Universidad Zaragoza
1542

Proyecto Fin de Carrera

Materiales estructurados a diferentes niveles como catalizadores para la deshidrogenación de propano

Autor

Javier Graus Almenar

Director/es

García Bordejé, Enrique
Blesa Moreno, Mª Jesús

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Departamento de Química Orgánica y Química Física

2013

icb INSTITUTO DE CARBOQUIMICA

CSIC
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Agradecimientos:

A todo los integrantes del Instituto de Carboquímica por permitirme desarrollar este proyecto en sus instalaciones. En especial al Dr. Enrique García director del proyecto y a mi compañera Yanila Marco con la que he tenido la suerte de poder trabajar y compartir buenos momentos, gracias por tu ayuda e interés en estas últimas etapas de este proyecto.

A la Universidad de Zaragoza por formarme como persona y profesional a lo largo de todos estos años.

A mis compañeros de carrera y sobre todo amigos: Arturo, Daniel, Fernando, Iván y Pablo con los que tanto he compartido. En especial a ti Fernando por estar siempre ahí incluso en los momentos más difíciles.

Resumen

El presente proyecto pretende estudiar los efectos que produce el uso de catalizadores en la deshidrogenación oxidativa de propano.

En particular se busca probar la actividad catalítica de las nanofibras de carbono frente al uso de catalizadores basados en metales de transición sobre esta reacción, como parte del proyecto internacional FREECATS del cual es socio el Instituto de Carboquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

Los catalizadores utilizados en los experimentos han sido sintetizados por el grupo de trabajo bajo la dirección del Dr. Enrique García Bordejé en el Instituto de Carboquímica.

Tras el análisis de las concentraciones de los gases de salida de las reacciones proporcionadas por el cromatógrafo de gases, se ha calculado:

la selectividad a propeno

la conversión del propano

el rendimiento de la reacción

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que aunque las nanofibras de carbono por si solas presentan interesantes propiedades catalíticas, es necesario seguir estudiando la forma de mejorar las mismas.

Índice

1 Introducción 1

Deshidrogenación oxidativa de propano 2

Catalizadores de Vanadio 4

Nanofibras de carbono 7

Las Nanofibras de Carbono y sus Propiedades. *8*

Propiedades de las Nanofibras de Carbono 11

Mecanismo de crecimiento de las Nanofibras de Carbono 12

Técnicas de Síntesis y Producción de Nanofibras de Carbono 16

Ablación láser *16*

Deposición química en fase vapor (CVD) *17*

Plasma con Radio-Frecuencia *21*

Síntesis por llama *21*

Catálisis flotante *22*

Arco Eléctrico *23*

Método de síntesis por Arco-Glow en un plasma generado por descarga de ac en alta frecuencia. *23*

Funcionalización de nanofibras de carbono *24*

Técnicas de análisis 25

El microscopio electrónico de barrido (SEM) *25*

Análisis Termogravimétrico *29*

2 EXPERIMENTAL 32

Materiales y Reactivos 33

Gases *33*

Líquidos *33*

Sólidos *34*

Planta de laboratorio 35

Síntesis de los catalizadores de óxidos de 37

vanadio y CNF 37

Preparación del sol-gel de alúmina 38

Síntesis de catalizadores de Níquel y Vanadio en monolitos cerámicos recubiertos de alúmina. 39

Síntesis de catalizadores en polvo de Níquel. 43

Síntesis de CNF en polvo 43

Procedimiento para la deshidrogenación catalítica de propano 48

Recogida de datos 48

3 Resultados 51

Composición en peso de los catalizadores 52

V_x/monolito 52

CNF/monolito 53

CNF (polvo) 55

Análisis de CNF por termobalanza 56

Influencia del catalizador V_x/ γ-Al_2O_3 en la ODH de propano. 58

Efecto de la Temperatura 58

Efecto de la concentración de O_2 60

Efecto de la estructura del catalizador de vanadio 61

Influencia del catalizador CNF/monolito en la ODH de propano. 63

Efecto de la Temperatura 63

Efecto de la concentración de O_2 65

Efecto pretratamiento 66

Comparación CNF/polvo y CNF/monolito triturado 68

Comparación entre V_x/monolito frente a CNF/polvo 70

4 Conclusiones 73

5 Bibliografía I

1. Introducción

DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE PROPANO

La presente capacidad industrial para producir olefinas ligeras como eteno, propeno y buteno es insuficiente, debido al crecimiento de la demanda para esos importantes intermediarios de la moderna industria petroquímica. Estas olefinas ligeras son obtenidas por craqueo catalítico de nafta y gas natural y desde el craqueo catalítico (FCC) de combustibles. Aunque estas dos rutas están muy bien desarrolladas, el incremento de la capacidad de estos procesos es sólo posible en cierta medida por la regulación del uso de subproductos en combustibles. La velocidad a la cual las refinerías pueden incrementar su producción de olefinas es también limitada por la complejidad de sus procesos en refinería, así, para satisfacer la producción de éstas, la industria necesita dedicarse a investigar sus procesos de producción (Leveles 2002)[1]

La deshidrogenación catalítica de alcanos es una ruta alternativa para las olefinas ligeras, aunque muestra algunas desventajas como las limitaciones termodinámicas, la tendencia a la formación de coque y consecuentemente menor tiempo de vida del catalizador. Un concepto interesante para vencer la limitación termodinámica en la reacción de deshidrogenación directa es acoplar ésta con la oxidación de hidrógeno. Además, la presencia de oxígeno limita la coquización y extiende, por lo tanto, la vida del catalizador. Este nuevo concepto de producción de olefinas, genéricamente llamado deshidrogenación oxidativa (ODH).

