por bajos niveles de oxígeno, bajas densidades, cortos tiempos de residencia y altas temperaturas. Como primer paso del procedimiento de producción de negro de carbón del horno, los hidrocarburos se atomizan a temperaturas típicas de 1200 a 1900°C, como se describe en Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie, Volumen 14, página 637-640 (1977). Para ese fin, se produce una zona que tiene una alta densidad de energía quemando un gas combustible o un combustible líquido con oxígeno o aire, y la materia prima de negro de carbón se inyecta en ella. La materia prima de negro de carbón se atomiza en estas condiciones de combustión en caliente; en promedio, los niveles de oxígeno se suministran a una rata de dos volúmenes de materia prima de negro de carbón a aproximadamente un volumen de oxígeno, con el fin de lograr que el oxígeno se consuma completamente en el procedimiento de combustión. La estructura y/o la porosidad del producto final del negro de carbón pueden verse influidas por la presencia de iones de metales alcalinos o metales alcalinotérreos durante la

formación del negro de carbón, y dichos aditivos se agregan por lo tanto frecuentemente en la forma de soluciones acuosas, que se pulverizan sobre los aglomerados de materia prima de negro de carbón. La reacción se termina solo
5 mediante la inyección de agua (enfriamiento rápido) y el negro de carbón se recoge a una temperatura de aproximadamente 200 - 250°C, y se separa del gas residual mediante separadores o filtros convencionales. Debido a su baja densidad a granel, el negro de carbón resultante se
10 granula entonces, por ejemplo, se lleva a cabo en una máquina de transformación en pellas con la adición de agua a la que se pueden agregar pequeñas cantidades de un auxiliar de transformación en pellas. En orden cronológico, y ahora significa limitar la técnica en tecnología de negro de carbón
15 de horno, los documentos US2672402, US4292291, US4636375, WO2000/032701 y US 2004/0248731 proporcionan una descripción de la producción de negro de carbón tradicional o convencional. Sus contenidos se incorporan aquí como referencia. Cabe destacar que también existen procedimientos
20 alternativos, tal como el procedimiento de negro de lámpara, negro térmico, negro de acetileno y negro de canal, todos los cuales son variaciones del procedimiento descrito anteriormente, y al final producen un tipo de negro de carbón. Lo más innovador es el procedimiento de negro de
25 carbón de plasma, que evita ventajosamente las emisiones

directas de dióxido de carbono y que reduce el consumo de combustibles fósiles. En esencia, estos métodos de fabricación de negro de carbón pobres en oxígeno son muy similares, excepto por encontrar diferentes formas de producir condiciones de temperatura de pirólisis. Hasta ahora, la industria todavía está si embargo luchando para producir negro de carbón a través de procedimientos de reducción pobres en oxígeno con parámetros comparables a los del negro de carbón producido a través de la combustión parcial tradicional.

El documento GB1514130 (en 1976) también divulga un método para producir negro de carbón a partir de hidrocarburos líquidos, mediante combustión y craqueo parcial de los hidrocarburos en una planta de horno. Una emulsión de agua y un hidrocarburo líquido se introducen en la zona de combustión de un horno, con el objetivo de utilizar el agua para optimizar la atomización del hidrocarburo. El procedimiento de atomización "térmica" de los hidrocarburos líquidos, que en sí mismos solo pueden ser evaporados en parte, se debe a la evaporación del agua en forma de explosión en el momento en que la emulsión pasa a la zona de combustión en caliente. El procedimiento resulta en mayores rendimientos de negro de carbón y tiempos de

reacción más cortos. El tipo de emulsión que podría usarse no se describe. No se reportan estructuras diferentes.

El documento US3494740 (con fecha de 1970) también
5 divulga la producción de negro de carbón al introducir en la zona de reacción de un horno de negro de carbón un aditivo que comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel, vanadio, hierro, cobalto y mezclas de los mismos, en una cantidad dentro del intervalo de 1 a 80 partes en
10 peso por millón de partes en peso de la materia prima de hidrocarburo a dicho horno. El metal se puede proporcionar en agua, aceite o emulsión, con el fin de realizar una dispersión uniforme en la alimentación de hidrocarburos. Las propiedades del negro de carbón se mencionan en la tabla 1.
15 No se describe el tipo de emulsión que podría usarse. No se reportan estructuras diferentes.

El documento US2015/064099 se relaciona con métodos para la producción de negro de carbón utilizando materia
20 prima precalentada con control de incrustaciones. El agua se utiliza para enfriar rápidamente.

6
RESUMEN A LA INVENCION

Se ha descubierto que los procedimientos de fabricación bien establecidos de reducción (pirólisis) u oxidación (combustión) del negro de carbón se pueden usar para producir
5 redes de estructuras cristalinas de carbono que tienen todo tipo de propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas mejoradas ventajosamente, introduciendo el concepto de emulsificación de fase individual utilizando microemulsiones
10 termodinámicamente estables de tipo aceite en agua o bicontinua, con nanopartículas de catalizador metálico, para la producción de negro de carbón convencional (horno). La invención se relaciona así con un procedimiento para producir redes de estructura de carbono cristalinas al proporcionar
15 una emulsión monofásica termodinámicamente estable que comprende un aceite, preferiblemente C14 o superior, más preferiblemente un aceite de materia prima de negro de carbón, agua y al menos un tensioactivo, y también nanopartículas de catalizador de metal, y sometiendo la
20 emulsión, preferiblemente la materia prima de negro de carbón emulsionada, a un procedimiento de fabricación de negro de carbón, carbonizando dicha materia prima de negro de carbón a temperaturas superiores a 600°C, preferiblemente por encima de 700°C, más preferiblemente por encima de 900°C,
25 incluso más preferiblemente por encima de 1000°C, lo más

7

preferiblemente por encima de 1100°C, preferiblemente hasta 3000°C, más preferiblemente hasta 2500°C, particularmente hasta 2000°C.

5 A lo largo del texto y las reivindicaciones, una "emulsión monofásica" es una microemulsión de agua en aceite (aceite en agua) o una microemulsión bicontinua que comprende nanopartículas de catalizador metálico.

10 En un aspecto relacionado, la invención pertenece al uso de tal emulsión monofásica, preferiblemente una materia prima de negro de carbón emulsionada (es decir, una emulsión monofásica que comprende materia prima de negro de carbón) para carbonizar la emulsión en un procedimiento de
15 fabricación de negro de carbón, preferiblemente un procedimiento de fabricación de negro de carbón del horno, obteniendo así redes de estructura cristalina de carbono. La emulsión se pulveriza y atomiza preferiblemente en el reactor a las temperaturas elevadas anteriores. Nuevamente, se
20 encontró que la emulsión monofásica debe ser una microemulsión aceite en agua o bicontinua que comprenda nanopartículas catalizadoras metálicas.

 A los ojos de la persona experta, el uso de agua debería
25 minimizarse al menos y preferiblemente prohibirse en el

sector de reacción en un procedimiento tradicional de fabricación de negro de carbón para obtener los rendimientos adecuados y las estructuras de negro de carbón esféricas preferidas, donde el agua solo se debe usar para terminar la

5 reacción de negro de carbón corriente abajo en el reactor. En el mejor de los casos, el agua se usa a veces como vehículo para pulverizar iones de metales alcalinos y alcalinotérreos sobre el material de negro de carbón, donde en las etapas finales del procedimiento de aglomeración la porosidad del

10 producto de negro de carbón podría ajustarse a las necesidades del mercado. Dependiendo de la fuente, la materia prima de negro de carbón puede incluso ser deshidratada antes de la introducción al procedimiento, con el fin de aumentar la densidad del combustible y optimizar la atomización. Con

15 la gran renuencia de usar cualquier agua -y mucho menos- durante la fabricación tradicional de negro de carbón, excepto para fines de enfriamiento rápido en las etapas finales, la idea de emulsificar la materia prima de negro de carbón antes de la atomización va más allá de la imaginación

20 de la persona experta. Se ha hallado sin embargo que modificar la fabricación convencional de negro de carbón mediante la atomización de una emulsión estable de una fase que comprende un aceite de materia prima de negro de carbón en el reactor tiene un impacto dramático, porque se obtiene

25 un nuevo material cristalino de carbono que comprende una

red de estructuras, típicamente nanofibras, en lugar del negro de carbón amorfo obtenido normalmente en base a agregados de partículas esféricas. Las estructuras de la red cristalina de carbono son tan diferentes en morfología que
5 constituyen propiedades que son diferentes e incluso superiores a los agregados de negro de carbón, algunos de los cuales se han explotado más adelante.

