

Politecnico di Milano

Assolombarda

Milano, 16 Maggio 2013

**Produzione di Nanotubi di Carbonio Multiparete
Ottimizzazione di Processo**

Prof. Carlo Mazzocchia

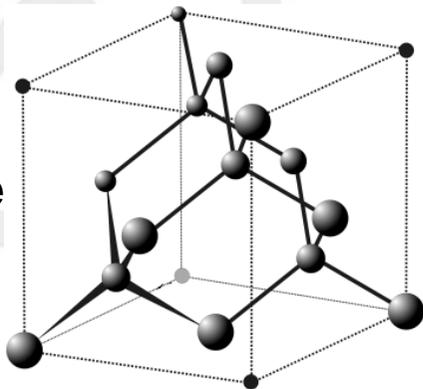
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"

Introduzione

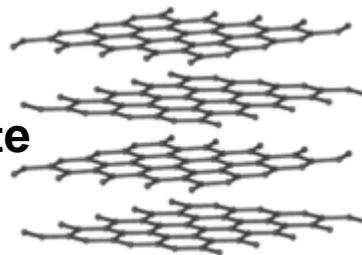
- ✓ Dopo la scoperta nel 1991 da parte di Iijima dei nanotubi di carbonio e dell'individuazione di alcune loro eccezionali proprietà meccaniche, elettriche e termiche, sono state condotte ricerche in tutto il mondo sia a livello fondamentale sia a livello applicativo.
- ✓ In questa conferenza saranno soprattutto esaminati gli aspetti applicativi.
- ✓ In particolare si esamineranno alcuni metodi di produzione dei nanotubi di carbonio considerandone la scalabilità.
- ✓ In pochi anni si è passati da metodi di produzione su scala di laboratorio di qualche grammo di nanotubi al giorno a metodi che consentono l'ottenimento di quantità dell'ordine di 1000 Kg./d
- ✓ Tali produzioni sono state rese possibili grazie allo sviluppo di tecnologie di sintesi idonee alla scalabilità del processo.
- ✓ Un fattore determinante per l'affermarsi della produzione di nanotubi di carbonio è il costo che, essendo progressivamente diminuito, ha reso possibile gli impieghi in molteplici settori industriali.
- ✓ Un problema essenziale per la commercializzazione dipende dalla capacità di sfruttare al massimo le proprietà dei nanotubi di carbonio.
- ✓ **Tale possibilità è connessa alla funzionalizzazione ed alla dispersione dei nanotubi nelle matrici in cui vengono inseriti dato che essi si producono sotto forma di aggregati e che come tali non hanno le proprietà ottimali caratteristiche dei singoli nanotubi.**

Forme allotropiche del carbonio

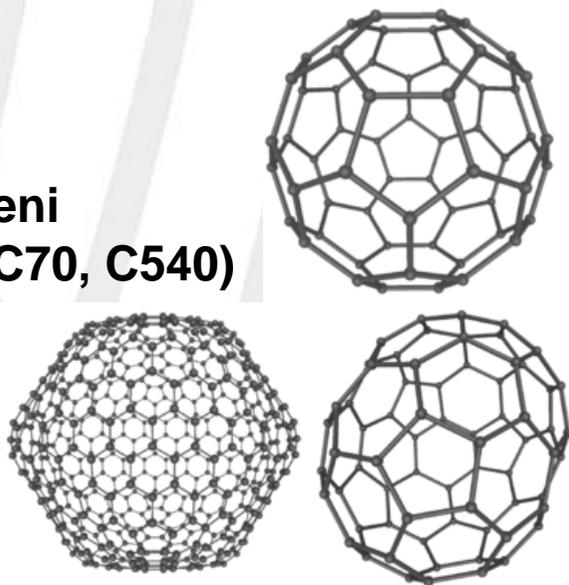
Diamante



Grafite



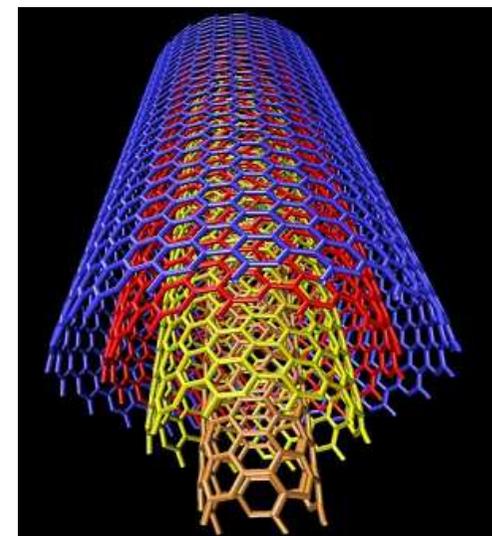
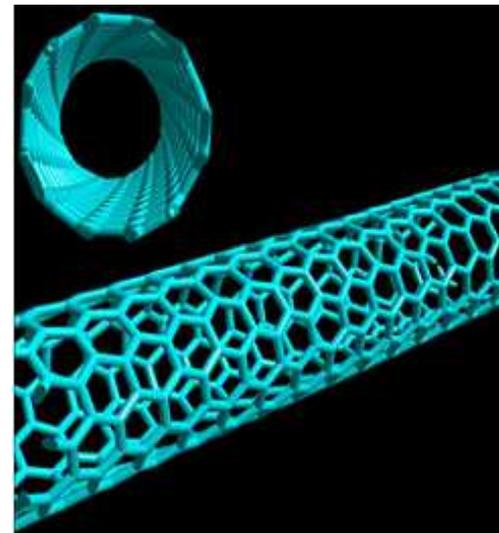
**Fullereni
(C60, C70, C540)**



Nanotubi

SWNT

MWNT



Forme allotropiche del carbonio

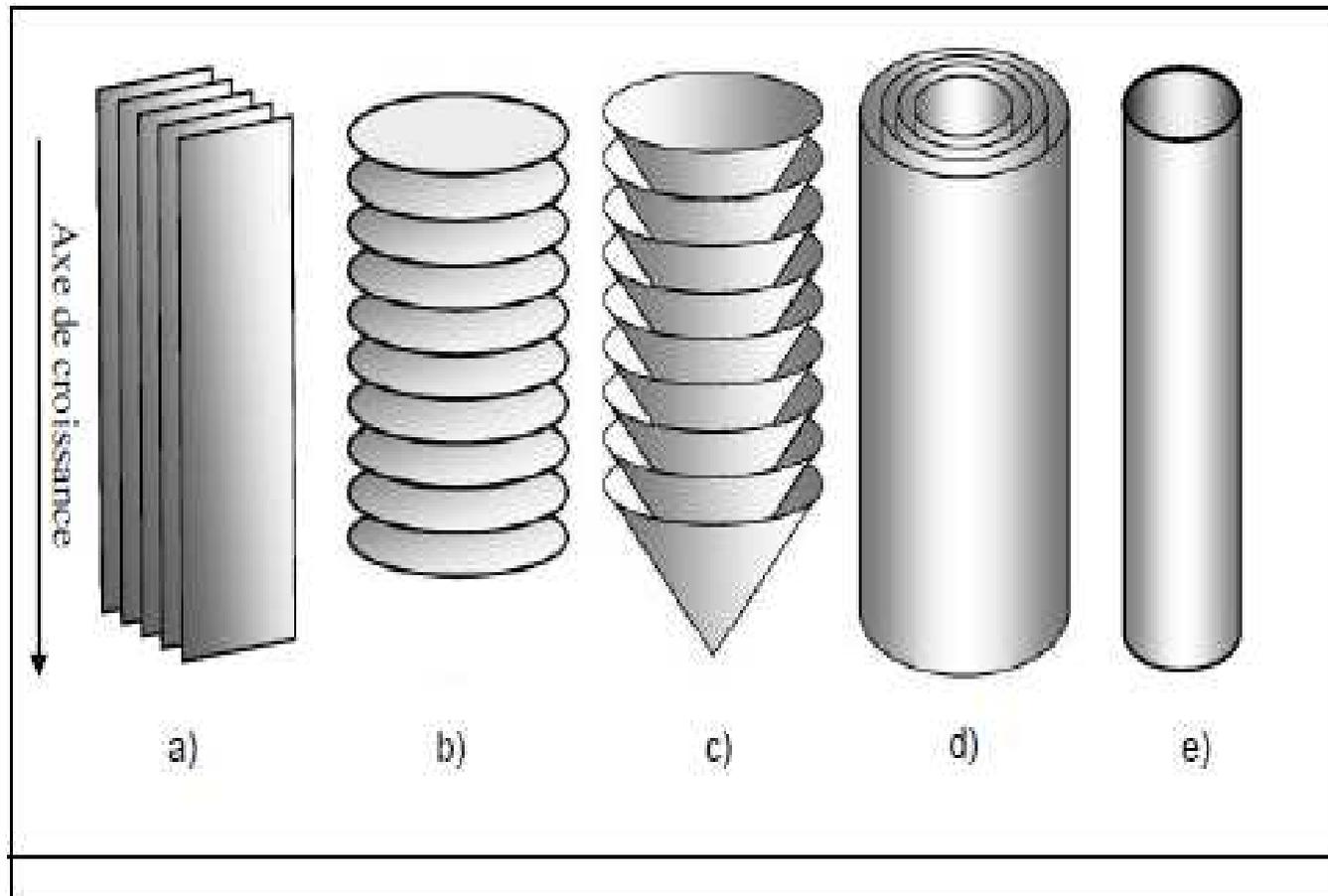


Figure 1.9 : Représentation schématique des principales formes de nanofibres et nanotubes de carbone : a) CNF-R, b) CNF-P, c) CNF-H, d) MWCNT et e) SWCNT.