La deshidrogenación oxidativa del propano debería responder a la reacción única que se indica como ecuación (Ecuación 1.1), en la que reaccionan 1 mol de propano con 1/2 mol de oxígeno para dar propileno y agua; sin embargo, ocurre la oxidación no selectiva para dar óxidos de

carbono (sobreoxidación), tanto del hidrocarburo alimentado como de la olefina producida, que se indica como ecuación (Ecuación 1.2):

$$C_3H_8 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O \qquad Ecuación\ 1.1$$
$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O \qquad Ecuación\ 1.2$$

Algunos de los catalizadores estudiados para esta reacción son: i) catalizadores basados en vanadio tal como el vanadato de magnesio, óxidos de vanadio soportado, materiales microporosos que contenga vanadio, óxidos V/Nb y catalizadores óxidos V/P; ii) catalizadores basados en molibdeno, óxidos de molibdeno soportados y molibdatos metálicos; iii) heteropoliácidos, y iv) catalizadores de cromo soportado. La característica general de casi todos los sistemas catalíticos es que la selectividad hacia propeno disminuye con el incremento de la conversión. Esto se debe probablemente a la presencia de átomos de hidrógeno alílicos lábiles en el propeno formado, los cuales actúan como centros de ataques oxidativos consecutivos (Centi 2001)[2] (Cavani and Trifilò 1995)[3]

Entre los catalizadores que han dado mayor rendimiento (aproximadamente 20%) en la deshidrogenación oxidativa de propano están los vanadatos de zinc y magnesio y formulaciones de K/Mo soportados sobre óxidos mixtos de silicio y titanio. Se han probado diferentes catalizadores basados en molibdeno y metales de transición. Algunos de ellos son óxidos soportados, tales como Nb_2O_5, TiO_2, Al_2O_3, SiO_2, MgO y ZrO_2, sobre óxidos de molibdeno (Meunier 1997)[4] (Chen 2000)[5].

A pesar de los esfuerzos realizados en múltiples investigaciones, la aplicación a escala industrial de la reacción de ODH no ha sido realizada hasta la fecha debido a las bajas selectividades mostradas por las olefinas con los catalizadores empleados.

CATALIZADORES DE VANADIO

La deshidrogenación oxidativa de alcanos es una reacción que presenta restricciones. Una de ellas es que los alcanos son mucho menos reactivos que los productos deseados, alquenos y dienos. Como consecuencia, las altas temperaturas requeridas para activarlos provocan que los productos también reaccionen con oxígeno, para formar productos no deseados de combustión.

Un catalizador adecuado para este tipo de reacciones, debe proveer una fuente controlada de oxígeno que logre activar a los alcanos a bajas temperaturas, a las cuales los productos no se degraden tan rápidamente. La degradación de las olefinas puede también reducirse disminuyendo el tiempo de residencia sobre la superficie del catalizador. Estudios previos han demostrado que puede existir una correlación entre la selectividad y las modificaciones en la coordinación y el entorno de las especies de vanadio formadas en cada sistema. Las propiedades ácido-base del soporte y del catalizador también han sido relacionadas con el comportamiento catalítico observado en estas reacciones.

Los catalizadores de óxido de vanadio soportados se han empleado extensamente para la deshidrogenación oxidativa del propano, se ha observado que los óxidos de vanadio soportados en γ-Al_2O_3 se encuentran recubiertos de una capa de vanadato.

Los catalizadores de óxidos de vanadio que van a utilizarse en este proceso, se preparan depositando la fase del óxido metálico sobre un soporte de alta área superficial (como Al_2O_3, MgO, etc.).

Se ha propuesto que los principales factores que controlan la actividad y selectividad de los óxidos metálicos soportados son: las estructuras moleculares, los estados de oxidación, y la estabilidad de la fase superficial del óxido metálico, y la interacción óxido metálico-soporte.

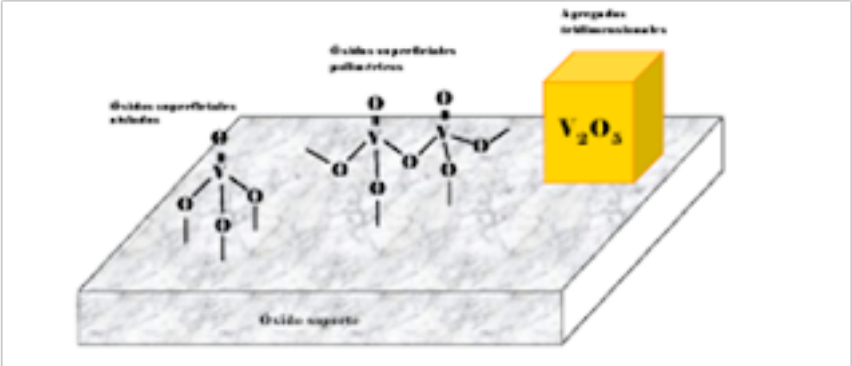


Figura 1.1 Esquema de las diferentes estructuras de óxido de vanadio soportado

Dada su importancia, los óxidos de vanadio siguen siendo objeto de nuevas investigaciones estructurales y cinéticas.