Sin querer limitarse a ninguna teoría, los inventores
10 creen que la orientación y la estructuración de las moléculas de tensioactivo, la fase de aceite y la fase de agua, junto con las nanopartículas catalizadoras de metales, dan lugar al procedimiento de formación de redes que es único para el nuevo material y para el procedimiento. Se encontró que las
15 nanopartículas de catalizador de metales son esenciales. Se cree que las micro y macroestructuras de las emulsiones (ya sea agua en aceite o bicontinua) actúan como un precursor/plano para la red de estructura de carbono final, de las cuales las fracciones que contienen carbono (fase de
20 aceite y tensioactivo) formarán las fibras y las uniones, mientras que la fracción de agua ayuda a orientar la fase de aceite/ tensioactivo y la porosidad de la red. La presencia de un catalizador metálico promueve la carbonización de los componentes de carbono en una estructura de fibra en lugar
25 de la orientación esférica obtenida normalmente. Una mezcla

de una fase de aceite y agua inmiscible no producirá estas estructuras, es decir, sin un catalizador metálico presente en una matriz termodinámicamente estable. Una vez que la emulsión se atomiza a altas temperaturas, el procedimiento

5 de carbonización "congela" instantáneamente las fracciones de carbono en su estructura de emulsión en la presencia de un catalizador metálico, mientras que el agua se evapora, dejando una red de (nano)fibras. En ese procedimiento, los inventores encontraron que es clave proporcionar la materia

10 prima de carbono, es decir, el aceite, tal como la materia prima de negro de carbón, en la forma de una emulsión monofásica como se describe anteriormente, al procedimiento de atomización. Los inventores también encontraron que una mera mezcla de agua y materia prima o emulsiones

15 termodinámicamente inestables de otro modo, son perjudiciales para el procedimiento y no producirán las redes de estructura cristalina de carbono. La evidencia adicional se proporciona a continuación.

20 Los inventores también encontraron que las emulsiones monofásicas sometidas a atomización y posterior carbonización deberían comprender nanopartículas metálicas que actúan como catalizadores en la formación de estas redes cristalinas. Una concentración creciente de nanopartículas

25 de catalizador metálico mejora aún más los rendimientos. Es

esencial usar microemulsiones bicontinuas o de agua en aceite (aceite en agua), en el que las emulsiones comprenden nanopartículas catalizadoras metálicas, cuyas emulsiones comprenden una fase continua de aceite/tensioactivo, formando así una estructura de red. Las microemulsiones bicontinuas son las más preferidas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Fig. 1A es un diagrama esquemático de un procedimiento continuo de producción de negro de carbón del horno de acuerdo con la presente invención que contiene, a lo largo del eje del reactor **3**, una zona **3a** de combustión, una zona **3b** de reacción y una zona **3c** de terminación, produciendo una corriente de gas **a1** residual caliente en la zona de combustión quemando un combustible a en un gas b que contiene oxígeno y pasando el gas **a1** residual desde la zona **3a** de combustión a la zona **3b** de reacción, rociando (atomizando) una emulsión **c** monofásica en la zona **3b** de reacción que contiene el gas residual caliente, que carboniza dicha emulsión a temperatura incrementada y enfría rápidamente o detiene la reacción en la zona **3c** de terminación rociando en agua **d**, para obtener redes **e** de estructura cristalina de carbono de acuerdo con la invención;

La Fig. 1B es un diagrama esquemático de un procedimiento de producción de negro de carbón semidiscontinuo donde una emulsión **c** monofásica se atomiza a través de una boquilla **4** en la parte superior del reactor **3** en la zona del reactor **3b** a temperaturas elevadas, carbonizando dicha emulsión a la temperatura elevada en la zona **3b** del reactor y que recoge las redes **e** de estructura cristalina de carbono en la parte inferior del reactor. Además, están presentes dos entradas de gas que entran en el reactor desde la parte superior, para agregar gas **f** inerte, preferiblemente nitrógeno para controlar y/o agotar los niveles de oxígeno, y para introducir un gas **g** que contiene carbono en el reactor, preferiblemente acetileno o etileno.

Las Figs. 2A y 2B son imágenes SEM de redes de estructuras de negro de carbón y carbono, respectivamente;

La Fig. 3 muestra una imagen SEM de redes de estructura cristalina de carbono obtenidas en una microemulsión bicontinua con catalizador de metal FeCl_3 de 100 mM;

La Fig. 4 muestra el módulo de elasticidad de acuerdo con ISO 527 para redes de carbono (cuadrados) y fibras de vidrio (círculos), que muestran una resistencia mecánica para las redes cristalinas que es comparable a la de las

fibras. Se encontró que el negro de carbón no aportaba propiedades de refuerzo al composite; y

La Fig. 5 muestra la resistividad de volumen para diferentes compuestos (poliamida PA6; cuadrados; PET: círculos) preparados con diferentes cargas de redes de estructura cristalina de carbono preparadas usando la receta de acuerdo con el ejemplo 1.

REALIZACIONES DE LA INVENCION

1. Un procedimiento para la producción de redes de estructura cristalina de carbono en un reactor **3** que contiene una zona **3b** de reacción y una zona **3c** de terminación, inyectando una microemulsión **c** de agua en aceite o bicontinua que comprende nanopartículas de catalizador metálico, en la zona **3b** de reacción que está a una temperatura superior a 600°C, preferiblemente superior a 700°C, más preferiblemente superior a 900°C, aún más preferiblemente superior a 1000°C, más preferiblemente superior a 1100°C, preferiblemente hasta 3000°C, más preferiblemente hasta 2500°C, lo más preferiblemente hasta 2000°C, para producir redes **e** de estructura cristalina de carbono, transfiriendo estas redes **e** a la zona **3c** de terminación, y enfriando rápidamente o

deteniendo la formación de redes de estructura cristalina de carbono en la zona de terminación rociando en agua **d**.

2. El procedimiento de acuerdo con la realización 1,
5 siendo dicho reactor un reactor **3** de negro de carbón del horno que contiene, a lo largo del eje del reactor **3**, una zona **3a** de combustión, una zona **3b** de reacción y una zona **3c** de terminación, produciendo una corriente de gas **a1** residual caliente en la zona de combustión quemando un combustible a
10 en un gas b que contiene oxígeno y pasando el gas **a1** residual desde la zona **3a** de combustión a la zona **3b** de reacción, rociando una microemulsión **c** de agua en aceite o bicontinua que comprende nanopartículas de catalizador metálico, en la zona **3b** de reacción que contiene el gas residual caliente,
15 que carbonizan dicha emulsión a una temperatura superior a 600°C, preferiblemente superior a 700°C, más preferiblemente superior a 900°C, incluso más preferiblemente superior a 1000°C, más preferiblemente por encima de 1100°C, preferiblemente hasta 3000°C, más preferiblemente hasta
20 2500°C, lo más preferiblemente hasta 2000°C, y enfriando rápidamente o deteniendo la reacción en la zona **3c** de terminación rociando en agua **d**, para producir redes **e** de estructura cristalina de carbono.

3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que la fase oleosa en la emulsión es aromática y/o alifática, que comprende preferiblemente al menos 50% en peso de C14 o superior, en base a el peso total de la fase oleosa.

4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, comprendiendo dicha emulsión al menos 1 mM de nanopartículas de catalizador metálico, teniendo preferiblemente un tamaño de partícula promedio entre 1 y 100 nm.

5. Una red de estructura cristalina de carbono obtenible por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que dichas estructuras de carbono están interconectadas químicamente a través de una multitud de uniones, incluidas las uniones Y y H.

6. La red de acuerdo con la realización 5, que tiene al menos una, preferiblemente al menos dos, más preferiblemente al menos tres, lo más preferiblemente todas las siguientes propiedades:

(i) Número de adsorción de yodo (IAN) de al menos 250 mg/g de acuerdo con ASTM D1510;

(ii) Área de superficie de nitrógeno (N₂SA) de al menos 250 m²/g de acuerdo con ASTM D6556;

(iii) Área de superficie de espesor estadístico (STSA) de al menos 120 m²/g de acuerdo con ASTM D6556;

5 (iv) Número de absorción de aceite (OAN) de al menos 150 cc/100 g de acuerdo con ASTM D2414.

7. La red de acuerdo con la realización 5 o 6, en la que dichas estructuras tienen un espesor promedio de 1-400
10 nm, preferiblemente entre 5 y 350 nm, más preferiblemente hasta 100 nm, en una realización entre 50 y 100 nm, y/o una longitud promedio en el intervalo de 100-10000 nm, preferiblemente 200-5000 nm, más preferiblemente 500-5000 nm; y/o en la que las estructuras tienen una proporción de
15 aspecto promedio de longitud a espesor de al menos 2.