CARATTERISTICHE DELLE FIBRE DI CARBONIO

	Modulo	Basso	Medio	Alto	Molto Alto
	Nome	HT <i>(alta tenacità)</i>	IM <i>(modulo medio)</i>	HM <i>(modulo alto)</i>	UHM <i>(modulo ultra alto)</i>
	Origine	Pece	PAN	Pece/PAN	Pece/PAN
Densità (g/cm ³)		1.78	1.76-1.80	1.79-1.80	1.90-2.00
Modulo a trazione (MPa)		240.000	325.000	400.000	450.000
Carico a trazione (MPa)		4.300	5.000	2.400	3.500
Conducibilità termica (W/mK)		17	17	17	-
Calore specifico (J/KgK)		710	710	710	-
Resistività di volume (Ω/cm)		1.5 10 ⁻³	1.5 10 ⁻³	0.9 10 ⁻³	-

Esempi di micrografie TEM di CNT e CNF

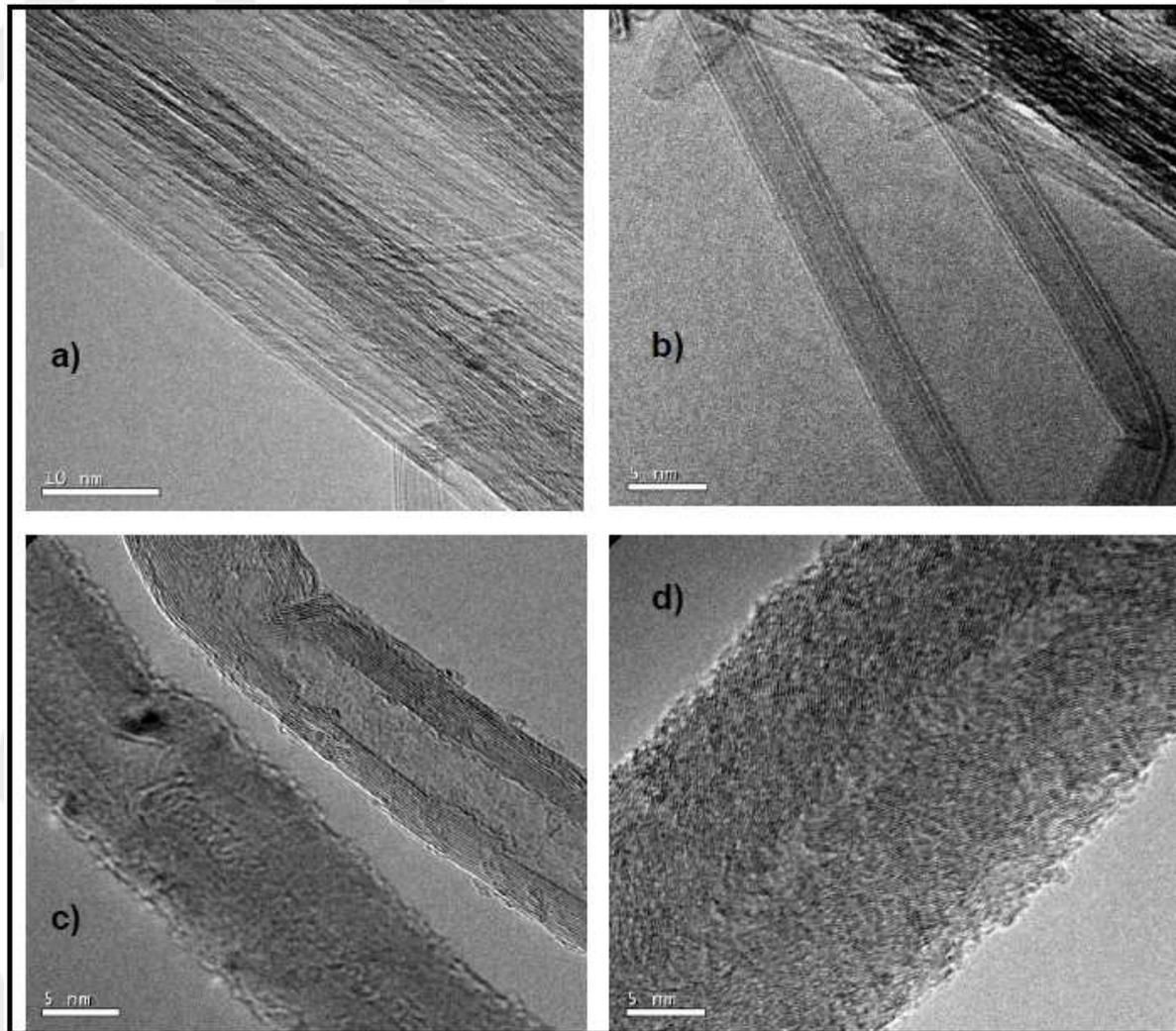


Figure I.12 : Clichés MET de nanomatériaux carbonés produits au laboratoire :
a) « bundles » de SWCNTs, b) DWCNTs, c) MWCNTs et d) CNF-H.

Proprietà a confronto NTC vs NFC

	NTC	NFC
ρ [g/cm ³]	0.5	1.8
A_s [m ² /g]	200-350	20-50
λ [W/m·K]	3000	> 600
ζ [$\Omega \cdot m$]	10^{-6}	10^{-3}
Modulo di Young [GPa]	1200	500
Carico di rottura a trazione [GPa]	≈ 150	7

Principali produttori mondiali di CNT

	Manufacturers	Annual production capacity (Metric tonnes)	Processing routes	Country
SWCNTs	Unidym, Inc. (acquired by Wisepower Co.), http://www.unidym.com	1.5	High-pressure carbon monoxide (HiPco)	USA
	Toray Industries, Inc. http://www.toray.com	1.5	CCVD	Japan
	Mitsubishi Rayon Co. Ltd. http://www.mrc.co.jp/english/index.html	1.2	CVD	Japan
	SouthWest NanoTechnologies Inc. http://www.swentnano.com	1.0	Cobaltmolybdenum catalyst (CoMoCAT)*	USA
	Kleancarbon Inc. http://www.kleancarbon.com	1.0	CVD	Canada
MWCNTs	Showa Denko K.K. http://www.sdk.co.jp/english	500	CCVD	Japan
	CNano Technology Limited http://www.cnanotechnology.com	500	CCVD	USA
	Nanocyl S.A., http://www.nanocyl.com *	400	CCVD	Belgium
	Bayer MaterialScience AG http://www.bayermaterialscience.com	260	CCVD	Germany
	Arkema Inc. http://www.arkema-inc.com	50	CCVD	France
	Hyperion Catalysis International, Inc. http://www.hyperioncatalysis.com	50	CVD	USA

Table 2: Major Carbon Nanotubes Producers and their Annual Production Capacity for 2010. * Nanocyl also produces SWCNTs and DWCNTs, but on a smaller scale.

Scale-up del processo: esempio Arkema



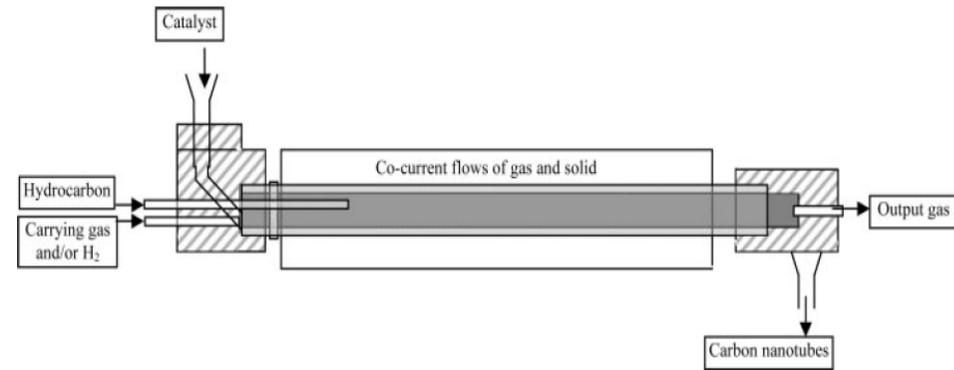
Scale-up del processo: esempio Bayer

Lab Scale in operation	Bench Scale in operation	Pilot Scale-1 in operation	Pilot Scale-2 2009 design and planning	Production Scale Vision 2011? design and planning
ID = 0.05 m reactor Quartz glass	ID = 0.1 m reactor 3-5 tons p.a.	Reactor 1 30 tons p.a. Reactor 2 30 tons p.a.	Fluidized bed 200 tons p.a.	Fluidized bed 3000 tons p.a.
ID = 0.05 m reactor Steel				
Parallelized fixed bed reactors for catalyst development				

Esempio Nanocyl

Reattore in continuo a tamburo rotante

- ✓ Catalizzatore: Fe-Co/ Al₂O₃
- ✓ Sorgente di carbonio: C₂H₄
- ✓ P: 1 atm
- ✓ T: 700 °C :
- ✓ Velocità di rotazione del reattore: 0,5 - 5 rpm
- ✓ L'angolo di inclinazione dipende dalla velocità di rotazione



- Questa tecnologia è stata scelta perché la cinetica di sintesi dei nanotubi di carbonio dalla decomposizione d'idrocarburi è lenta, e perché il rapporto tra il volume di prodotto e il volume del catalizzatore è molto grande (più di 50).
- La rotazione del reattore permette un buon contatto tra i gas reagenti e le particelle nel corso della reazione, quindi il sistema tende ad essere omogeneo.

Progetto POLIMI

- ✓ Il progetto POLIMI per i NTC multi-parete vede coinvolti due gruppi di ricerca: uno, coordinato dal Prof. Mazzocchia, si occupa della produzione e della purificazione dei NTC; l'altro, coordinato dal Prof. Citterio, studia la funzionalizzazione e la dispersione dei NTC con finalità applicative;
- ✓ Un altro gruppo di ricerca dell'università di Napoli 'Federico II', guidato dal prof. Acierno, ha creduto al progetto, sostenendolo anche economicamente. Il gruppo studia i nanocompositi a matrice polimerica, prodotti tramite estrusione.

Progetto POLIMI

- Lo scopo essenziale di questo lavoro è stato quello di mostrare se fosse possibile sviluppare un **processo di produzione di MWCNT scalabile a livello applicativo.**
- Per la produzione dei MWCNT è in realtà fondamentale studiare la scalabilità di tutte e tre le sezioni che sono alla base di questa produzione:
 - a) Preparazione del catalizzatore
 - b) Processo di produzione dei MWCNT e recupero
 - c) Purificazione dei MWCNT