Los soportes γ-Al_2O_3 y SiO_2 no son los preferencialmente utilizados para dispersar el V_2O_5. Esto se debe a las características ácidas de la γ-Al_2O_3 y a la baja capacidad de dispersión de la SiO_2. En consecuencia, en la bibliografía se considera que la selectividad hacia productos de deshidrogenación a partir de alcanos de cadena corta no está favorecida en este tipo de materiales.

Sin embargo, existen variables que posibilitan el control tanto de los materiales catalíticos como de la atmósfera de la reacción.

Por una parte, a través del control de la dispersión que es función del grado de cubrimiento de la especie activa y/o del método de preparación del catalizador, pueden obtenerse catalizadores altamente selectivos. Así, en los catalizadores V_x/γ-Al_2O_3 y trabajando con bajos grados de cubrimiento, es posible obtener sólidos con buenos rendimientos en la ODH; mientras que para el sistema V/SiO_2 el método de preparación sol-gel permite dispersar mejor la especie activa.

Por otra parte, también a través de las variables de operación puede ser posible controlar la selectividad a los productos deseados.

NANOFIBRAS DE CARBONO

Las Nanofibras de Carbono (CNF) son una clase de nuevos materiales de carbono muy prometedores, debido a sus propiedades únicas tienen un enorme potencial de aplicaciones como la catálisis, soporte de catalizadores, fabricación de nanocompuestos, materiales adsorbentes, sensores de gases, etc.

Debido a sus excepcionales características mecánicas, electrónicas y químicas de las nanofibras, estas nanoestructuras de carbono ofrecen la posibilidad de generar nuevas y mejores tecnologías ambientales como sensores y materiales adsorbentes, para poder detectar y tratar los contaminantes generados por la actividad humana.

Algunos resultados de las investigaciones más actuales muestran que los defectos, la estructura superficial y la modificación de las capas de grafeno en las nanofibras juegan un papel importante en la interacción entre las moléculas adsorbidas y las nanofibras de carbono. Esa característica convierte a las nanofibras en potenciales materiales para aplicaciones ambientales y de fabricación de sensores de gases.

En el presente trabajo la síntesis de nanofibras de carbono se llevó a cabo mediante la descomposición catalítica en fase vapor CDV usando etano como gas precursor en una atmosfera inerte de nitrógeno a presión constante, mientras que, como catalizador para el crecimiento de las CNF se usó un catalizador de níquel.

La caracterización de las nanofibras de carbono se llevo a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

Las Nanofibras de Carbono y sus Propiedades.

Las nanofibras de carbono (CNF´s), son estructuras de carbono grafíticas en las cuales, los átomos de carbono se agrupan en estructuras filiformes con un diámetros que varían desde una decena de nanómetros hasta alrededor de 100nm y longitudes de hasta 1000 μm. con una separación entre los planos de grafito de 0.335 a 0.342nm (Louie 2001)[6] (Ros 2002)[7]. Estas nanoestructuras son generadas comúnmente por medios catalíticos, son parecidos a los nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT´s), sin embargo, las nanofibras tienen una disposición diferente de los planos de grafeno. Las nanofibras de carbono resultan del crecimiento filamentario de enlaces sp de carbón grafítico a lo largo de un eje paralelo al plano basal que conduce a una alta relación longitud/diámetro designada como Cociente de Aspecto. El Cociente de Aspecto es un parámetro que permite diferenciar a las fibras comunes de carbono de las nanofibras de carbono, los nanotubos de carbono y los fulerenos. Además de que proporciona información sobre las propiedades de las nanoestructuras, ya que a mayor Cociente de Aspecto, la estructura será más cristalina.

Las nanofibras de carbono tienen diversas morfologías que se diferencian por sus secciones transversales, su diámetro y su longitud (Krijn P. de Jong 2004)[8]. La orientación preferencial de los planos de grafeno es paralela al eje de cualquier tipo de nanofibra, lo cual explica la alta resistencia mecánica y su alto Módulo de Young (R. Saito 1998)[9]. Por ejemplo, las nanofibras de carbono crecidas en fase vapor, tienen morfología con estructura de piel de cebolla o de anillos de árbol.

Las propiedades de las nanofibras de carbono, como en todos los materiales, dependen de su estructura atómica y de su ordenamiento electrónico y molecular (Tzu-Chi Kuo 1999)[10]. Por ejemplo, el Modulo de Young de una nanofibra depende de su estructura cristalina y de su relación longitud/diámetro, teniendo mayor modulo de Young cuanto más orden hay en su estructura.

Las VGCNF son muy populares entre las nanoestructuras, se producen de la descomposición catalítica de gases hidrocarburos como etano, metano o CO (Y.Y. Fan 1998)[11] sobre partículas metálicas catalizadoras como Fe, Co, Ni, y algunas combinaciones o aleaciones, formándose a partir de cualquier hidrocarburo a alta temperatura sobre un intervalo típico de 400 a 1100°C en un proceso térmico catalítico de deposición química en fase vapor (CVD). Las VGCNF's pueden ser sintetizadas en un amplio intervalo de diámetros de 10nm a más de 100μm y tienen un hueco cilíndrico en el núcleo de las mismas.

Algunos especialistas suelen dividir a las nanofibras de carbono (figura 1.2) considerando su eje y los planos que se forma con el mismo, en tres tipos: Platelet, herringbone, ribbon.