8. Un composite que comprende redes de estructura de carbono de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 5-7, que comprende además uno o más polímeros, por ejemplo para
20 agregar resistencia mecánica, conductividad eléctrica o conductividad térmica a dicho composite en base a polímeros, y en el que dichas redes están en cualquier cantidad de 1-70% en peso, preferiblemente 10-50% en peso, más preferiblemente entre 20-40% en peso, en base a el peso total
25 de polímero en el composite.

9. El composite de acuerdo con la realización 8, que muestra un módulo E que aumenta con la concentración de red medida de acuerdo con ISO 527.

5 10. Uso de una materia prima de negro de carbón emulsionada en un procedimiento de fabricación de negro de carbón, preferiblemente un procedimiento de fabricación de negro de carbón de horno, para producir redes de estructura cristalina de carbono.

10

11. Un procedimiento para la producción semidiscontinua de las redes de estructura cristalina de carbono en un reactor **3** donde se inyecta una microemulsión **c** de agua en aceite o bicontinua que comprende nanopartículas catalizadoras metálicas desde la parte superior del reactor **3**, preferiblemente por pulverización usando una entrada **4** de aerosol, para obtener un aerosol, y en el que dichas redes **e** se forman a una temperatura incrementada de al menos 600°C, preferiblemente 700-1200 ° C y se depositan en la parte inferior del reactor, y en el que la temperatura aumentada se obtiene utilizando pirólisis (por ejemplo, fuente de calor fuera del reactor, usando N2, agotado de oxígeno) o por combustión (fuente de calor dentro del reactor, usando aire u oxígeno).

15

20

12. Un procedimiento para la producción en continuo de las redes de estructura cristalina de carbono en un reactor **3** donde se inyecta una microemulsión **c** de agua en aceite o bicontinua que comprende nanopartículas de catalizador metálico desde la parte superior del reactor **3**, siendo dicho reactor preferiblemente un reactor negro térmico, preferiblemente mediante pulverización utilizando una entrada **4** de aerosol, para obtener un aerosol, y en el que dichas redes **e** se forman a una temperatura incrementada de al menos 600°C, preferiblemente 700-1200°C y se depositan en el fondo del reactor, y en el que la temperatura aumentada se obtiene usando combustión (fuente de calor dentro del reactor, usando aire u oxígeno), pero en el que la emulsión se inyecta solo bajo condiciones de pirólisis.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La invención se puede describir mejor como un procedimiento de fabricación de negro de carbón modificado, en el que se entiende que un aceite adecuado, preferiblemente un aceite que comprende al menos 14 átomos de C (> C14) tal como aceite de materia prima de negro de carbón (CBFS), se proporciona a la zona de reacción de un reactor de negro de carbón como parte de una emulsión monofásica, que es una microemulsión termodinámicamente estable, que comprende

25

nanopartículas de catalizador metálico. La emulsión se proporciona preferiblemente a la zona de reacción mediante pulverización, atomizando así la emulsión en gotitas. Si bien el procedimiento se puede llevar a cabo por lotes o
5 semilotes, el procedimiento de fabricación de negro de carbón modificado se lleva a cabo ventajosamente como un procedimiento continuo. La emulsión monofásica es una microemulsión que comprende nanopartículas de catalizador metálico. La emulsión monofásica preferida comprende aceite
10 de CBFS, y puede denominarse "CBFS emulsionado" en el contexto de la invención.

En una realización, la invención pertenece a un procedimiento para la producción de redes de estructura
15 cristalina de carbono de acuerdo con la invención en un reactor **3** que contiene una zona **3b** de reacción y una zona **3c** de terminación, inyectando una emulsión **c** monofásica, que es una microemulsión que comprende nanopartículas de catalizador metálico, preferiblemente una emulsión que
20 comprende CBFS, de acuerdo con la invención en la zona **3b** de reacción que está a una temperatura superior a 600°C, preferiblemente superior a 700°C, más preferiblemente superior a 900°C, incluso más preferiblemente superior a 1000°C, más preferiblemente por encima de 1100°C,
25 preferiblemente hasta 3000°C, más preferiblemente hasta

2500°C, lo más preferiblemente hasta 2000°C, para producir redes **e** de estructura cristalina de carbono, transfiriendo estas redes **e** a la zona **3c** de terminación y enfriando rápidamente o deteniendo la formación de redes de estructura cristalina de carbono en la zona de terminación mediante atomización de agua **d**. La emulsión monofásica se atomiza preferiblemente en la zona de reacción. Se hace referencia a la figura 1A.

10 En una realización preferida, la invención pertenece a un procedimiento para la producción de redes de estructura cristalina de carbono de acuerdo con la invención en un reactor **3** de negro de carbón de horno que contiene, a lo largo del eje del reactor **3**, una zona **3a** de combustión, una
15 zona **3b** de reacción y una zona **3c** de terminación, produciendo una corriente de gas **a1** residual caliente en la zona de combustión quemando un combustible a en un gas que contiene oxígeno y pasando el gas **a1** residual desde la zona **3a** de combustión a la zona de reacción **3b**, pulverizando
20 (atomizando) una emulsión **c** monofásica de acuerdo con la invención, preferiblemente una microemulsión que comprende nanopartículas de catalizador metálico, preferiblemente una emulsión que comprende CBFS, en la zona **3b** de reacción que contiene el gas residual caliente, que carboniza dicha
25 emulsión a temperaturas elevadas (a una temperatura superior

a 600°C, preferiblemente superior a 700°C, más preferiblemente superior a 900°C, incluso más preferiblemente superior a 1000°C, más preferiblemente por encima de 1100° C, preferiblemente hasta 3000°C, más preferiblemente hasta 2500°C, lo más preferiblemente hasta 2000°C), y enfriando rápidamente o deteniendo la reacción (es decir, la formación de redes **e** de estructura cristalina de carbono) en la zona **3c** de terminación por pulverización en agua **d**. La zona **3b** de reacción comprende al menos una entrada (preferiblemente una boquilla) para introducir la emulsión, preferiblemente por atomización. Se hace referencia a la figura 1A.

Los tiempos de residencia para la emulsión en la zona de reacción del reactor de negro de carbón del horno pueden ser relativamente cortos, preferiblemente en el intervalo de 1-1000 ms, más preferiblemente de 10-100 ms.

De acuerdo con los procedimientos convencionales de fabricación de negro de carbón, la fase oleosa puede ser aromática y/o alifática, que comprende preferiblemente al menos el 50% en peso de C14 o más, más preferiblemente al menos 70% en peso de C14 o más (en base a el peso total del aceite). Lista de aceites típicos que se pueden usar, pero no se limitan a obtener emulsiones estables, son aceites de

materia prima de negro de carbón (CBFS), aceite fenólico, aceites de antraceno, ácidos grasos (cadena corta-media-larga), ésteres de ácidos grasos y parafinas. El aceite es preferiblemente un C14 o superior. En una realización, el
5 aceite tiene preferiblemente una alta aromaticidad. Dentro del campo, la aromaticidad se caracteriza preferiblemente en términos del Índice de Correlación de la Oficina de Minas (BMCI). El aceite tiene preferiblemente un $BMCI > 50$. En una realización, el aceite tiene baja aromaticidad,
10 preferiblemente tiene un $BMCI < 15$.

El CBFS es una fuente de aceite económicamente atractiva en el contexto de la invención, y es preferiblemente una mezcla de hidrocarburos pesados que comprende
15 predominantemente C14 a C50, la suma de C14 - C50 que asciende preferiblemente a al menos el 50% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso de la materia prima. Algunas de las materias primas más importantes utilizadas para producir negro de carbón incluyen el aceite en pasta
20 clarificado (CSO) obtenido del craqueo catalítico fluido de gasóleos, el residuo del craqueador de etileno del craqueo con vapor de nafta y los aceites de alquitrán de hulla. La presencia de parafinas ($< C15$) reduce sustancialmente su idoneidad, y se prefiere una mayor aromaticidad. La
25 concentración de compuestos aromáticos determina la rata a

la que se forman los núcleos de carbono. La materia prima de negro de carbón tiene preferiblemente un alto BMCI para poder ofrecer un alto rendimiento con una mínima aportación de calor, lo que reduce el coste de fabricación. En una
5 realización preferida, y de acuerdo con las especificaciones actuales del CBFS, el aceite, que incluye las mezclas de aceite, tiene un valor BMCI de más de 120. Si bien la persona experta en la técnica no tiene dificultades para entender cuáles son los CBFS adecuados, solo se menciona como guía
10 que - desde una perspectiva de rendimiento - un valor de BMCI para CBFS es preferiblemente mayor que 120, incluso más preferiblemente mayor que 132. La cantidad de asfaltenos en el aceite es preferiblemente menor que 10% en peso, preferiblemente menor que 5.0% en peso del peso de CBFS. El
15 CBFS tiene preferiblemente un bajo contenido de azufre, dado que el azufre afecta negativamente a la calidad del producto, conduce a un menor rendimiento y corroe el equipo.