Reattore a letto fluido FBCCVD

Impianto

Reattore tubolare

FLUSSIMETRI A SFERA

Reattore tubolare

Catalizzatore



MANDO

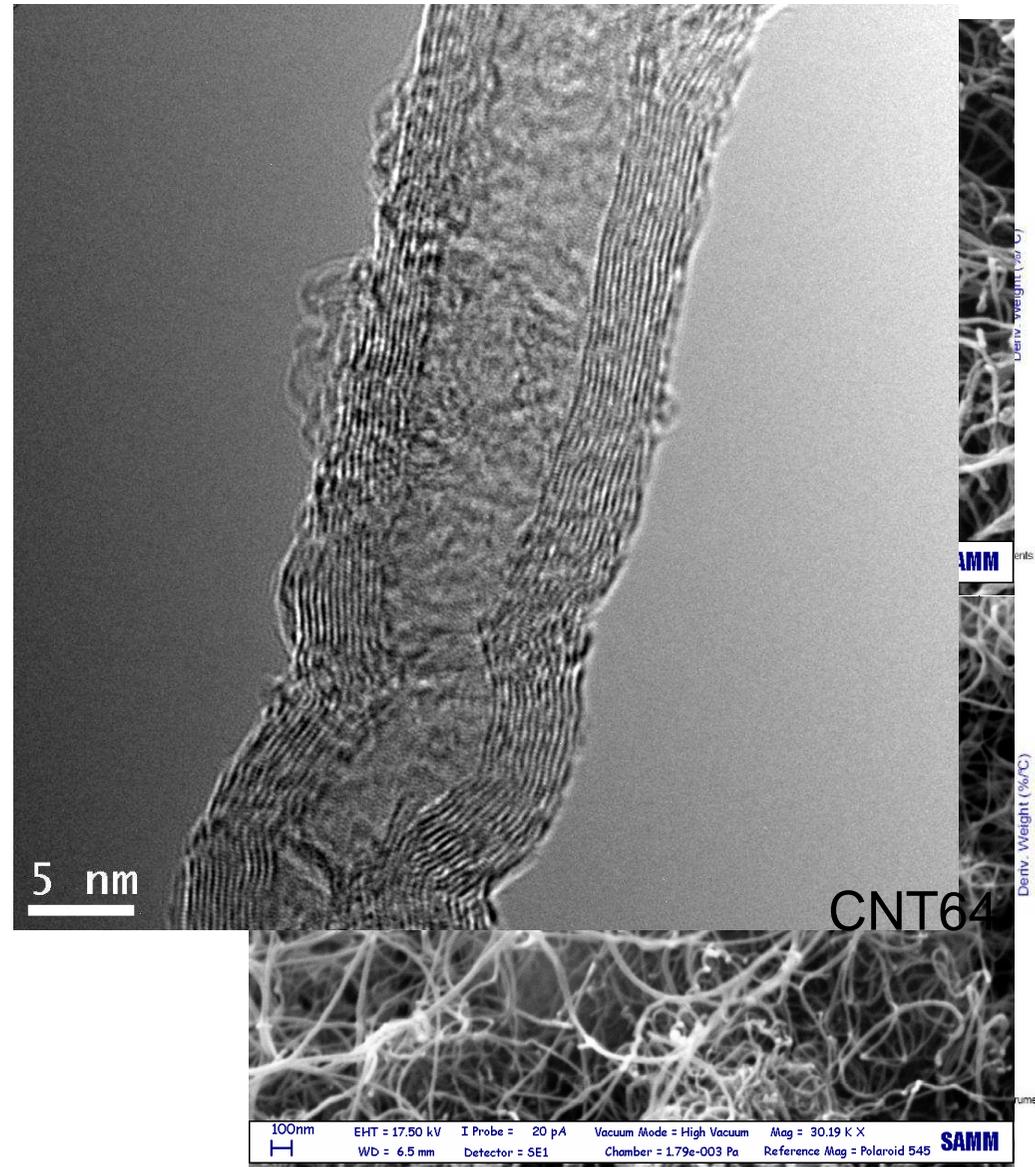
MASS FLOW



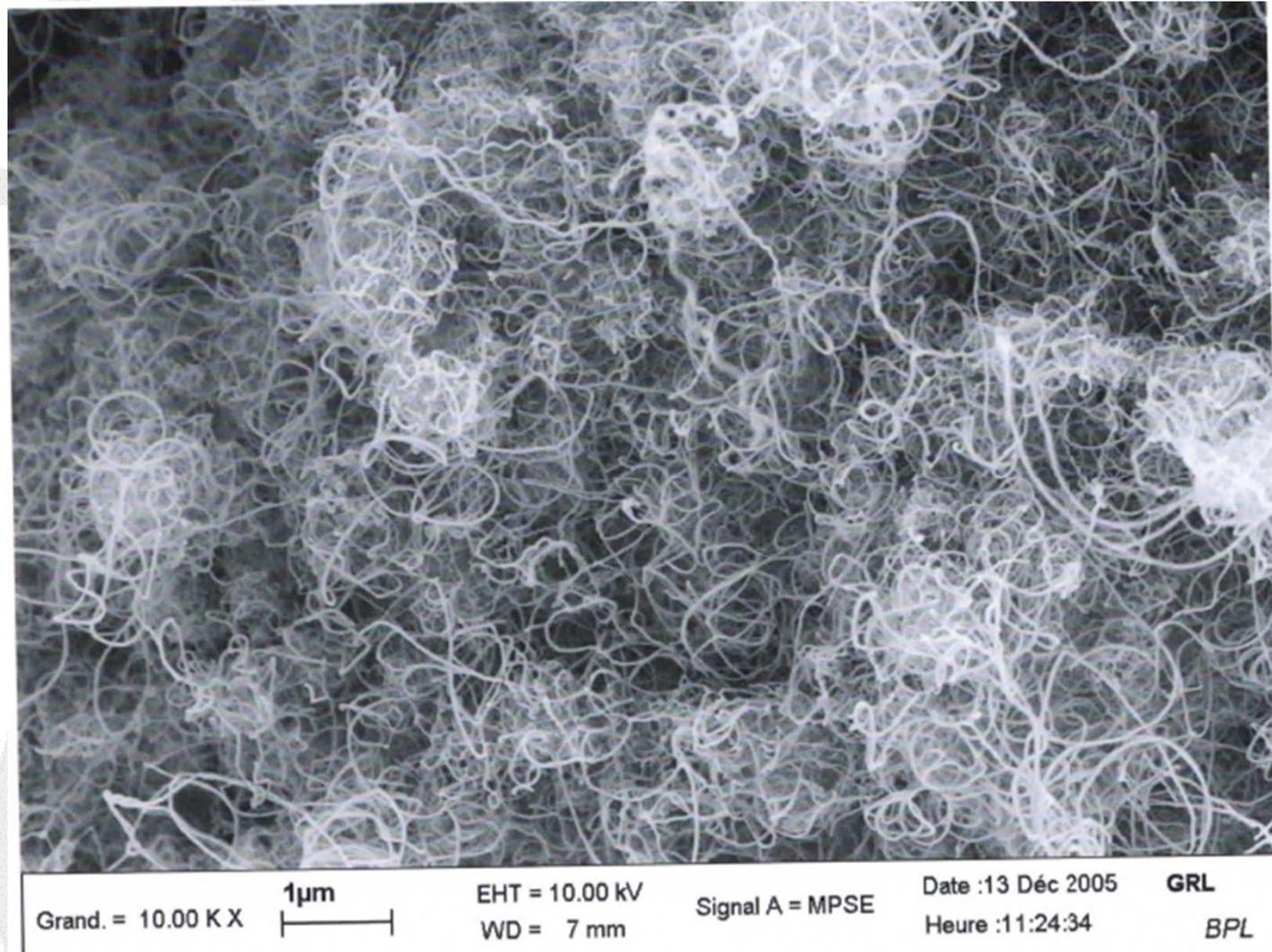
Sintesi CCVD dei nanotubi di carbonio

Recupero e caratterizzazione dei CNT

- TGA-DTA:
 - Picco (°C)
 - Residuo (% peso)
- SEM
- TEM
- XRD:
 - Grafitizzazione
- ICP:
 - Composizione del catalizzatore



Micrografia SEM Nanotubi Arkema



Obiettivi

condizioni di attivazione

purezza del prodotto

Test catalitici in presenza di:



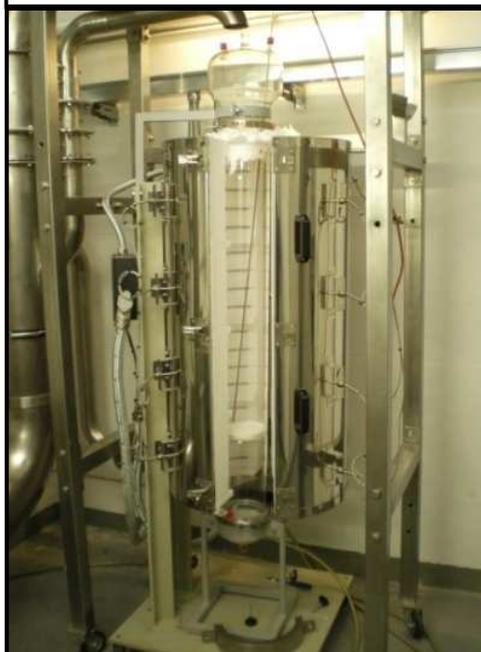
specie catalitica più attiva e selettiva nella sintesi dei CNT

condizioni operative ottimali

da reattore discontinuo a semi-continuo

Impianto Pilota

Scala di Laboratorio



Industrializzazione



Ottimizzazione di processo

Variabili da massimizzare:

- Resa
- Conversione di Etilene
- Selettività
- Velocità di reazione
- Rapporto $C_{\text{dep}}/\text{Cat}$

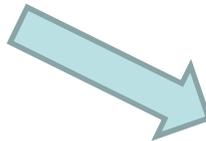


Come intervenire:

- Miglioramento della fluidodinamica del sistema
- Scelta ottimale della % in peso di Ferro
- Individuazione del RDS

Variabili da minimizzare:

- Temperatura
- Quantità di reagenti
- Quantità di catalizzatore
- Tempo di reazione



- A $T < 600\text{ °C}$ è più probabile la formazione di carbonio amorfo
- La massa di catalizzatore ottimale è circa $\frac{1}{4}$ dei NTC che si vogliono ottenere
- A percentuali in volume di etilene $< 20\%$ la reazione è piuttosto lenta (circa 200 min per riempire il reattore)
- Valutazione dell'uso dell'idrogeno come riducente
- Tempi di reazione > 130 min possono causare un'agglomerazione dei solidi

Ottimizzazione di processo – Come intervenire

Miglioramento della fluidodinamica

- Valutazione teorica e sperimentale di u_{mf}
- Formulazione di un modello coerente con i dati sperimentali (forse serve l'aiuto della CFD)
- Scelta del rapporto u/u_{mf} che garantisca un regime di fluidizzazione di letto bollente
- Valutazione dei parametri di bolla (u_b , d_b)
- Valutazione dei coefficienti di diffusione e di trasporto di materia
- Scelta del diametro (altezza) del reattore e della porosità del distributore

Scelta ottimale della percentuale in peso di ferro

- A percentuali di Fe < 10 % il catalizzatore è poco attivo e poco selettivo
- A percentuali di Fe > 15% la granulometria risultante del catalizzatore è molto alta (> 500 μm): l'area superficiale diminuisce e aumenta il rischio agglomerazione del letto

Individuazione del RDS

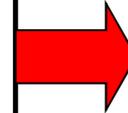
- Si è concentrata l'attenzione sul ruolo del carburo di Ferro
- Dai nostri studi è emerso che la formazione di Fe_3C è un intermedio di reazione, la cui successiva decomposizione dà il carbonio grafite
- La formazione di Fe_3C può essere il RDS
- Verranno fatte ulteriori indagini per accelerare il RDS al fine di migliorare le condizioni di processo

Scale Up POLIMI

SU SCALA DI LABORATORIO, DISCONTINUO
– POLITECNICO DI MILANO

DATI DI PROCESSO:

Cinetica e termodinamica delle reazioni
Fluidodinamica e fenomeni di aggregazione
Rese e perdite di processo
Decadimento del catalizzatore
Tempo ottimale di reazione
Effetti delle reazioni secondarie
Meccanismo
Riproducibilità delle prove



PRODUZIONE IN CONTINUO
POLIMI

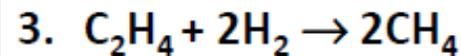
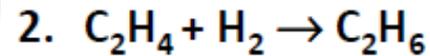
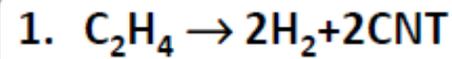
Dimensionamento del reattore
per le performance ottimali
Dimensionamento delle altre
sezioni del processo:
Produzione del catalizzatore
Purificazione dei nanotubi

ALTRI FATTORI CHIAVE

Aspetti sicurezza sia per l'impianto sia per gli stoccaggi delle materie prime e dei
NTC
Economicità del processo



Reazioni considerate nel processo



Fattori che influiscono sulle velocità di reazione

✓ Pressione parziale reagenti

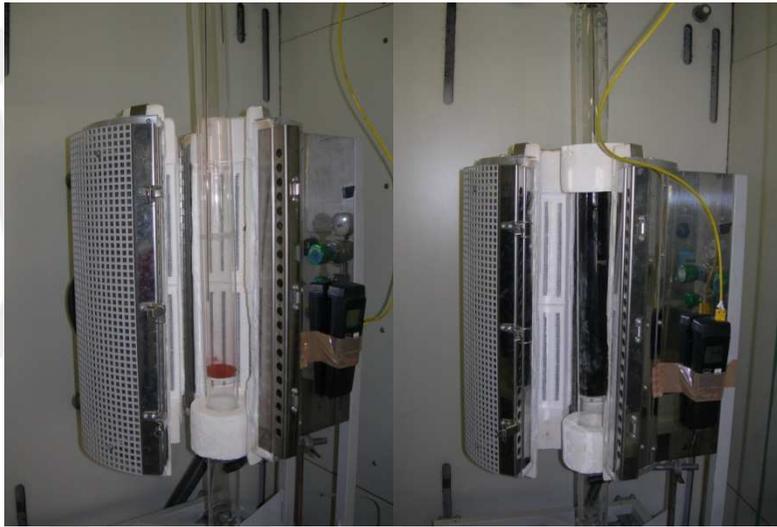
✓ Concentrazione di ferro nel catalizzatore

✓ Temperatura

Espressione empirica delle velocità di reazione:

$$R = k(T) \cdot P_{C_2H_4}^\alpha \cdot P_{H_2}^\beta \cdot C_{Fe}^\gamma$$

Parte Sperimentale



❖ Prise de masse du lit catalytique

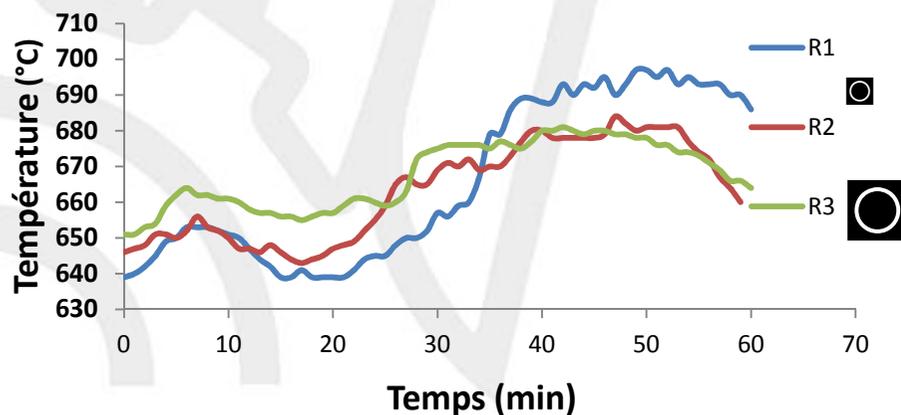
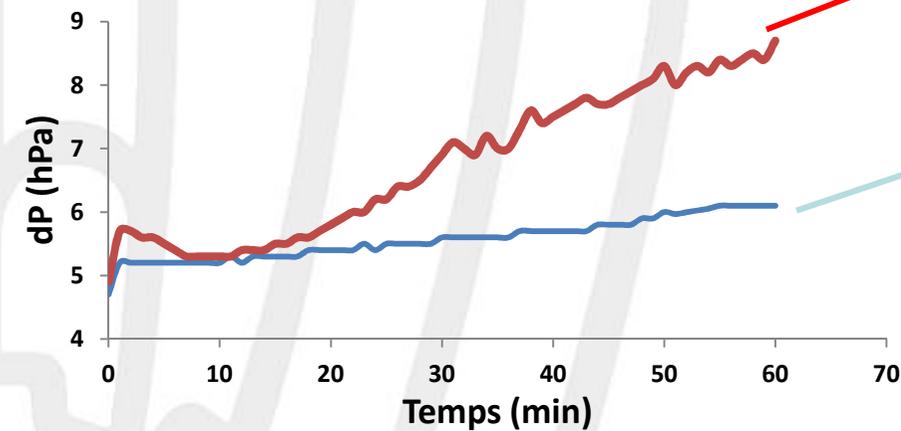
- $U/U_{mf} < 10$
- $T > 700\text{ °C}$
- %Fe cat. $> 13\%$
- $XC_2H_4 > 0,2$

❖ Condition optimale de fluidisation

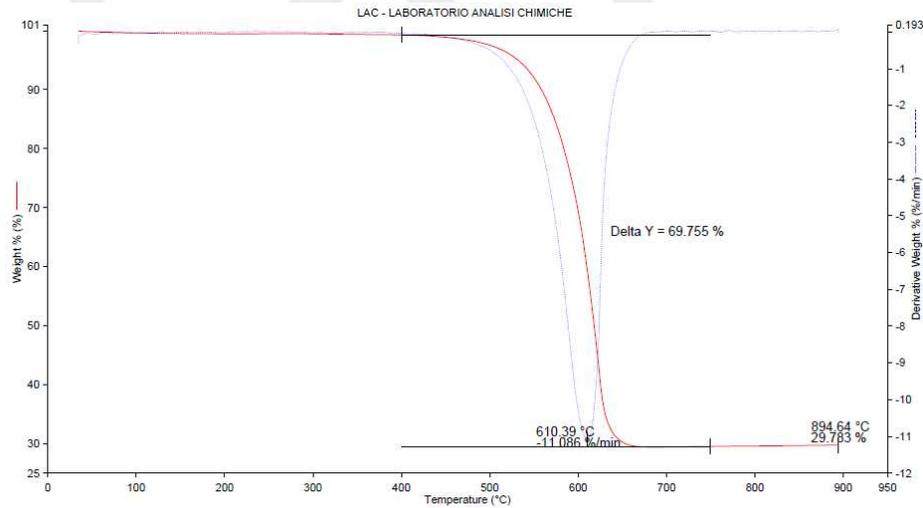
La variation de la pression entre le début et la fin de la réaction est de $\pm 2\text{ hPa}$ pendant une heure de réaction.

❖ Reproductibilité du procédé

Variation de la température mesurée à 2 cm de la grille durant les réactions effectuées dans les deux réacteurs.

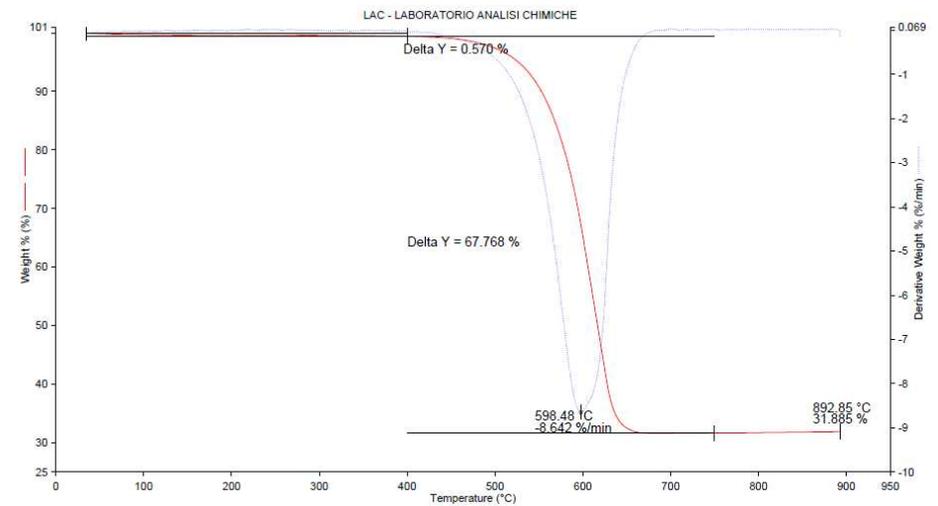
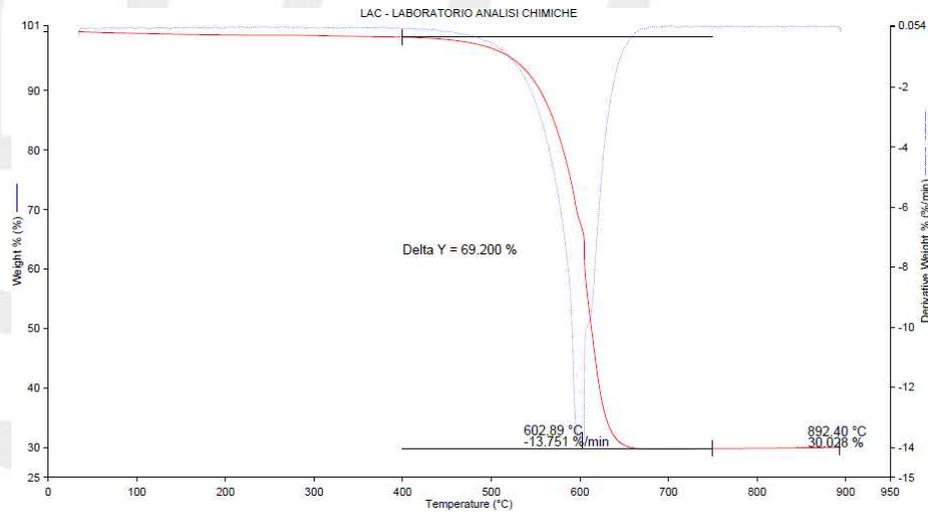


Rapporto Cdep/residuo

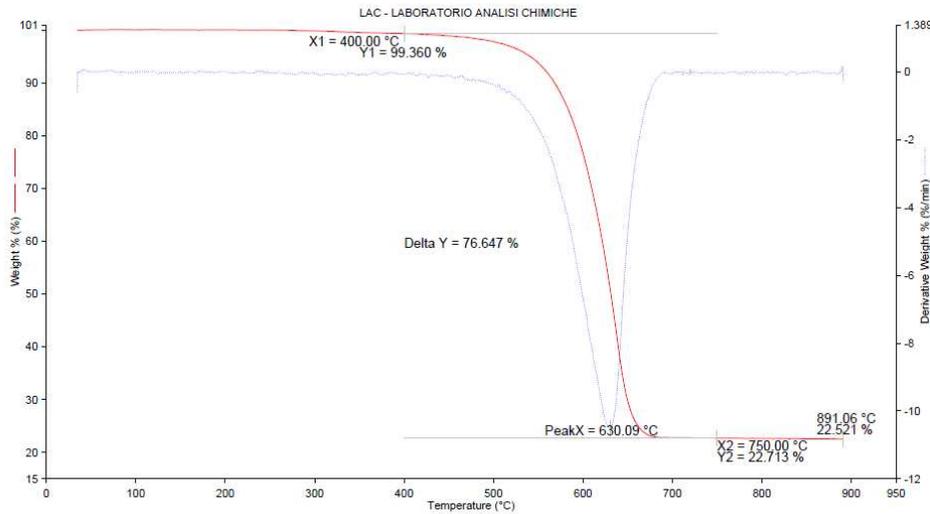


$t_r = 137$ min.