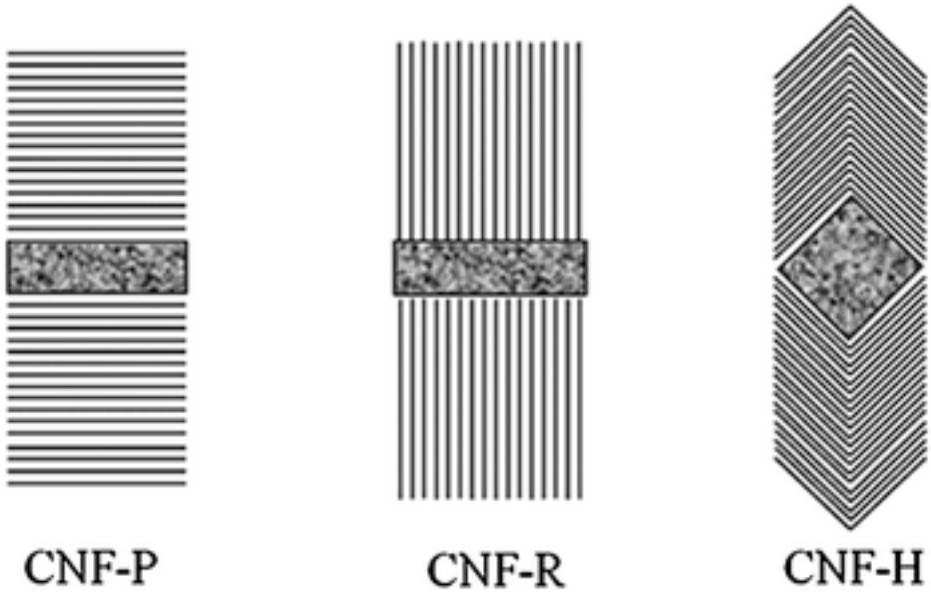


Figura 1.2. Comparación entre fibras de carbono de acuerdo a la orientación de los planos de grafeno. (CNF-P) platelet (CNF-R) ribbon (CNF-H) herringbone.

En la fibra Platelet, los planos grafíticos son perpendiculares al eje, por lo que la conducción eléctrica no está favorecida en la dirección del eje de la nanofibra, esta fibra generalmente se obtienen a partir de mezclas de CO/H_2, con catalizadores tanto de Fe como de Ni, aunque se pueden conseguir otras estructuras dependiendo de la temperatura. El metal suele estar en medio de la fibra, para un crecimiento bidireccional. En tipo herringbone los planos grafíticos están inclinados respecto al eje, siendo su sección poligonal por la geometría de la partícula catalítica, son sólidos o huecos. Estas nanofibras se producen con Fe, Cu o Ni como catalizadores con cualquier fuente de hidrocarburos o CO.

Las nanofibras del tipo ribbon es un tipo de estructura de planos grafíticos paralelos al eje, que puede confundirse fácilmente con los

nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWNT), no se conoce con exactitud cuando se obtienen, especialmente si la fuente de carbono es etileno o metano.

PROPIEDADES DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO

Las nanofibras presentan un gran número de bordes, que alternadamente constituyen sitios fácilmente disponibles para la interacción química o física, particularmente adsorción y pueden exhibir áreas superficiales altas de 300 a 700 m^2/g donde casi la totalidad de la superficie es activa. También son capaces de adsorber y retener hidrógeno molecular (J. Shi 2006)[12] (V.V. Vahan 2002)[13]. La gran relación resistencia-peso junto con su flexibilidad las hacen ideales para la fabricación de materiales compuestos, en la mayoría de los usos actuales, los compósitos se fabrican con fibras continuas producidas de la descomposición térmica de precursores orgánicos de polímeros tales como celulosa (rayón), poliacrilonitrilo (PAN), o echada (Pitch). (Koyama and Endo 1974)[14] (Koyama, Endo and Hishiyama 1974)[15]. Los módulos de Young de las nanofibras de carbono son elevados y varían respecto a su razón Cociente de Aspecto (C. Wei 2004)[16].

Debido a su área superficial y su estructura algunas nanofibras pueden, inclusive adsorber hidrógeno a temperatura ambiente (A. Chambers 1998)[17] y por ello el almacenaje de dicho elemento por fisisorción ha sido objeto de innumerables estudios experimentales (S. Hynek 1997)[18]. Paralelamente, simulaciones computacionales de adsorción de hidrógeno se han llevado acabo (Jonson 1999)[19].

MECANISMO DE CRECIMIENTO DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO

En lo que respecta a los mecanismos de crecimiento existen varias teorías para explicarlo, uno de los pioneros, Baker y su equipo propusieron un modelo de crecimiento, en el que el hidrocarburo difundía a través de una partícula metálica debido a un gradiente de temperatura, condensando carbono en la parte posterior y formando planos de grafeno paralelos como se esquematiza en la figura 1.3 (R.T.K Baker 1978)[20].