Se prefiere que el contenido de azufre del aceite de
20 acuerdo con ASTM D1619 sea inferior al 8.0% en peso, preferiblemente por debajo del 4.0% en peso, más preferiblemente inferior al 2.0% en peso.

La emulsión, preferiblemente una emulsión que comprende
25 CBFS, es una "emulsión monofásica" que se entiende que

significa que la fase de aceite y la fase de agua aparecen ópticamente como una mezcla miscible que no muestra una separación física de aceite, agua o tensioactivos a simple vista. La emulsión monofásica puede ser una macroemulsión o una microemulsión, y puede ser estable ya sea cinéticamente o termodinámicamente. El procedimiento mediante el cual una emulsión se rompe por completo (coalescencia), es decir, el sistema se separa en fases de aceite y agua a granel, generalmente se considera controlado por cuatro mecanismos diferentes de pérdida de gotas, es decir, floculación browniana, cremas, floculación de sedimentación y desproporción.

Una "emulsión monofásica estable" en el contexto de la invención se entiende que significa que la emulsión no muestra una separación física visible para el ojo, preferiblemente reflejada en términos de que la emulsión no muestra ningún cambio en el pH en más de 1.0 unidades de pH y/o la emulsión no muestra ningún cambio en la viscosidad en más del 20%, durante un período de tiempo que excede el tiempo de producción de la red de estructura de carbono. El término "estable" puede significar "termodinámicamente estable" o "cinéticamente estable" (agregando energía, es decir, a través de la mezcla). En la práctica, la emulsión de una sola fase se considera estable si no se produce una

descomposición óptica, es decir, se retiene una sola fase, durante un período de al menos 1 minuto después de la preparación de la emulsión. Por lo tanto, se prefiere que la emulsión mantenga su pH dentro de 1.0 unidades de pH y/o su viscosidad con menos del 20% de variación durante un período de tiempo de al menos 1 minuto, preferiblemente al menos 5 minutos después de la preparación. Si bien para fines de manejo se prefiere una estabilidad extendida, se observa que el procedimiento de fabricación todavía puede beneficiarse del uso de emulsiones estables en períodos de tiempo relativamente cortos de 1 minuto, preferiblemente 5 minutos: al agregar energía (mezclar) la estabilidad de la emulsión puede ser prolongada, y a corto plazo la estabilidad se puede extender utilizando la mezcla en línea. Si bien las macroemulsiones no son termodinámicamente estables, y siempre volverán a sus fases de aceite y agua separadas, inmiscibles, originales, la rata de descomposición puede ser lo suficientemente lenta como para que sea cinéticamente estable durante el procedimiento de fabricación.

20

Siempre que se obtenga una emulsión estable de una sola fase, las cantidades de agua y aceite no se consideran limitantes, pero se observa que las cantidades reducidas de agua (y las cantidades aumentadas de aceite) mejoran los rendimientos. El contenido de agua está típicamente entre el

25

5 y el 50% en peso de la emulsión, preferiblemente el 10-40% en peso, incluso más preferiblemente hasta el 30% en peso, más preferiblemente el 10-20% en peso de la emulsión. Si bien se pueden considerar mayores cantidades de agua, será a costa del rendimiento. Sin desear estar limitados por ninguna teoría, los inventores creen que la fase de agua se atribuye a la forma y morfología de las redes así obtenidas.

La elección de los tensioactivos no se considera un factor limitante, siempre que la combinación de aceite, agua y tensioactivos dé lugar a una microemulsión estable como se define aquí anteriormente. Como orientación adicional para la persona experta en la técnica, se observa que el tensioactivo puede seleccionarse en base a la hidrofobicidad o hidrofiliidad del sistema, es decir, el equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB). El HLB de un tensioactivo es una medida del grado en que es hidrófobo o lipofílico, determinado mediante el cálculo de valores para las diferentes regiones de la molécula, de acuerdo con el método de Griffin o Davies. El valor de HLB apropiado depende del tipo de aceite y la cantidad de aceite y agua en la emulsión, y la persona experta en la técnica puede determinarlo fácilmente sobre la base de los requisitos de retención de una emulsión monofásica termodinámicamente estable como se define anteriormente. Se encuentra que una emulsión que

comprende más de 50% en peso de aceite, preferiblemente que tiene menos de 30% en peso de fase acuosa, se estabilizaría mejor con un tensioactivo que tenga un valor HLB superior a 7, preferiblemente superior a 8, más preferiblemente superior a 9, muy preferiblemente superior 10. Por otro lado, una emulsión con al menos 50% en peso de aceite se estabilizaría mejor con un tensioactivo que tenga un valor HLB por debajo de 12, preferiblemente por debajo de 11, más preferiblemente por debajo de 10, lo más preferiblemente por debajo de 9, particularmente por debajo de 8. El tensioactivo es preferiblemente seleccionado para ser compatible con la fase oleosa. En caso de que el aceite sea una emulsión que comprende CBFS con un CBFS, se prefiere un tensioactivo con alta aromaticidad, mientras que un aceite con bajo BMCI, tal como el caracterizado por BMCI <15, se estabilizaría mejor usando tensioactivos alifáticos. El tensioactivo pueden ser catiónico, aniónico o no iónico, o una mezcla de los mismos. Se prefieren uno o más tensioactivos no iónicos con el fin de aumentar los rendimientos, ya que no quedarán iones residuales en el producto final. Con el fin de obtener una corriente de gas de cola limpia, la estructura de tensioactivo es preferiblemente baja en azufre y nitrógeno, preferiblemente libre de azufre y nitrógeno. Ejemplos no limitantes de tensioactivos no iónicos típicos que pueden usarse para obtener emulsiones estables son series

disponibles comercialmente de tween, span, Hypermer, Pluronic, Emulan, Neodol, Triton X y Tergitol.

En el contexto de la invención, una microemulsión es una dispersión hecha de agua, aceite (preferiblemente CBFS) y tensioactivo(s), que es un líquido individual ópticamente isotrópico y termodinámicamente estable con un diámetro de dominio dispersado que varía aproximadamente de 1 a 500 nm, preferiblemente de 1 a 100 nm, usualmente de 10 a 50 nm. En una microemulsión, los dominios de la fase dispersa son ya sea globulares (es decir, gotas) o interconectados (para dar una microemulsión bicontinua). En una realización preferida, las colas de tensioactivo forman una red continua en la fase oleosa de una emulsión de agua en aceite (aceite en agua) o una emulsión bicontinua. Los dominios de agua deben contener un catalizador metálico, preferiblemente que tienen un tamaño de partícula promedio entre 1 nm y 100 nm.

La emulsión monofásica, es decir, una microemulsión de aceite en agua o bicontinua, preferiblemente una microemulsión bicontinua, comprende además nanopartículas catalizadoras metálicas que tienen preferiblemente un tamaño de partícula promedio entre 1 y 100 nm. Las personas expertas encontrarán una amplia guía en el campo de los nanotubos de carbono (CNT) para producir y utilizar este tipo de

nanopartículas. Se encuentra que estas nanopartículas metálicas mejoran la formación de la red en términos de tanto ratas y rendimientos, como reproducibilidad. Los métodos para fabricar nanopartículas metálicas adecuadas se encuentran en Vinciguerra et al. *Growth mechanisms in chemical vapour deposited carbon nanotubes* Nanotechnology (2003) 14, 655; Perez-Cabero et al. "Growing mechanism of CNTs: a kinetic approach" J. Catal. (2004) 224, 197-205; Gavillet et al. "Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes" Carbon. (2002) 40, 1649-1663 y Amelinckx et al. "A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes" Science (1994) 265, 635-639, su contenido sobre la fabricación de nanopartículas metálicas se incorpora aquí como referencia.