- Testa = 2.34;
- Mezzo = 2.30;
- Coda = 2.12.

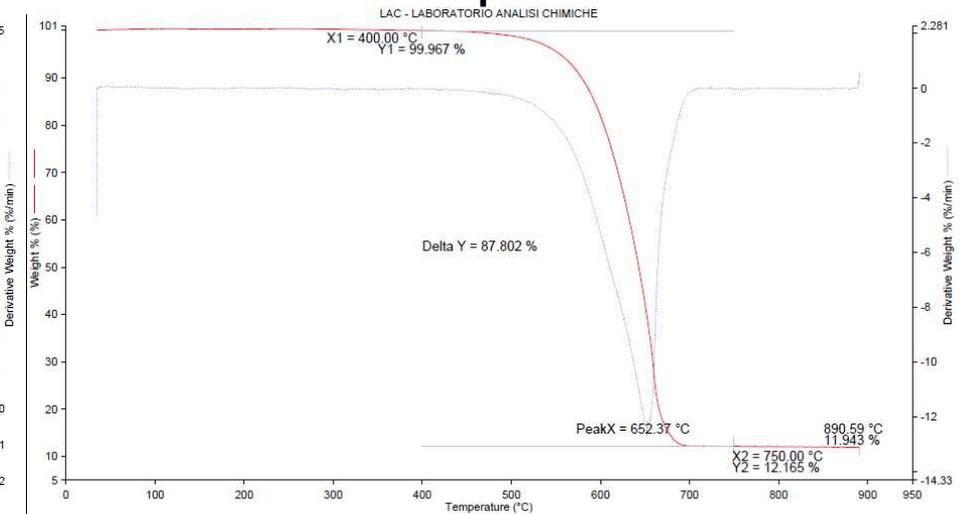
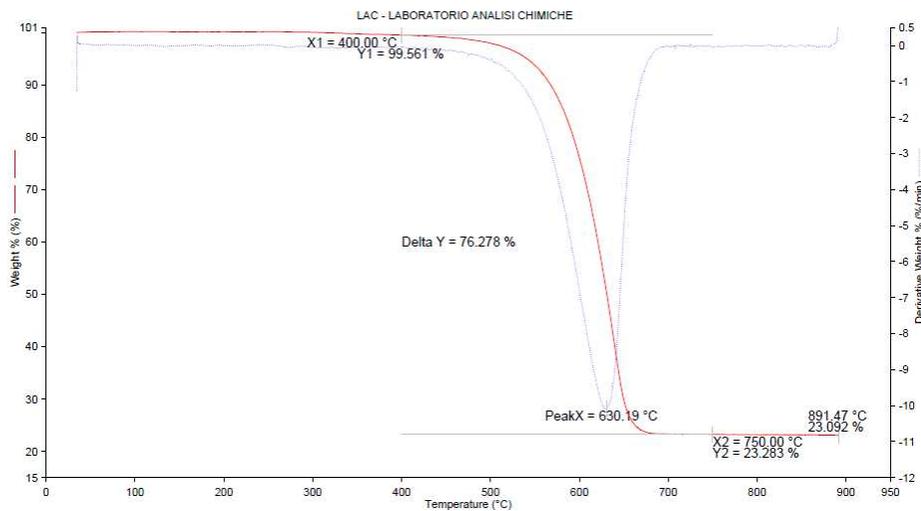


Rapporto Cdep/residuo



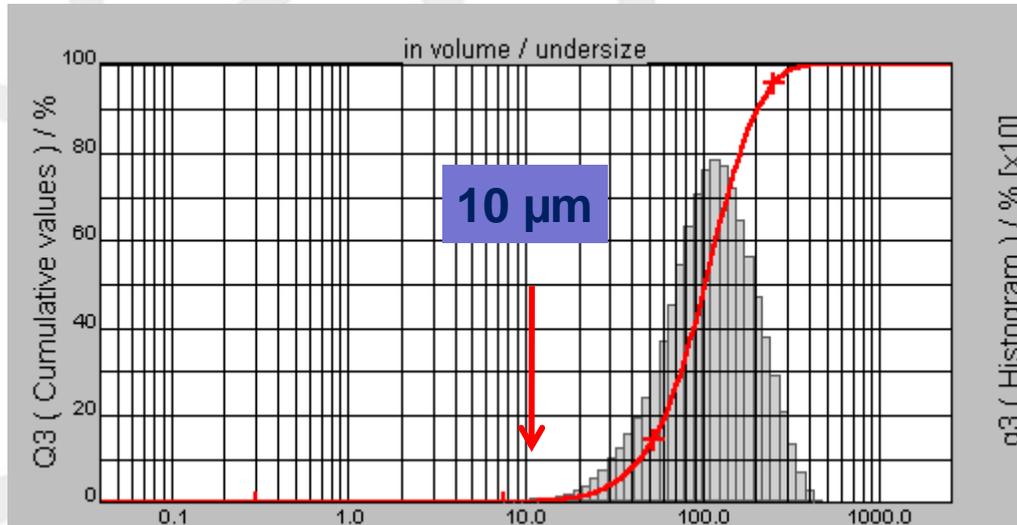
tr= 175 min.

- Testa= 3.40;
- Mezzo= 3.30;
- Coda= 7.38.

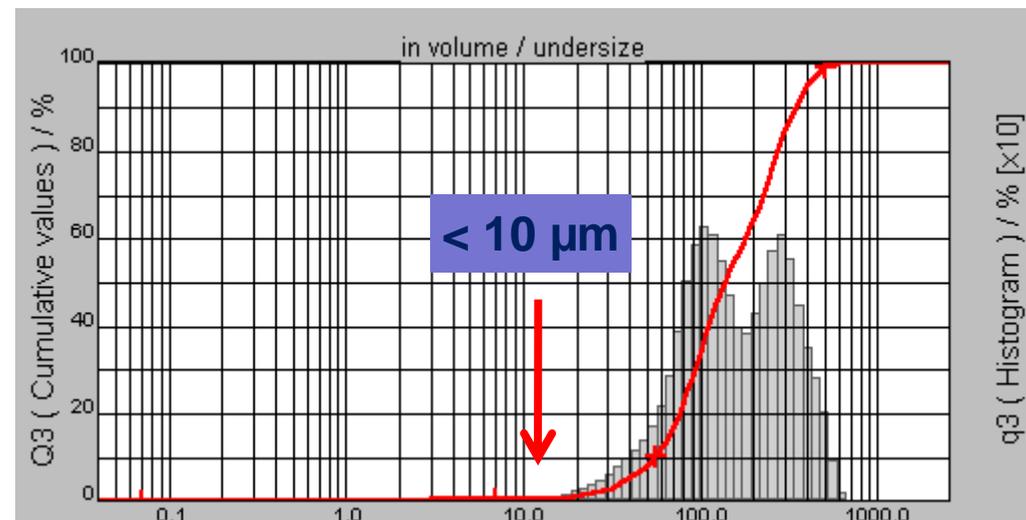


Sicurezza - dimensione delle particelle

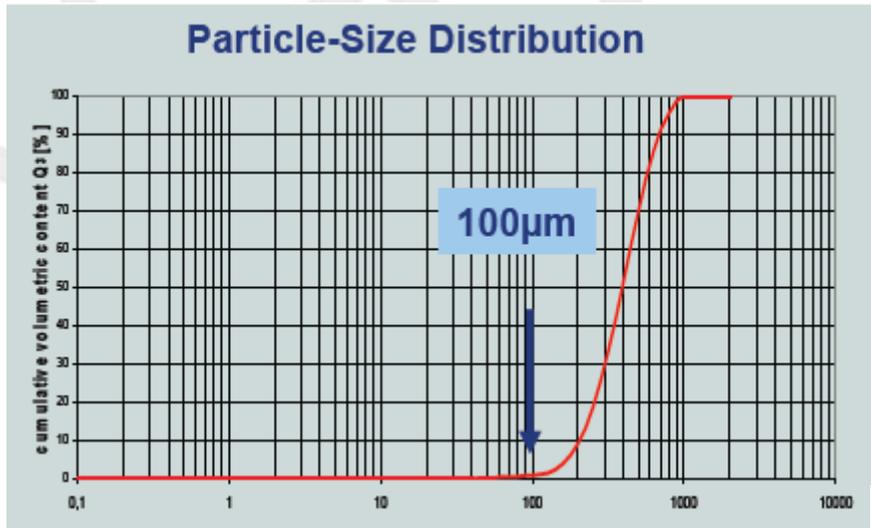
Distribuzione dimensioni catalizzatore - Polimi



Distribuzione dimensioni nanotubi - Polimi



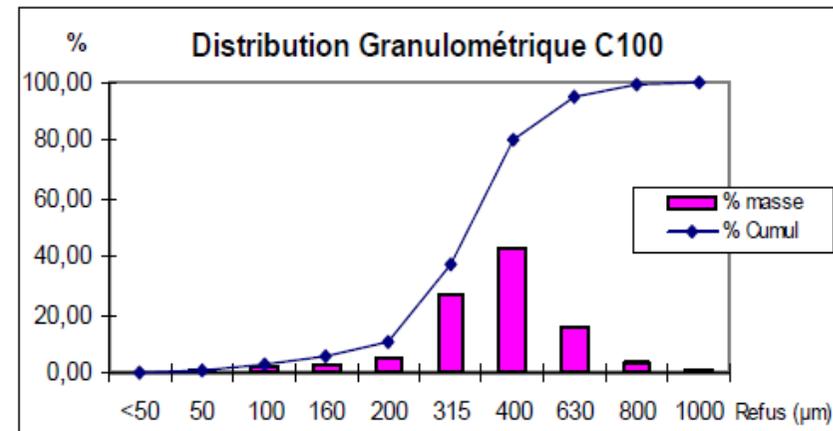
Sicurezza - dimensione delle particelle



Bayer Material science

Par tamisage à sec (10 min puissance max)