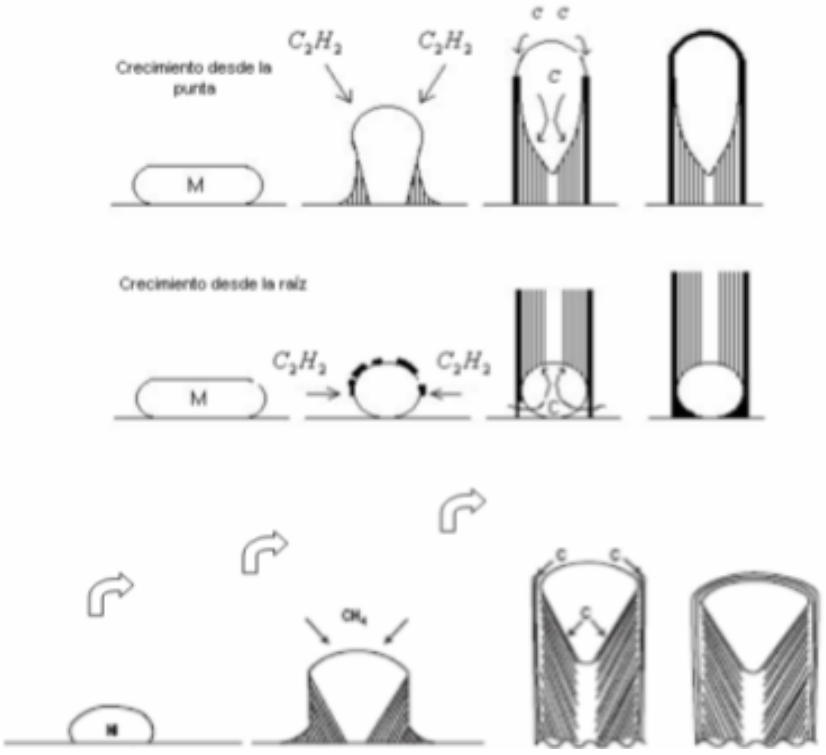


Figura 1.3. Modelo del mecanismo de crecimiento de Baker (de la gota) con una partícula catalizadora metálica M y un gas precursor (a) con C_2H_2 y (b) con CH_4.

Con esta teoría, la producción de nanofibras se basa en el crecimiento de un tubo hueco de unos cuantos nanómetros de diámetro (menor de 1 micrómetro). En la preparación de las fibras crecidas en fase vapor se requiere el crecimiento de un tubo hueco fino de diámetros menores de 1 micrómetro, mediante un proceso catalítico basado en partículas ultra-finas con diámetros de alrededor de 10nm, las cuales son sobresaturadas con el carbón de la pirolisis de un gas hidrocarburo rico en carbón, a alta temperatura. La síntesis de la nanofibra ocurre cuando el gas del hidrocarburo es deshidrogenado a alta temperatura (temperatura de crecimiento) y el depósito de carbón se fija por adsorción en la superficie del crecimiento de la fibra.

El crecimiento de la nanofibra se puede llevar a cabo desde la punta o desde la raíz del catalizador de forma epitaxial. Al mecanismo se le llama también de taza apilada o de la gota (Lee 2006)[21](R.T.K Baker 1978)[20].

Los catalizadores pueden ser metales de transición como níquel, hierro, cobalto y cobre, así como sus mezclas, mientras que los gases precursores pueden ser de la forma C_nH_m , CO u otros que tengan alto contenido de carbono y sustancias que no reaccionen con el catalizador (figura 1.4). Por otro lado, los parámetros de crecimiento pueden ser numerosos: la naturaleza de gas precursor y la composición; el flujo de gas precursor; la temperatura de reacción; el tipo de catalizador, la técnica de precipitación y; la presión del reactor entre otros. El crecimiento catalítico de CNF's sugiere que el crecimiento ocurre vía precipitación de carbón disuelto desde la superficie de la partícula catalítica (A. Oberlin 1976)[22].

El crecimiento termina cuando la partícula del catalizador es envenenado por las impurezas o después de la formación de un carburo estable del metal, la razón propuesta para la naturaleza tubular de las fibras del carbón es que es energéticamente favorable precipitarse como planos basales de poca energía del grafito, en lugar de que lo haga como planos prismáticos de gran energía (Tibbetts 1984)[23] (Jean-Christophe Charlier 2001)[24].

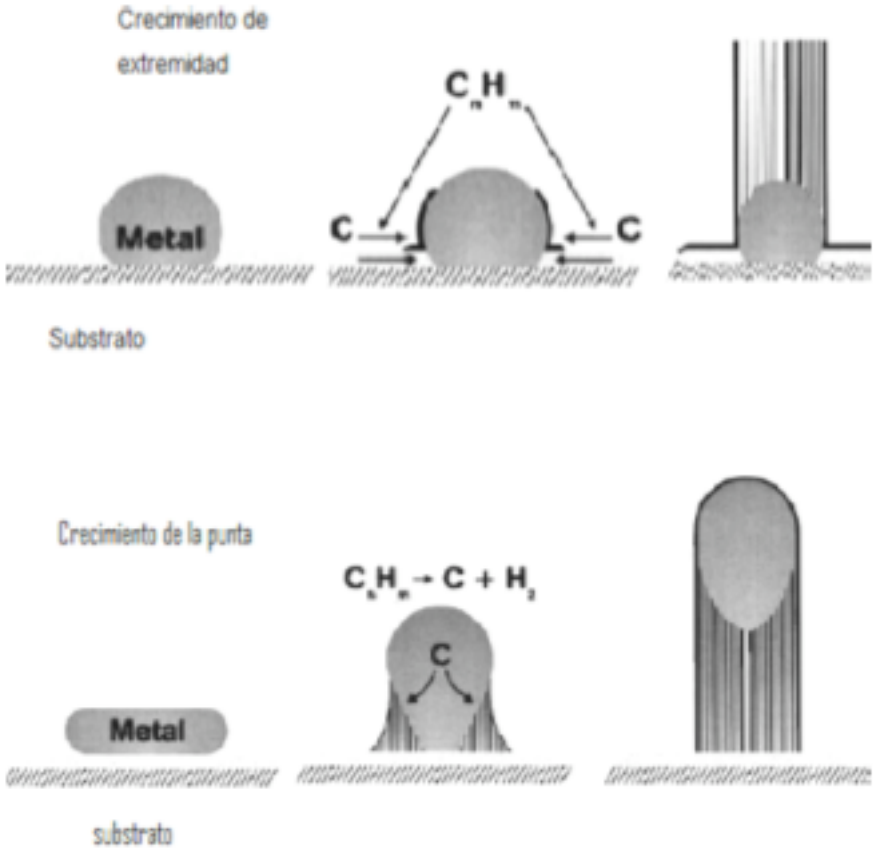


Figura 1.4 Mecanismo de Baker generalizado.