Las nanopartículas de catalizador metálico se utilizan en una microemulsión bicontinua o aceite en agua, preferiblemente una microemulsión bicontinua o aceite en agua que comprende CBFS. En una realización, la microemulsión bicontinua es la más preferida. Ventajosamente, la uniformidad de las partículas metálicas se controla en dicha microemulsión (bicontinua) mezclando una primera microemulsión (bicontinua) en la que la fase acuosa contiene una sal de complejo metálico que puede reducirse hasta las

partículas metálicas definitivas, y una segunda microemulsión (bicontinua) en la que la fase acuosa contiene un reductor capaz de reducir dicha sal de complejo metálico; al mezclar el complejo metálico se reduce, formando así partículas metálicas. El ambiente controlado de la emulsión (bicontinua) estabiliza las partículas contra la sinterización o la maduración de Ostwald. El tamaño, las concentraciones y la durabilidad de las partículas de catalizador se controlan fácilmente. Se considera una experimentación rutinaria ajustar el tamaño de partícula de metal promedio dentro del intervalo anterior, por ejemplo, modificando la proporción molar de precursor de metal frente al agente reductor. Un aumento en la cantidad relativa de agente reductor produce partículas más pequeñas. Las partículas metálicas así obtenidas son monodispersas, las desviaciones del tamaño de partícula promedio están preferiblemente dentro del 10%, más preferiblemente dentro del 5%. Además, la tecnología actual no proporciona restricción sobre el precursor de metal real, siempre que pueda reducirse. Ejemplos no limitantes de especies catalizadoras efectivas son los metales nobles (Pt, Pd, Au, Ag), elementos de la familia del hierro (Fe, Co y Ni), Ru y Cu. Los complejos metálicos adecuados son, pero no se limitan a, (i) precursores de platino tales como H_2PtCl_6 ; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; K_2PtCl_4 ; $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$;

$\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, (ii) precursores de rutenio tales como $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$; $\text{Ru}(\text{dip})_3\text{Cl}_2$ [dip = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina]; RuCl_3 , o (iii) precursores de paladio tales como $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, o (iv) precursores de níquel, tales como $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{AOT})_2$ [AOT = bis(2-etilhexil)sulfosuccinato]. Los agentes reductores adecuados no limitantes son gas de hidrógeno, hidruro de boro de sodio, bisulfato de sodio, hidracina o hidrato de hidrazina, etilen glicol, metanol y etanol. También son adecuados ácido cítrico y dodecilamina. El tipo de precursor de metal no es una parte esencial de la invención. El metal de las partículas de la microemulsión (bicontinua) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en Pt, Pd, Au, Ag, Fe, Co, Ni, Ru y Cu, y mezclas de los mismos, con el fin de controlar la morfología de las redes de estructuras de carbono finalmente formadas. Las nanopartículas de metal terminan incrustadas dentro de estas estructuras donde las partículas de metal están físicamente unidas a las estructuras. Si bien no hay una concentración mínima de partículas metálicas en la que se forman estas redes -de hecho, las redes se forman utilizando el procedimiento de fabricación de negro de carbón modificado de acuerdo con la invención- se encontró que los rendimientos aumentan con las concentraciones de partículas metálicas. En una realización preferida, la concentración de

metal activo es al menos 1 mM, preferiblemente al menos 5 mM, preferiblemente al menos 10 mM, más preferiblemente al menos 15 mM, más preferiblemente al menos 20 mM, particularmente al menos 25 mM, lo más preferiblemente hasta 5 a 3500 mM, preferiblemente hasta 3000 mM. En una realización, las nanopartículas metálicas comprenden hasta 250 mM. Estas son concentraciones del catalizador en relación con la cantidad de la fase acuosa de la microemulsión (bicontinua).

10 La atomización de la emulsión monofásica, preferiblemente una emulsión que comprende CBFS, se realiza preferiblemente mediante pulverización, utilizando un sistema **4** de boquilla, que permite que las gotas de emulsión entren en contacto con el gas **a1** residual caliente en la 15 zona **3b** de reacción, resultando en la carbonización tradicional, la formación de redes y la posterior aglomeración, para producir redes **e** de estructura cristalina de carbono de acuerdo con la invención. La etapa de inyección implica preferiblemente temperaturas incrementadas por 20 encima de 600°C, preferiblemente entre 700 y 3000°C, más preferiblemente entre 900 y 2500°C, más preferiblemente entre 1100 y 2000°C.

En un aspecto diferente pero relacionado de la 25 invención, la invención pertenece a un procedimiento para la

producción semidiscontinua de las redes de estructura cristalina de carbono de acuerdo con la invención en un reactor **3** donde se inyecta una emulsión **c** monofásica de acuerdo con la invención desde la parte superior del reactor **3**, preferiblemente mediante pulverización usando una entrada **4** de aerosol, para obtener un aerosol, y en el que dichas redes **e** se forman a una temperatura de al menos 600°C, preferiblemente 700-1200°C y se depositan en el fondo del horno del reactor. La temperatura elevada y las condiciones de reacción se pueden lograr usando pirólisis (por ejemplo, fuente de calor fuera del reactor, usando N₂, agotado de oxígeno) o por combustión (fuente de calor dentro del reactor, usando aire u oxígeno). En una realización adicional, el procedimiento semidiscontinuo se opera convenientemente con un gas de alimentación de carbono por encima de su temperatura de craqueo, tal como metano, etano, propano, butano, etileno, acetileno y propileno, monóxido de carbono, hidrocarburos oxigenados tales como metanol; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, benceno y naftaleno, y mezclas de los anteriores, por ejemplo monóxido de carbono y metano. Se hace referencia a la figura 1B. Los tiempos de residencia típicos se extienden en comparación con el procedimiento de negro de horno preferido, con los tiempos de residencia de la emulsión en el reactor típicamente en el orden de 1 hora a 7 días, más

preferiblemente de 8 horas a 3 días. La emulsión monofásica es como se definió anteriormente, es decir, una microemulsión de agua en aceite (aceite en agua) o una microemulsión bicontinua que comprende nanopartículas de catalizador metálico.

Relacionado con ello, la invención también pertenece a un procedimiento para la producción en continuo de las redes de estructura cristalina de carbono en un reactor **3** donde que se inyecta una emulsión **c** monofásica de acuerdo con la invención desde la parte superior del reactor **3**, siendo dicho reactor preferiblemente un reactor de negro térmico, preferiblemente mediante pulverización utilizando una entrada **4** de aerosol, para obtener un aerosol, y en el que dichas redes **e** se forman a una temperatura incrementada de al menos 600°C, preferiblemente 700-1200°C y se depositan en el fondo del reactor, y en el que la temperatura aumentada se obtiene usando combustión (fuente de calor dentro del reactor, usando aire u oxígeno), pero en el que la emulsión se inyecta solo bajo condiciones de pirólisis. En una realización adicional, el procedimiento continuo de 'pirólisis' que abarca un paso de combustión inicial se opera convenientemente con un gas de alimentación de carbono por encima de su temperatura de craqueo tal como metano, etano, propano, butano, etileno, acetileno y propileno, monóxido de

carbono, hidrocarburos oxigenados tal como metanol; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, benceno y naftaleno, y mezclas de los anteriores, por ejemplo monóxido de carbono y metano. Se hace referencia a la figura 1B. El tiempo de residencia para la emulsión en el reactor está preferiblemente en el intervalo de 1 a 600 segundos, más preferiblemente de 5 a 60 segundos. La emulsión monofásica es como se definió anteriormente, es decir, una microemulsión de agua en aceite (aceite en agua) o una microemulsión bicontinua que comprende nanopartículas de catalizador metálico.

De acuerdo con los procedimientos anteriores semidiscontinuos y continuos de la invención, se pueden producir redes de estructura cristalina de carbono (es decir, redes de estructuras cristalinas de carbono). En un aspecto relacionado, la invención se refiere, por lo tanto, a redes de estructura cristalina de carbono obtenidas por o mediante el procedimiento de la invención. Se entiende que el término "estructuras de carbono" comprende alótropos de carbono con base en sp^2 cristalinos, es decir, sustancias en las que un átomo de carbono está unido a tres átomos de carbono vecinos en un patrón hexagonal, que incluye grafeno, fullereno, nanofibras de carbono y nanotubos de carbono. El método de la invención permite el crecimiento de redes de estructuras

cristalinas de carbono formadas a partir de estructuras de carbono que están interconectadas químicamente a través de una multitud de uniones, que incluyen las uniones Y y H. En el contexto de la invención, se entiende preferiblemente que una "red" comprende al menos 3, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 10, más preferiblemente al menos 100, más preferiblemente al menos 500 nodos conectados químicamente.