ARKEMA

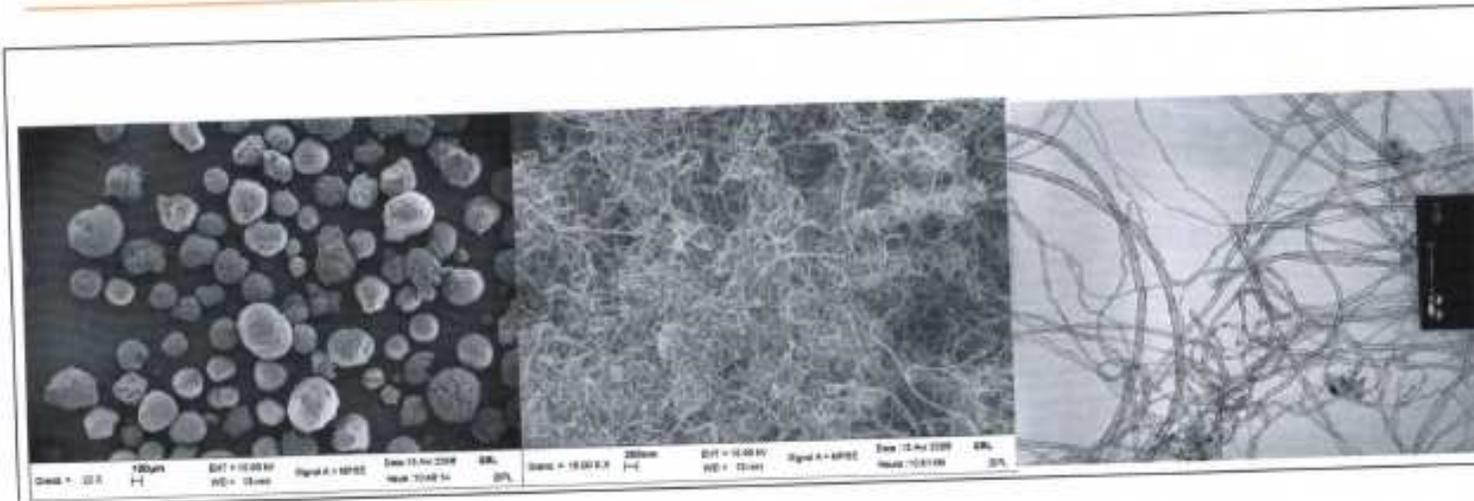


- 99,15% des particules > 50 μm

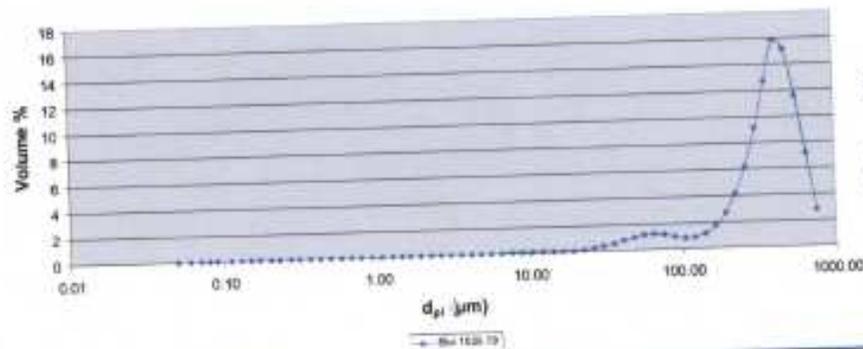
- 99,15% des particules < 1 mm

Dimensioni delle particelle - esempio Arkema

Nanotubes de Carbone - Graphistrength® C100



Volume % versus d_{p1}
Sbo 1025-79



➤ Diamètre médian : env. 400 microns

➤ 99% des agglomérats > 15 microns



Ottimizzazione di processo

A seguito di un'esperienza decennale sulla sintesi dei nanotubi di carbonio per quanto riguarda l'ottimizzazione dei parametri cinetici e di quelli fluidodinamici ed anche sulla preparazione di un adatto catalizzatore, il gruppo di TCS (Tecnologie Chimiche Speciali: fonti rinnovabili) del Politecnico di Milano, diretto dal prof. Carlo Mazzocchia, ha messo a punto un processo incentrato sulla tecnologia *FBCCVD* (Fluidized Bed Catalytic Chemical Vapor Deposition) per la produzione di nanotubi multi-parete (**Brevetto europeo EP 2213369(A1)** *"A process for the preparation of a catalyst, a catalyst obtained thereby, and its use in the production of nanotubes"*, 2010-08-04).

La commercializzazione di un nuovo materiale prevede il raggiungimento di alcuni obiettivi fondamentali:

- ✓ La standardizzazione del prodotto
- ✓ Il costo finale del materiale
- ✓ L'adattabilità del materiale alle varie matrici.

Alla luce di quanto si coglie nella letteratura specialistica ci siamo orientati a cercare di capire come si potevano raggiungere questi obiettivi. In particolare il mio gruppo si è occupato della sintesi dei NTC e della loro purificazione, per individuare quale fosse il processo meglio scalabile e che consentisse sia di controllare la qualità del materiale sia che ne riducesse sensibilmente il costo.

La difficoltà della commercializzazione sono connesse al fatto che vi è una notevole frammentazione degli impieghi , in quanto ogni matrice ha delle specifiche proprie ed anche gli obiettivi sono diversi per ogni matrice considerata.

Su scala di laboratorio, discontinuo

- ID 5,28 cm
- Reattore a letto fluido
- 0,6 g cnt /min
- Resa 70 - 85 %

- ID 2 cm
- Reattore a letto fluido
- 0,04 g cnt /min
- Resa 70 - 85 %

- ID 2 cm
- Reattore a letto fisso
- 0,015g cnt /min
- Resa 80-95 %

- 2010
- ID 15 cm
- Reattore a letto fluido
- 300 g/h

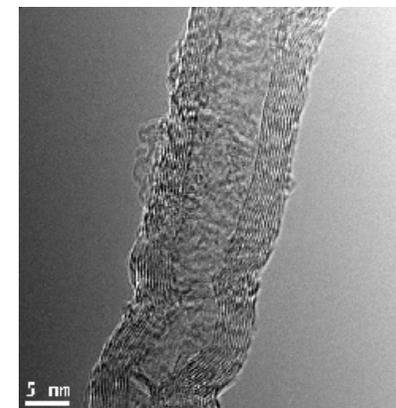
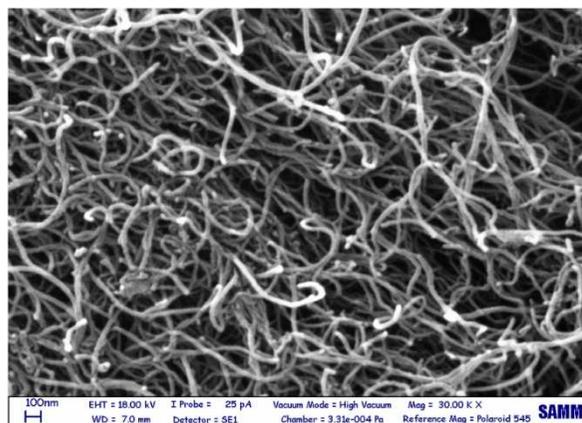
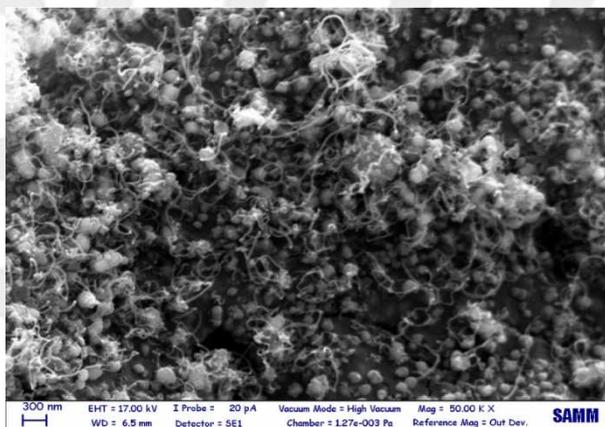


Produzione in continuo

- 2013-2014
- Reattore a letto fluido
- 25 t/ anno

Proprietà dei Nanotubi POLIMI

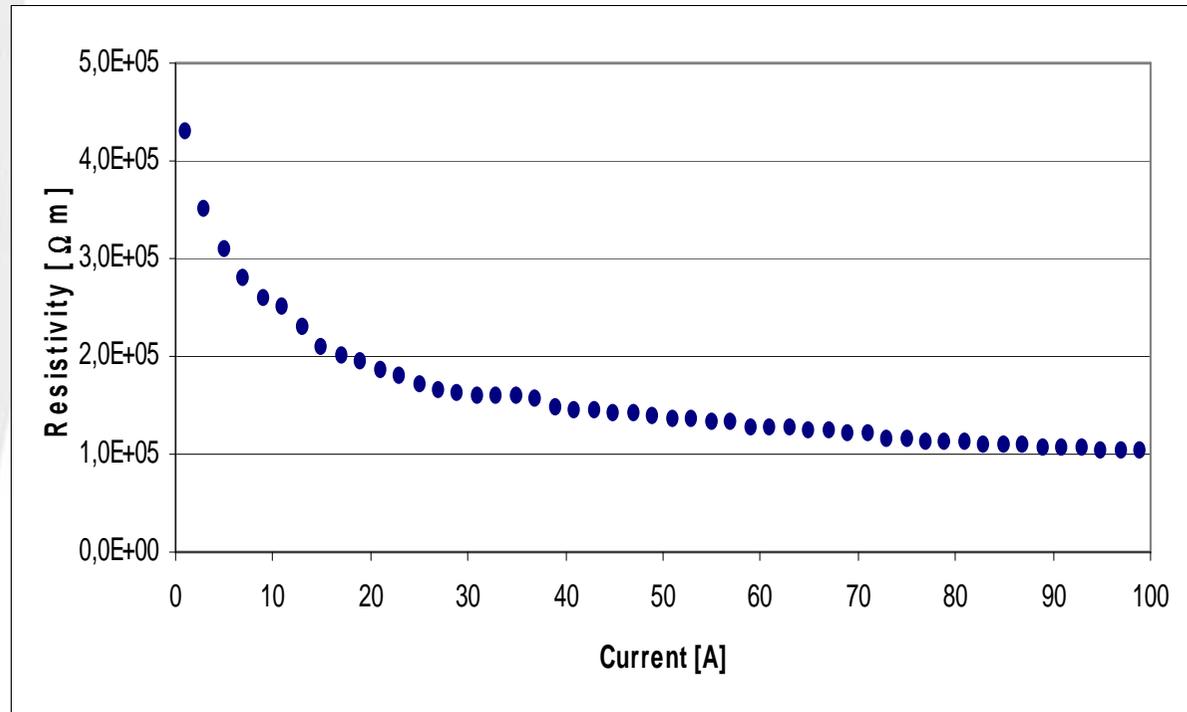
<u>Proprietà</u>	<u>Valore</u>	<u>Unità</u>	<u>Tecnica analitica</u>
Purezza	75- 80 (NTC grezzi) 98-98.5 (NTC purificati)	%	ICP, TGA, RAMAN
Numero di pareti	12-13		TEM
Diametro esterno medio	14-20	nm	TEM, SEM
Diametro interno medio	2.5-5	nm	SEM
Lunghezza	several	μm	TEM
Carbonio amorfo	≤ 0.5	%	TGA
Impurezze (catalizzatore)	20-25 (NTC grezzi) 2-1.5 (NTC purificati)	%	ICP, TGA
Area superficiale specifica	200 (NTC grezzi) 330 (NTC purificati)	m^2/g	B.E.T.
Granulometria	300	μm	Granulometro Laser