Los cuatro estados del crecimiento de la punta por el mecanismo de disolución-extrusión son:

1. Difusión (en fase gas) de las especies reactivas (CO o C_nH_m) en la superficie del catalizador.

2. Proceso Gas-Sólido: Adsorción superficial, seguida por la reacción entre especies adsorbidas (Mecanismo de Langmuir Hinshelwood) o entre una especie adsorbida y una molécula gaseosa (Mecanismo de Eley-Rideal), ambos conducen a átomos de carbono.

3. Difusión de átomos de carbono a través de la partícula catalizadora a los sitios de extrusión.

4. Segregación y enlace de átomos de carbono sobre planos capas de carbón. Los mismos estados son supuestos para ocurrir en el mecanismo de crecimiento de raíz disolución-extrusión (figura 1.5). Análogamente, los pasos fueron propuestos cuando la partícula está sobre un soporte (Baker 1989)[25].

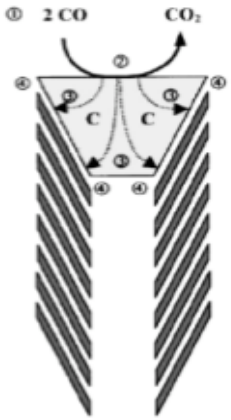


Figura 1.5 Esquema para explicar el crecimiento de filamento cónico truncado siguiendo el modelo de disolución-extrusión propuesto por Baker et al (de los cuatro pasos).

TÉCNICAS DE SÍNTESIS Y PRODUCCIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO

Para producir nanofibras se conocen varias técnicas bien definidas. La mayoría de estos procesos toman lugar de forma catalítica y en el vacío, con procesos que involucran gases. La mayoría de los procesos que se utilizan para producir nanotubos también son utilizados para las nanofibras.

Para producir las nanofibras de carbono es necesario una fuente de carbono elemental como el grafito, CO o hidrocarburos de la forma C_nH_m con alto contenido de carbono y a los cuales se les puede desprender el mismo (deshidrogenación), una transferencia de energía, ésta última es específica de acuerdo a la fuente utilizada y al medio ambiente de crecimiento, un catalizador y una atmósfera inerte como la que proporciona el He o el Ar. El crecimiento catalítico para la formación de nanofibras de carbono consiste de un metal base que sirve como catalizador, tal como Fe, Cu, Ni, Co (C. Park 1997)[26].

Ablación láser

En esta técnica, también llamada vaporización láser, requiere de un blanco, que consiste en una mezcla de grafito con una pequeña cantidad de partículas de metales de transición (catalizadores), el blanco, que es colocado en el extremo de un tubo de cuarzo encerrado en un horno bajo una atmósfera inerte (T. Guo 1995)[27]. E y es expuesto a un haz de láser argón, el haz vaporiza el grafito y produce nucleación en la onda de choque justo en frente del blanco (figura 1.6).

Un flujo de argón a través del reactor calentado por el horno lleva el vapor, las nanofibras, las nanopartículas de catalizador y el carbón amorfo (A. Thess 1996)[28] (E. G. Rakov 2004)[29].

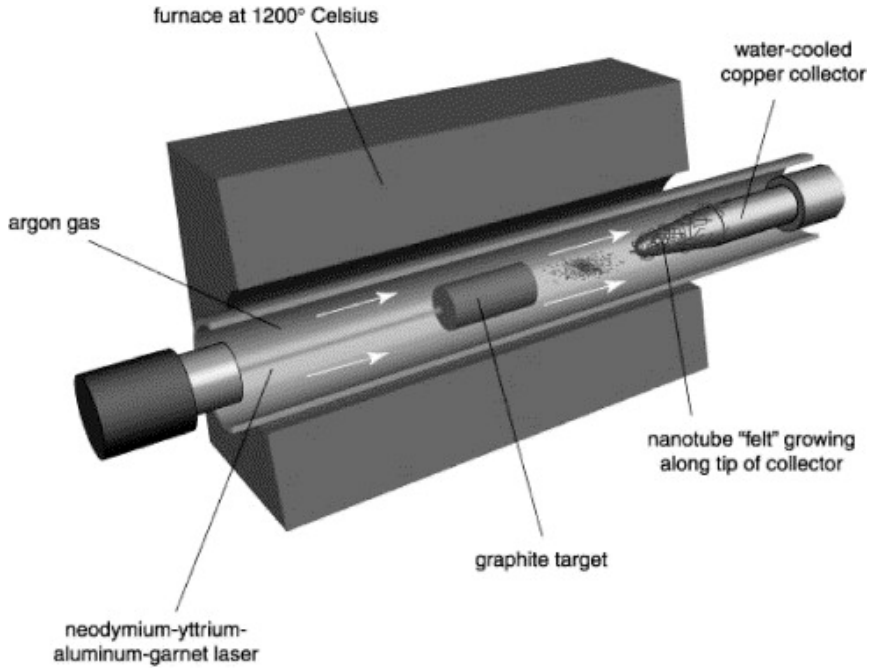


Figura 1.6 Parte central de un reactor de Vaporización Láser. Una superficie enfriada por agua puede ser incluida en el sistema para colectar las nanofibras. El proceso genera alta pureza, pero, poca cantidad. La reacción ocurre durante un corto tiempo y las temperaturas pueden llegar a ser superiores a 3000 K.