Las redes tienen preferiblemente al menos una, preferiblemente al menos dos, más preferiblemente al menos tres, lo más preferiblemente todas las siguientes propiedades:

(i) Número de adsorción de yodo (IAN) de al menos 250 mg/g, más preferiblemente al menos 300 mg/g, preferiblemente 300-1000 mg/g, de acuerdo con ASTM D1510;

(ii) Área de superficie de nitrógeno (N2SA) de al menos 250 m²/g, más preferiblemente al menos 300 m²/g, preferiblemente 300-1000 m²/g, de acuerdo con ASTM D6556;

(iii) Área de superficie de espesor estadístico (STSA) de al menos 120 m²/g, más preferiblemente al menos 150 m²/g, preferiblemente 150-1000 m²/g, de acuerdo con ASTM D6556;

(iv) Número de absorción de aceite (OAN) de al menos 150 cc/100 g, preferiblemente de 150-500 cc/100 g de acuerdo con ASTM D2414,

en la que:

5

IAN = Número de adsorción de yodo: el número de gramos de yodo adsorbido por kilogramo de negro de carbón bajo condiciones específicas según lo definido en ASTM D1510;

10

N2SA = área de superficie de nitrógeno: el área de superficie total del negro de carbón que se calcula a partir de los datos de adsorción de nitrógeno utilizando la teoría B.E.T., según de acuerdo con ASTM D6556;

15

STSA = área de superficie de espesor estadístico: el área de superficie externa del negro de carbón que se calcula a partir de los datos de adsorción de nitrógeno utilizando la teoría de Boer y un modelo de negro de carbón, de acuerdo con ASTM D6556; y

20

OAN = Número de absorción de aceite: el número de centímetros cúbicos de ftalato de dibutilo (DBP) o aceite de parafina absorbido por 100 g de negro de carbón bajo condiciones específicas. El valor OAN es proporcional al

grado de agregación del nivel de estructura del negro de carbón, determinado de acuerdo con la norma ASTM D2414.

Para cada uno de IAN, N2SA (o NSA), STSA y OAN -todos
5 los parámetros típicos para caracterizar los materiales de negro de carbón- las redes exhiben propiedades superiores en comparación con el negro de carbón tradicional. Las redes de la invención se caracterizan preferiblemente por al menos una, preferiblemente al menos dos, más preferiblemente todas
10 (i), (ii) y (iii), ya que estas son formas típicas de caracterizar las propiedades del área de superficie de los materiales. En una realización, las redes exhiben al menos uno de (i), (ii) y (iii), y además cumplen con (iv).

15 Estas estructuras que forman la red se pueden describir como nanofibras, que son sólidas (es decir, no huecas), preferiblemente que tienen un diámetro o espesor promedio de 1-400 nm, más preferiblemente entre 5 y 350 nm, más preferiblemente hasta 100 nm, en una realización 50-100 nm,
20 en comparación con el tamaño de partícula promedio de 8-500 nm para partículas de negro de carbón esféricas. En una realización, la longitud promedio de la fibra (es decir, la distancia promedio entre dos uniones) está preferiblemente en el intervalo de 100-10.000 nm, más preferiblemente 200-
25 5000 nm, más preferiblemente 500-5000 nm, como por ejemplo

puede determinarse usando SEM. Alternativamente, las nanofibras o estructuras pueden describirse preferiblemente en términos de una proporción de aspecto promedio de longitud de fibra a espesor de al menos 2, preferiblemente al menos 3, más preferiblemente al menos 4, lo más preferiblemente al menos 5; en agudo contraste con los agregados amorfos (asociados físicamente) formados a partir de partículas esféricas obtenidas a través de la fabricación convencional de negro de carbón. Los agregados de las redes de estructura de carbono de acuerdo con la invención son típicamente del orden de 0.1-100 micrones, preferiblemente de 1-50 micrones, lo que se observa con el análisis de Difracción Láser y Dispersión de Luz Dinámica.

La invención también se refiere a un composite que comprende redes de estructura de carbono de acuerdo con la invención, que comprende además uno o más polímeros, por ejemplo para añadir resistencia mecánica, conductividad eléctrica o conductividad térmica a dicho composite en base a polímero. Las redes se pueden agregar en cualquier cantidad adaptada al rendimiento deseado, por ejemplo 1-70% en peso, más preferiblemente 10-50% en peso, incluso más preferiblemente entre 20-40% en peso, en base a el peso total de polímero en el composite. En un aspecto, el composite muestra un módulo de elasticidad dependiente de la

concentración de la red (módulo E, es decir, un aumento al aumentar la concentración de las redes), por ejemplo, medido de acuerdo con ISO 527.

5

EJEMPLOS

Ejemplo 1A. Preparación de la red de estructura cristalina de carbono.

10 Se prepararon 100 galones de materia prima que comprende:

a) Aceite de pasta de negro de carbón (aceite CBO o CBFS)

b) Fase acuosa que contiene 3500 mM de sal precursora
15 de metal (FeCl_3)

c) Fase acuosa que contiene un agente reductor (3650 mM de ácido cítrico)

d) Tensioactivo (TritonX; HLB 13.4).

La composición exacta de las microemulsiones (a + b +

20 d) y (a + c + d) se detalla a continuación:

Emulsión	CBO	Agua/ FeCl_3	Agua/CA	TritonX
a+b+d	70%	10%	0%	20%
a+c+d	70%	0%	10%	20%

Ambas microemulsiones (a + b + d) y (a + c + d) se agregaron juntas y se obtuvo una microemulsión monofásica mediante agitación, y dicha microemulsión fue estable durante más de una hora, que fue más largo que toda la
 5 duración del experimento.

Las redes así obtenidas tenían las siguientes características:

10 IAN = 382.5 mg/g, de acuerdo con ASTM D1510

N2SA = 350 m²/g (ASTM D6556)

STSA = 160.6 m²/g (ASTM D6556)

OAN = 170 cc/100 g (ASTM D2414).

Ejemplo 2. Negro de carbón vs red

15

Las redes de carbono de acuerdo con el ejemplo 1 se compararon con el negro de carbon convencional producido utilizando (a). El negro de carbon de grado estándar típicamente tiene un área de superficie de nitrógeno (NSA o
 20 N2SA) que varía hasta 150 m²/g (negro de carbon de caucho de grado N100).

La morfología de las redes de carbono se evaluó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se encontró que
 25 los bloques de construcción de la red de carbono eran fibras

de carbono sólido (nano) enlazadas químicamente de forma covalente con diámetros de fibra promedio inferiores a 100 nm. Por otro lado, los bloques de construcción de negro de carbón eran nódulos en los que las capas grafíticas se organizan en una forma esférica (diámetro 8-300 nm). Las imágenes SEM de bloques de construcción de redes de negro de carbón y carbono se muestran en la figura 2A y 2B, respectivamente. Se encontró que las redes de carbono estaban organizadas en tamaños de agregados de 1 a 100 μm , mientras que los agregados de los negros de carbon oscilaban típicamente entre 85-500 nm.

Ejemplo 3: Efecto de las nanopartículas metálicas.

La concentración de catalizador metálico tuvo un efecto en los rendimientos finales de las reacciones: se prepararon tres microemulsiones bicontinuas de 20 g a partir de isopropilpalmitato (35% en peso), butanol (11.25% en peso), Tween 80 (33.75% en peso), agua (20% en peso). Mientras que el primer lote se preparó sin nanopartículas metálicas, dos lotes implicaron nanopartículas metálicas de FeCl_3 de 50 y 200 mM (en base a ácido cítrico y FeCl_3 con una proporción de 10:1). Cada una de las emulsiones fue estable en toda la duración de los experimentos. El experimento sin nanopartículas metálicas se llevó a cabo al menos 10 veces.

En cada caso, las emulsiones se introdujeron en el medio de un tubo de cuarzo de un reactor térmico de tubo horizontal. El reactor se calentó hasta 750°C (3 K/min) bajo 130 sccm de flujo de nitrógeno y se mantuvo durante 90 min a la misma temperatura. En los primeros 60 minutos, el flujo de gas nitrógeno se redujo a 100 sccm y se añadió gas etileno a un flujo de 100 sccm. Durante los últimos 30 minutos a 750°C, el etileno se purgó del nitrógeno a 130 sccm durante los últimos 30 minutos y el reactor se enfrió.

10

Sólo con nanopartículas metálicas se obtuvieron redes de estructura de carbono. En ninguno de los diez experimentos sin nanopartículas metálicas se encontraron redes. La prueba realizada en presencia de 200 mM de FeCl₃ mostró un aumento de rendimiento de las redes de estructura de carbono, en comparación con los resultados informados con 50 mM de FeCl₃.

15

Una imagen SEM de las redes obtenidas con una microemulsión bicontinua en base a isopropilpalmitato (35% en peso), butanol (11.25% en peso), Tween 80 (33.75% en peso) y agua (20% en peso), con nanopartículas de Fe 100 mM se muestra en la figura 3.

20

25

Ejemplo 4: Gráfico de módulo E en PA6

El polvo de la Red de Carbono, tal como se preparó de acuerdo con la receta del Ejemplo 1, se compuso en diferentes
5 cargas (10, 20, 30, 40% en peso) en Poliamida 6 (Akulon F223D), por medio de un extrusor de doble tornillo ($L/D = 38$, $D = 25$ mm) y en comparación con la fibra de vidrio (Chopvantage 3540) compuesta a 10, 20, 30% en peso de cargas bajo las mismas condiciones. El módulo E se midió de acuerdo
10 con ISO 527, se secó como barras de tensión moldeadas. Los resultados se representan en la figura 4 e indican un rendimiento de las redes de carbono, que es comparable al de las fibras de vidrio. Se descubrió que el negro de carbón no proporciona un refuerzo significativo en el termoplástico,
15 a cualquier concentración.