I nanotubi di carbonio: proprietà e applicazioni

➤ Proprietà elettriche

Materiale	Resistività [Ω·m]
MWNT	$10^{-6} \div 10^{-7}$
PA66	10^{16}
Rame	10^{-7}



Resistività PA66 caricato con il 10% di CNT

➤ Proprietà termiche → $\lambda > 3000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

I nanotubi di carbonio: proprietà e applicazioni

➤ Proprietà meccaniche

Materiale	Modulo di Young [GPa]	Resistenza a trazione [GPa]
MWNT	1200	≈150
SWNT	1054	75
Grafite	350	2,5
Acciaio	208	0,4

Mercato globale NTC

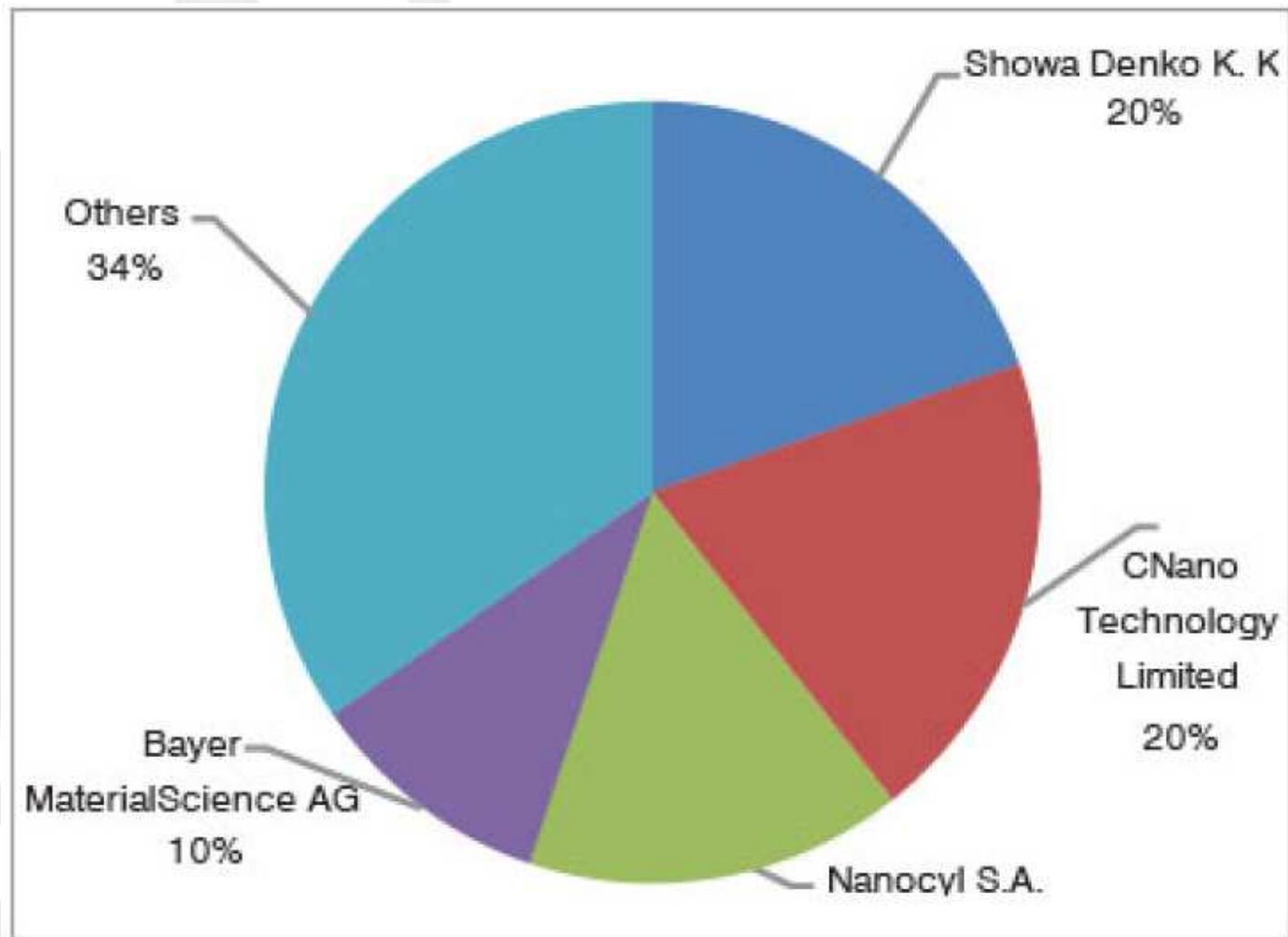


Fig. 3: Global CNTs market by major players.

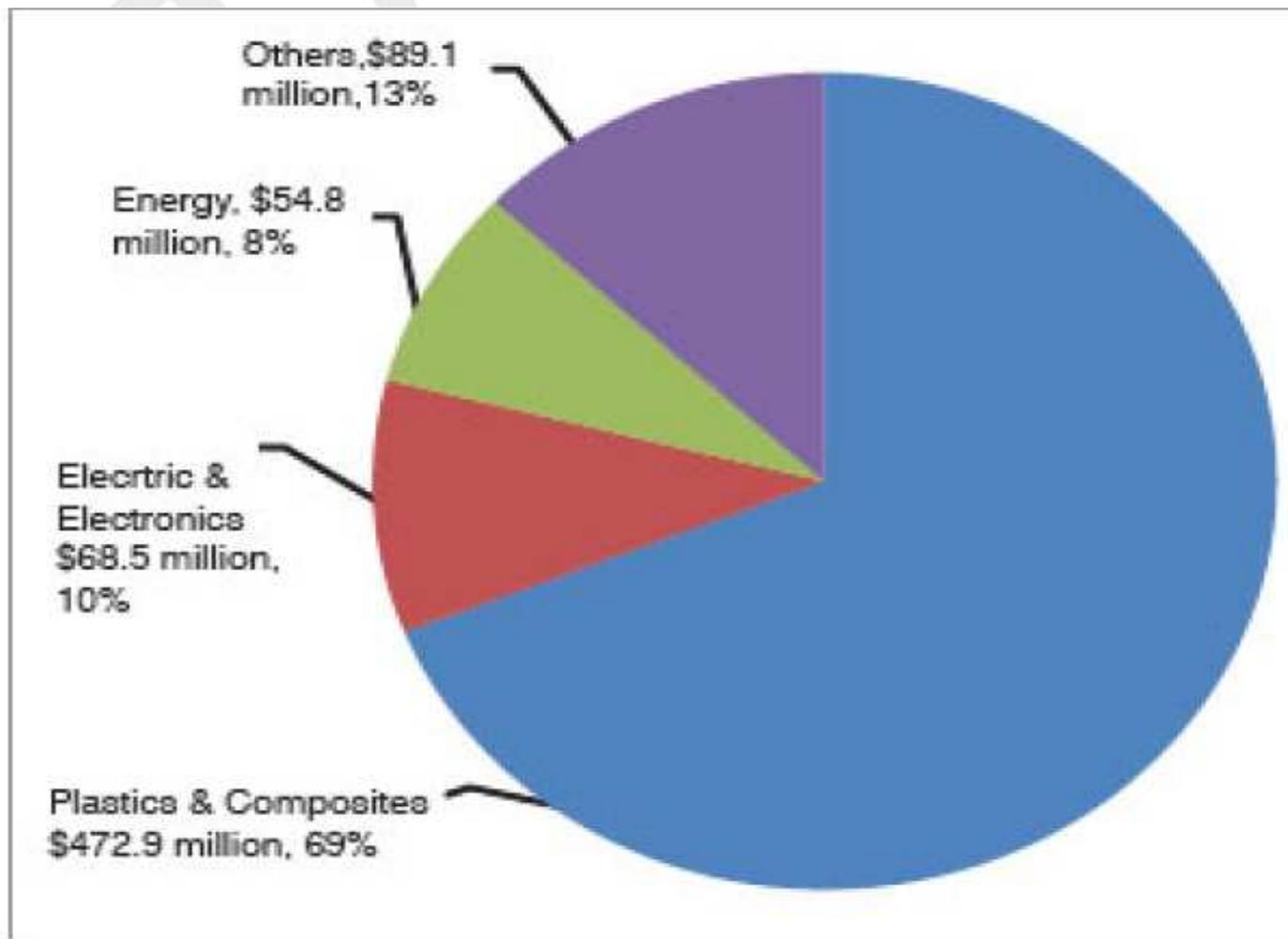


Fig. 2: Global CNTs market by industry.

Conclusioni

- Il consolidarsi di tecnologie di produzione in continuo grazie all'acquisizione di conoscenze più approfondite sulla cinetica della reazione , sul meccanismo di formazione dei CNT e sulla fluidodinamica di processo permette di affermare che la possibilità di produzione su larga scala di CNT è reale.
- La diminuzione conseguente dei costi renderà i nanotubi di carbonio sempre più commercializzabili.
- Il successo commerciale di CNT è anche connesso alla capacità di sfruttamento di tutta la gamma di proprietà intrinseche del materiale.
- Lo sviluppo di processi produttivi dei nanotubi impone di affrontare il problema della sicurezza sia nella fase produttiva sia nelle fasi di utilizzo impiegando tutte le tecniche ed i metodi più adeguati allo scopo.
- La sfida della creazione di una filiera italiana di produzione di MWCNT è stata raccolta.