Deposición química en fase vapor (CVD)

La deposición química en fase vapor (Chemical Vapor Deposition), designada en ocasiones como descomposición química de hidrocarburos en fase vapor (M. Endo 1988)[30] (N. R. C. Park 1997)[31]. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en la fabricación de circuitos integrados de silicio para crecer películas metálicas, semiconductoras y dieléctricas.

Generalmente se basa en la generación térmica de radicales activos desde un gas precursor, el cual conduce a la deposición de la película elemental o compuesta sobre un sustrato. Algunas veces la misma película puede ser sintetizada a mucha menor temperatura por disociación del precursor con la ayuda de electrones de alta energía con una descarga de plasma de resplandor (glow). Los materiales se pueden disociar sobre la superficie catalítica. Este método proporciona nanofibras en gran cantidad, con buena calidad y se puede hacer un aumento de escala fácilmente, e inclusive se han logrado sintetizar nanofibras por descomposición de alcohol a presión atmosférica (N. Jiang 2002)[32] (E.G. Rakov 2004)[33]. El crecimiento por CVD puede tomar lugar en el vacío o a presión atmosférica y se ha podido determinar que el diámetro, la velocidad de crecimiento y la densidad de los nanofibras alineadas verticalmente, dependen del tamaño del catalizador.

Un reactor CVD es simple y económico para construirlo, generalmente consiste de un tubo de cuarzo encerrado en un horno. Generalmente se usa un tubo de cuarzo de 1-2 pulgadas capaz de sostener sustratos pequeños, un material del sustrato puede ser silicio, mica, cuarzo o alúmina. Para montar el equipo se necesitan medidores de presión de los gases y del sistema.

El crecimiento puede ser llevado a cabo a presión atmosférica o presiones ligeramente bajas cuando se usa un hidrocarburo o material a base de CO. La temperatura de crecimiento esta en el intervalo de entre 600 y 900°C. El tipo de catalizador, el tamaño de las partículas del catalizador y su técnica de preparación afectan sobre la producción y calidad de las CNF.

La técnica consiste en colocar un substrato dentro de un horno (Escobar. 2005)[34] a una temperatura de 600°C y se introduce lentamente un gas con carbono que se recombina en el substrato y forma nanofibras (figura 1.7).

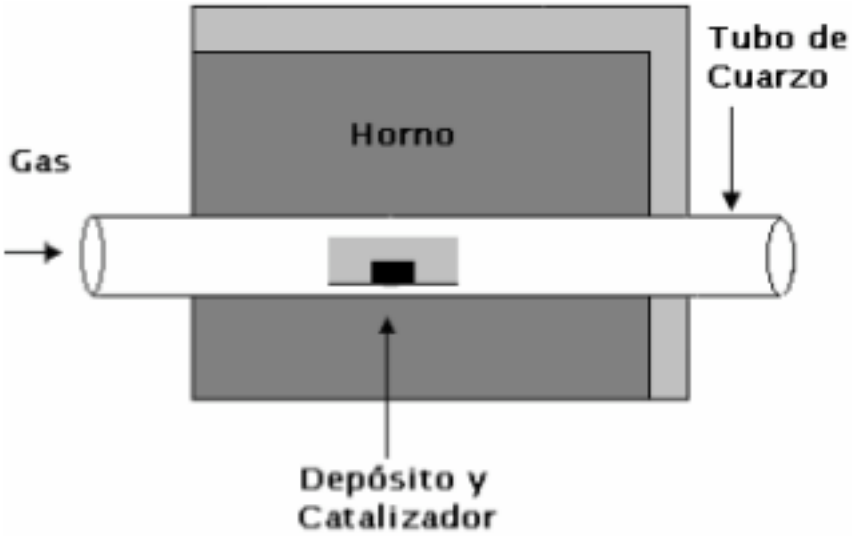


Figura 1.7 Generación de Nanofibras de carbono por Deposición Química en fase Vapor.

Los nanofibras crecen en los sitios de la catálisis metálica, el gas que contiene carbono es descompuesto en la superficie de la partícula catalítica y el carbono es transportado al borde de la partícula.

Cuando se realiza la técnica de CVD por sustrato es, esencialmente un proceso de dos etapas, en una primera etapa se preparan los catalizadores y en una segunda etapa se sintetizan las nanoestructuras. Los catalizadores son preparados generalmente dispersando nanopartículas de un metal de transición sobre el substrato.