Ejemplo 5: Gráfico de conductividad eléctrica PA6 y PET.

20 La resistividad volumétrica se midió en diferentes compuestos preparados con una red de carbono preparada usando la receta de acuerdo con el ejemplo 1, en diferentes cargas en Poliamida 6 (Akulon F223D) y PET (Ramapet N1), por medio de un extrusor de doble tornillo ($L/D = 38$, $D = 25$ mm). Los
25 resultados se representan gráficamente en la figura 5. Las

curvas de percolación muestran un buen control de dosificación en el intervalo de disipación estática y que se obtienen altos rendimientos de conducción con altas cargas. Por el contrario, el umbral de percolación de negro de carbón para aplicaciones conductivas se encontró en dosificaciones más bajas, es decir, <20% en peso, y el control de la dosificación en el intervalo de disipación estática no fue satisfactorio. Además, los compuestos de redes de carbono no se desprendieron hasta 30% en peso, mientras que se sabe que los compuestos de negro de carbón también se desprenden a un bajo grado de llenado.

Ejemplo 6: resistencia mecánica

Se encontró que las redes de nanofibras de carbono (bajo IAN, alta cristalinidad) obtenidas mediante el procedimiento de fabricación de negro de carbón modificado de acuerdo con la invención pueden mejorar las propiedades mecánicas de las resinas poliméricas termoplásticas (y termoestables). La adición del 10% en peso de redes de nanofibras de carbono a un copolímero de polipropileno dio como resultado un aumento en la resistencia a la tensión (a la rotura) del 15% y un aumento del módulo de elasticidad del 16% en comparación con la referencia del polímero puro. Se utilizó un Brabender © Plasticorder © para mezclar una cantidad suficiente de redes

de nanofibras de carbono y polipropileno a 210 oC y 80 rpm.

Las muestras se moldearon por compresión y se probaron con un medidor de tensión Instron 3366 10 kN a 23 oC, 50% de HR.

10% de CarbonoX / PP	Módulo (tensión de tracción de Young 0.05% - 0.25%)	Tensión de tracción en el rendimiento o (pendiente cero)	Tensión de tracción en el rendimiento o (pendiente cero)	Tensión de tracción a la rotura (caída de carga automática)	Tensión de tracción en la rotura (caída de carga automática)
	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
Promedio	1459.99	20.05	7.68	19.76	9.80
Desviación estándar	149.72	1.13	0.20	1.14	0.91
	10.3%	5.6%	2.6%	5.8%	9.3%

Referencia de PP	Módulo (tensión de tracción de Young 0.05% - 0.25%)	Tensión de tracción en el rendimiento o (pendiente cero)	Tensión de tracción en el rendimiento o (pendiente cero)	Tensión de tracción a la rotura (caída de carga automática)	Tensión de tracción en la rotura (caída de carga automática)
	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)

	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
Promedio	1258.35	18.95	8.76	17.14	13.54
Desviación	141.14	1.17	0.89	1.37	4.30
estándar	11.2%	6.2%	10.2%	8.0%	31.7%

Ejemplo 7: Producción mediante reactor de plasma.

Redes de nanofibras de carbono producidas mediante el uso de un plasma en lugar de la combustión de un gas de carbono. El gas de plasma utilizado fue nitrógeno (N₂) a 60 kW con una rata de flujo de plasma inicial de 12 Nm³/h. La rata de flujo de argón se fijó a 0.6 Nm³/h. La rata de flujo de la materia prima (emulsión) se fijó a 2.5 kg/h. Se realizaron mediciones de GC para monitorear H₂ y el progreso de la conversión de carbono. La temperatura de inyección se fijó a 1400 oC, el tiempo de residencia aproximado fue de 4 segundos. El material recolectado tiene una densidad de 0.13 g/cc y mostró la presencia de redes de nanofibras de carbono observadas a través de SEM y TEM, véanse figuras. Se determinó que el diámetro promedio de las fibras era de 70 nm, mientras que la longitud intermedia era de 5 a 10 veces el diámetro de las fibras.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de redes de estructura cristalina de carbono en un reactor **3** que contiene una zona **3b** de reacción y una zona **3c** de terminación, inyectando en la zona **3b** de reacción una microemulsión **c** de agua en aceite o bicontinua que comprende nanopartículas de catalizador metálico, la cual está a una temperatura superior a 600°C, preferiblemente superior a 700°C, más preferiblemente superior a 900°C, aún más preferiblemente superior a 1000°C, más preferiblemente superior a 1100°C, preferiblemente hasta 3000°C, más preferiblemente hasta 2500°C, lo más preferiblemente hasta 2000°C, para producir redes **e** de estructura cristalina de carbono, transfiriendo estas redes **e** a la zona **3c** de terminación, y enfriando rápidamente o deteniendo la formación de redes de estructura cristalina de carbono en la zona de terminación rociando agua **d**.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, siendo dicho reactor un reactor **3** de negro de carbón de horno que contiene, a lo largo del eje del reactor **3**, una zona **3a** de combustión, una zona **3b** de reacción y una zona **3c** de terminación, produciendo una corriente de gas **a1** residual caliente en la zona de combustión quemando un combustible **a** en un gas **b** que contiene oxígeno y haciendo pasar el gas **a1**

residual desde la zona **3a** de combustión a la zona **3b** de reacción, rociando una microemulsión **c** de agua en aceite o bicontinua que comprende las nanopartículas de catalizador metálico, en la zona **3b** de reacción que contiene el gas residual caliente, carbonizando dicha emulsión a una temperatura superior a 600°C, preferiblemente superior a 700°C, más preferiblemente superior a 900°C, incluso más preferiblemente superior a 1000°C, más preferiblemente superior a 1100°C, preferiblemente hasta 3000°C, más preferiblemente hasta 2500°C, lo más preferiblemente hasta 2000°C, y enfriando rápidamente o deteniendo la reacción en la zona **3c** de terminación rociando agua **d**, para producir redes **e** de estructura cristalina de carbono.

3. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase oleosa en la emulsión es aromática y/o alifática, que comprende preferiblemente al menos 50% en peso de C14 o superior, en base al peso total de la fase oleosa.

4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicha emulsión al menos 1 mM de nanopartículas de catalizador metálico, teniendo preferiblemente un tamaño de partícula promedio entre 1 y 100 nm.

5. Una red de estructura cristalina de carbono obtenible por el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dichas estructuras de carbono están interconectadas químicamente a través de una multitud de uniones, que incluyen las uniones Y y H.

6. La red de acuerdo con la reivindicación 5, que tiene todas las siguientes propiedades:

(i) Número de adsorción de yodo (IAN) de al menos 250 mg/g de acuerdo con ASTM D1510;

(ii) Área de superficie de nitrógeno (N2SA) de al menos 250 m²/g de acuerdo con ASTM D6556;

(iii) Área de superficie de espesor estadístico (STSA) de al menos 120 m²/g de acuerdo con ASTM D6556;

(iv) Número de absorción de aceite (OAN) de al menos 150 cm³/100 g de acuerdo con ASTM D2414.

7. La red de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en la que dichas estructuras tienen un espesor promedio de 1-400 nm, preferiblemente entre 5 y 350 nm, más preferiblemente hasta 100 nm, en una realización entre 50 y 100 nm, y/o una longitud promedio en el intervalo de 100-10000 nm, preferiblemente 200-5000 nm, más preferiblemente 500-5000 nm; y/o en la que las estructuras tienen una proporción de aspecto promedio de longitud a espesor de al menos 2.

8. Un composite que comprende redes de estructura de carbono de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, que comprende además uno o más polímeros, por ejemplo para agregar resistencia mecánica, conductividad eléctrica o conductividad térmica a dicho composite basado en polímeros, y en el que dichas redes están en cualquier cantidad de 1-70% en peso, preferiblemente 10-50% en peso, más preferiblemente entre 20-40% en peso, en base al peso total de polímero en el composite.

10

9. El composite de acuerdo con la reivindicación 8, que muestra un módulo E que aumenta con la concentración de red medida de acuerdo con ISO 527.

15

10. Uso de una materia prima de negro de carbón emulsionado en un procedimiento de fabricación de negro de carbón, preferiblemente un procedimiento de fabricación de negro de carbón de horno, para producir redes de estructura cristalina de carbono.