Fotografia dell'impianto sperimentale



Sicurezza

- ✓ Non sono disponibili dati tossicologici o eco-tossicologici affidabili.
- ✓ Non esistono metodi di valutazione e metodi di caratterizzazione degli aspetti tossicologici convalidati e riconosciuti a livello internazionale.
- ✓ Non ci sono normative, regolamenti o leggi specifiche riguardanti le nanoparticelle : si applicano pertanto le normative sulla salute sul luogo di lavoro inerenti le particelle ultrafini.
- ✓ La mancanza di dati sulle nanoparticelle per valutare l'esposizione al rischio potenziale, continuo o accidentale, porta, nella prassi comune, ad applicare il "principio di precauzione" (nella fase di progettazione per evitare di esporre lavoratori e ricercatori alle nanoparticelle nell'ambiente).

Confinement poudre



Réacteur fabrication



Transfert de poudre



Poste d'enfûtage



Mélanges maîtres



Limitier les risques d'exposition par incorporation des NTC dans une matrice

- Exemple : thermoplastiques



**Transfert des NTC
par vanne sécurisée**



**Dosage
Extrusion - Granulation**



**Granulés
de mélanges maîtres**

- NTC idéalement dispersés
- Manipulation aisée

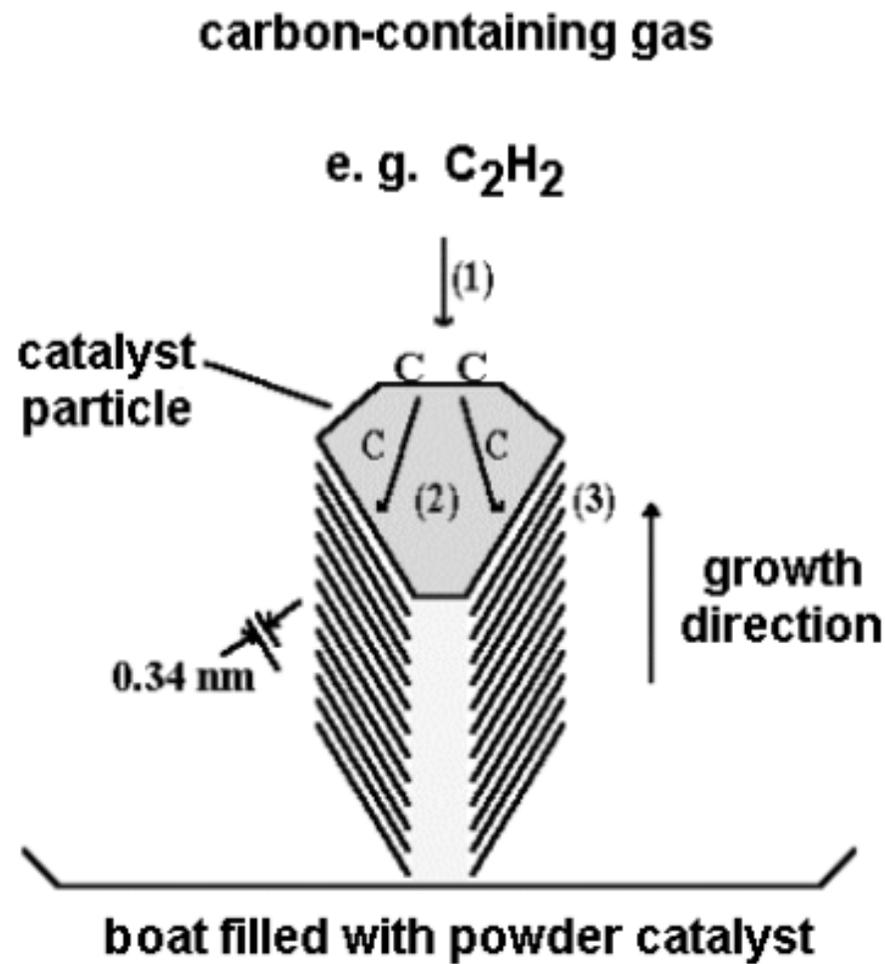
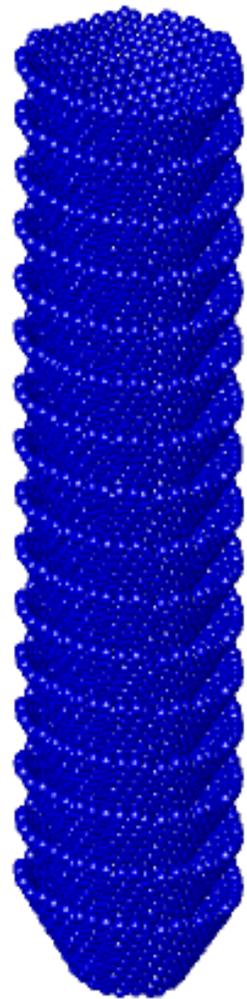


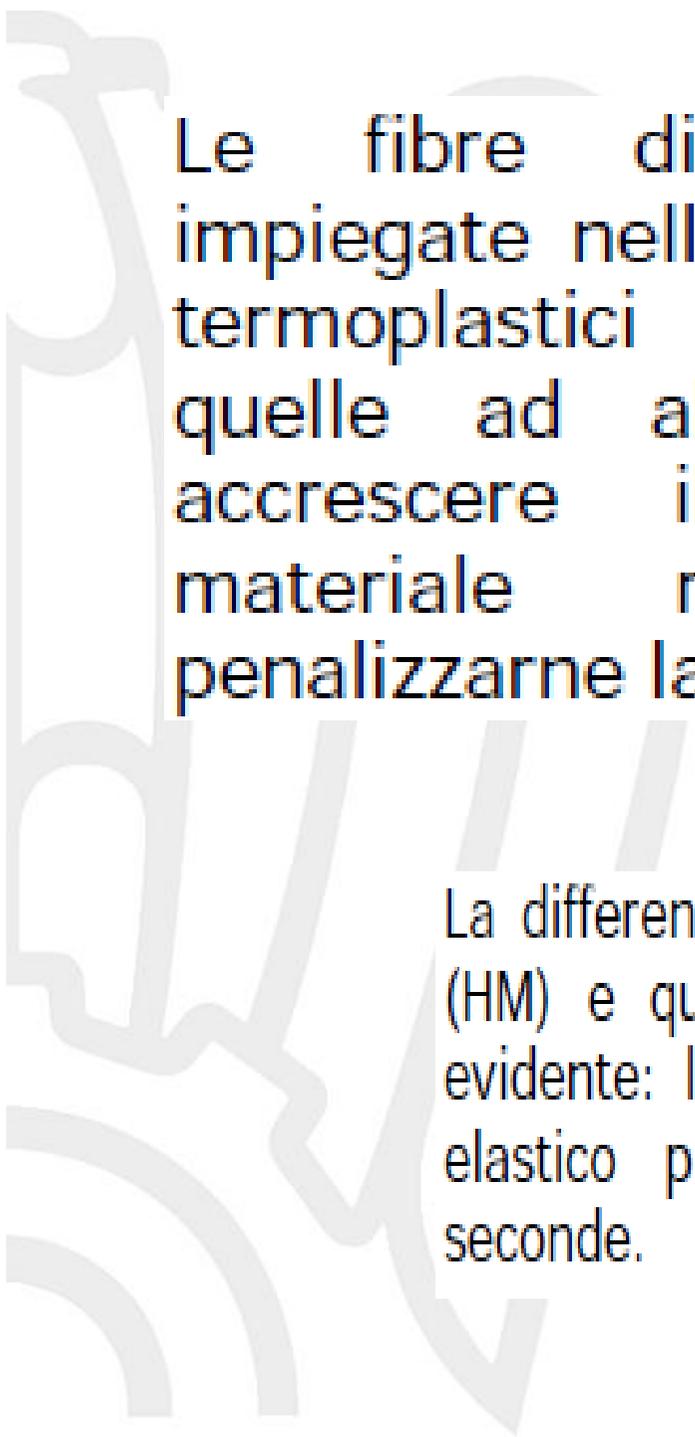
Figura 7: Illustrazione di una nano fibra di carbonio e del suo processo di accrescimento

Technical Data for Carbon Nanofibers

Nano fiber Type	Nano fiber Grade	N2Surface Area, [m ² /g]	Diameter [nm]	Length [μm]	Thermal Conductivity [W/mK]	Electrical Resisivity [Ohm/cm]	Dispersive Surface Energy, [mJ/m ²]	Moisture Content [%]	Metal Content [wt. %]	PAH Content [mg/g fiber]	Density Grapith [g/cm ³]	Bulk Density [g/cm ³]	Bulk Density XT Type [g/cm ³]
HTF150FF	PSF	20-30	100 - 200	> 20	> 600	< 10 ⁻³	120-140	<5	<0,50	<1	1,95	0,062	N/A
HTF150FF	LHT	15-20	100 - 200	> 20	> 600	< 10 ⁻³	120-140	<5	<0,50	<<1	>1,95	0,074	0,054
HTF150FF	HHT	15-25	100 - 200	> 20	> 600	< 10 ⁻³	265-285	<5	<0,01	<<1	>1,95	0,062	0,048
HTF110FF	PSF	50-60	70 - 150	> 20	> 600	< 10 ⁻³	85	<5	<0,50	<1	1,95	0,062	N/A
HTF110FF	LHT	43	70 - 150	> 20	> 600	< 10 ⁻³	155	<5	<0,50	<<1	>1,95	0,090	0,040
HTF110FF	HHT	41	70 - 150	> 20	> 600	< 10 ⁻³	135	<5	<0,01	<<1	>1,95	0,062	0,051
ENF100AA	HTE	80-100	80 - 150	> 20	> 600	< 10 ⁻³	n.d.	<5	<0,50	<<1	1,98	0,099	N/A
ENF100AA	GFE	>50	80 - 150	> 20	> 600	< 10 ⁻³	n.d.	<5	<0,01	<<1	2,17	0,099	N/A

Nano fiber Grade

- PSF Pyrolytically stripped carbon nanofiber
- LHT Heat treated fibers at ~ 1000 °C
- HHT Heat treated fibers at ~ 3000 °C
- HTE Heat treated fibers at ~ 1000 °C by EVAC
- GFE Graphitized fibers at ~ 3000 °C by EVAC



Le fibre di carbonio normalmente impiegate nella produzione di compound termoplastici vengono selezionate fra quelle ad alta tenacità, al fine di accrescere il modulo elastico del materiale risultante senza però penalizzarne la resilienza.

La differenza fra le fibre ad alto modulo (HM) e quelle ad alta tenacità (HT) è evidente: le prime mostrano un modulo elastico più che doppio rispetto alle seconde.