20

11. Un procedimiento de producción semi-discontinua de las redes de estructura cristalina de carbono en un reactor **3** donde se inyecta una microemulsión **c** de agua en aceite o bicontinua que comprende nanopartículas de catalizador metálico desde la parte superior del reactor **3**,

25

preferiblemente por pulverización usando una entrada **4** de aerosol, para obtener un aerosol, y en el que dichas redes **e** se forman a una temperatura incrementada de al menos 600°C, preferiblemente 700-1200°C y se depositan en la parte inferior del reactor, y en el que la temperatura aumentada se obtiene usando pirólisis (por ejemplo, fuente de calor fuera del reactor, usando N₂, agotado de oxígeno) o por combustión (fuente de calor dentro del reactor, usando aire u oxígeno).

10

12. Un procedimiento de producción en continuo de las redes de estructura cristalina de carbono en un reactor **3** donde se inyecta una microemulsión **c** de agua en aceite o bicontinua que comprende nanopartículas de catalizador metálico desde la parte superior del reactor **3**, siendo dicho reactor preferiblemente un reactor de negro térmico, preferiblemente mediante pulverización utilizando una entrada **4** de aerosol, para obtener un aerosol, y en el que dichas redes **e** se forman a una temperatura incrementada de al menos 600°C, preferiblemente 700-1200°C y se depositan en el fondo del reactor, y en el que la temperatura aumentada se obtiene usando combustión (fuente de calor dentro del reactor, usando aire u oxígeno), pero en el que la emulsión se inyecta solo bajo condiciones de pirólisis.

25

RESUMEN

La invención pertenece a un procedimiento de producción de redes de estructura cristalina de carbono en un reactor **3** que contiene una zona **3b** de reacción y una zona **3c** de terminación, inyectando en la zona **3b** de reacción una microemulsión **c** termodinámicamente estable, que comprende nanopartículas de catalizador metálico, la cual está a una temperatura superior a 600°C, preferiblemente superior a 700°C, más preferiblemente superior a 900°C, aún más preferiblemente superior a 1000°C, más preferiblemente superior a 1100°C, preferiblemente hasta 3000°C, más preferiblemente hasta 2500°C, lo más preferiblemente hasta 2000°C, para producir redes **e** de estructura cristalina de carbono, transfiriendo estas redes **e** a la zona **3c** de terminación, y enfriando rápidamente o deteniendo la formación de redes de estructura cristalina de carbono en la zona de terminación rociando en agua **d** .

Fig. 1A

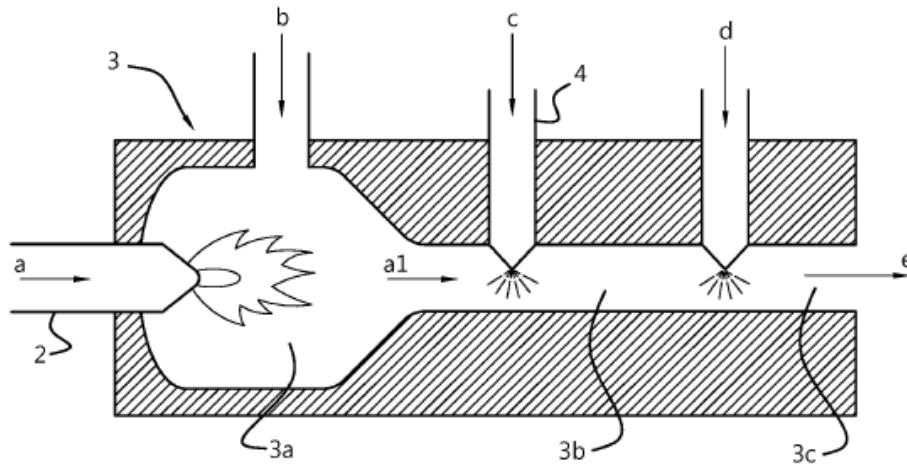


Fig. 1B

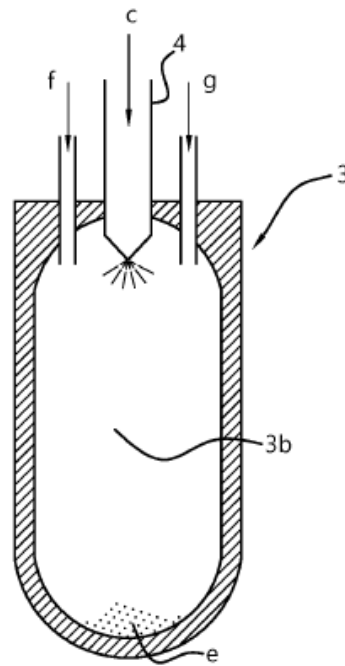


Fig. 2A

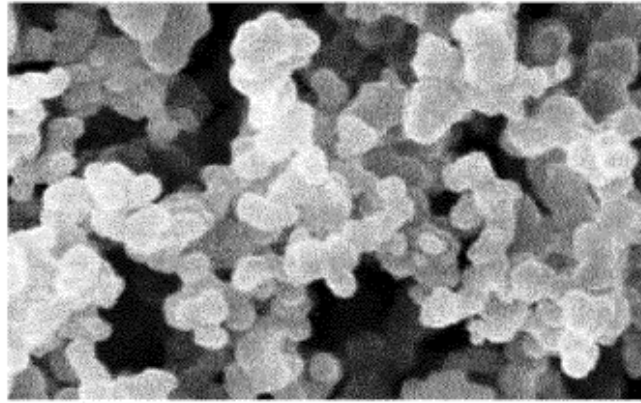


Fig. 2B

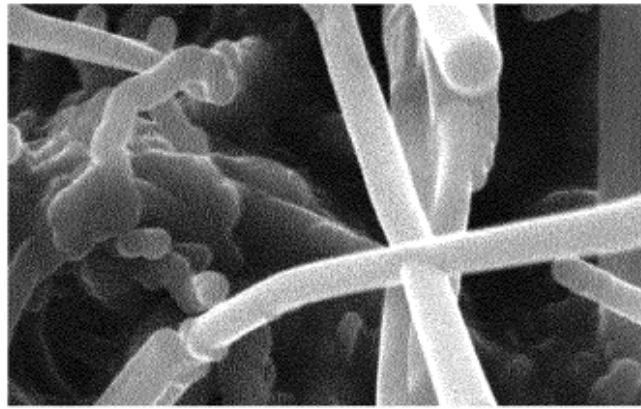


Fig. 3

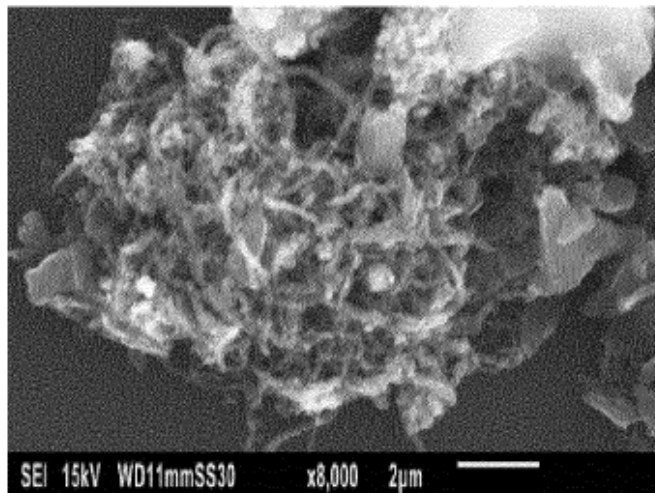


Fig. 4

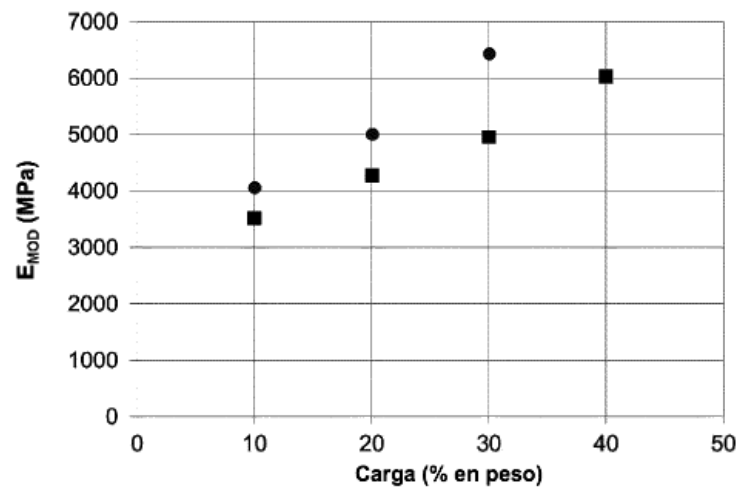


Fig. 5