Dado que el elemento activo es el metal en estado elemental, es necesario un tratamiento de reducción, por ejemplo, con hidrógeno para inducir la nucleación de partículas catalíticas en el sustrato. En la siguiente etapa, se introduce en el sistema la fuente de carbono para producir el crecimiento de las nanofibras. Suele emplearse un reactor tubular, introducido en un horno eléctrico, para llevar a cabo ambas etapas, pasando de una a otra mediante los flujos de gases y las temperaturas. Cuando se desea producir VGCF más gruesas, suele realizarse una tercera etapa de engrosamiento, donde se disminuye la relación de hidrógeno y se incrementa la temperatura para favorecer la ampliación de la fibra. El método del sustrato es versátil y permite obtener los distintos tipos de filamentos con alta selectividad. Sin embargo, las cantidades a producir son muy pequeñas, al ser un proceso discontinuo que requiere de unos tiempos de residencia elevadísimos, aumentando en demasía los costos. Éste es el principal método de síntesis de nanofibras actualmente.

Plasma con Radio-Frecuencia

En este método la energía térmica para el crecimiento la proporciona un plasma (B.O. Boskovic 2002)[35] para descomponer el metano sobre el catalizador (Ni) llevándose a cabo la formación de un eutéctico Ni-C como un sitio de nucleación para la nanofibra (V.L. Kuznetsov 2001)[36].

Síntesis por llama

En este método se sintetizan nanofibras de carbono utilizando una llama producida por una mezclala aire-:etileno sobre un sustrato de arco produciendo microfibras y nanofibras de varios diámetros (Swarnendu Sen

2004)[37]. La técnica de la llama también requiere de condiciones básicas de operación tales como: alta energía, adición de hidrocarburos y altas temperaturas para la síntesis. Es un método potencial para producir nanofibras de carbono a gran escala, se utilizan diversos catalizadores metálicos.

En este método se pueden usar catalizadores en aerosol o soportados y la llama puede ser economizada ya que una porción del gas de combustible se quema para elevar la temperatura mientras que el resto sirve como el reactivo de crecimiento.

Catálisis flotante

Este método fue desarrollado en la década de 1980 por los grupos de Endo y Tibbetts para la producción de VGCF, hoy en día, es una técnica para la obtención de nanotubos y nanofibras, aunque el control es bastante más complicado que en el método del sustrato. La idea de este método es producir de forma continua, en un único proceso continuo, los nanofilamentos catalíticos, introduciendo en el reactor sus reactivos. Todas las etapas en este método (preparación del catalizador, generación de nanopartículas de metal elemental, crecimiento de nanofilamentos y engrosamiento) deben tener lugar en un único reactor. Como fuente de catalizador suele utilizarse hierro principalmente (Lijie Ci 2000)[38] (C. Merino 2005)[39], en especial, compuestos organometálicos de Fe. Para que la generación de las nanopartículas metálicas activas sea más factible se utilizan tanto $Fe(CO)_5$ como ferroceno.

Arco Eléctrico

En 1992 Thomas Ebbeser y Pullickel M. Ajayan, de los laboratorios de investigación de NEC publicaron un método para fabricar nanotubos conectando dos barras de grafito con diámetros de 0.5 a 40 mm a una fuente de voltaje de 20 a 50 V dc, separadas por menos de un centímetro, con un arco de corriente de 50 a 120 A con una atmósfera inerte a 400 torr. de presión con helio. El carbono se evapora en un plasma caliente y parte del mismo se vuelve a condensar en forma de nanoestructuras de carbono. Ese mismo método se puede usar para la producción de nanofibras de carbono.

Este proceso involucra el acercamiento de dos electrodos de grafito para llevar a cabo una descarga de corriente directa (dc) en una atmósfera de gas inerte como el argón o el helio. El arco eléctrico vaporiza una mezcla de grafito en polvo con metal de transición como el Fe, Co, o Ni (o una combinación de los mismos). La mezcla esta colocada en un hueco en la punta de uno de los electrodos (ánodo). El gas inerte fluye manteniéndose a una presión de 50-60 torr. Las condiciones nominales incluyen una temperatura de 2000 a 3000 °C, a una corriente de 100 Amperios y 20 voltios dc. Esto produce SWCNTs, MWCNT's, CNF's y carbón amorfo. Este método proporciona alta pureza pero poca cantidad. (Pacheco 2003)[40] (Huanjun Li 2004)[41].

Método de síntesis por Arco-Glow en un plasma generado por descarga de ac en alta frecuencia.

Las fibras de carbono se obtienen por síntesis en una descarga de arco Glow de corriente alterna a alta frecuencia (42 KHz) en una atmósfera inerte de gas helio en un reactor usando un flujo de metano

como gas precursor, los electrodos de descarga son de grafito y uno de ellos contiene una mezcla de 34% atómico de Níquel como catalizador, 10.32 % atómico de Itrio y el porcentaje restante de grafito. La fuente de energía proporciona 360 Watts al reactor, con un tiempo de reacción menor a 5 minutos.

Funcionalización de nanofibras de carbono

Generalmente las nanofibras son sometidas a tratamientos posteriores para purificarlas, existen dos tipos generales de tratamientos: Térmico y Químico. La función de dichos tratamientos es la de aumentar su funcionalidad con lo que se espera mejorar sus propiedades químicas (Asif Rasheed 2007)[42]. La química superficial de las nanofibras, especialmente los compuestos oxigenados que se crean en su superficie es un factor muy importante que incide en su capacidad para ser utilizadas como adsorbentes, catalizadores o soportes para catalizadores, ya que la mayoría de sus aplicaciones están basadas en su facilidad para interactuar con átomos, iones o moléculas especificas a través de los grupos que integran su química superficial (Honória F. Gorgulho 2008)[43].

Desde que se conoce que las nanofibras de carbono son un material mesoporoso con un relativo alto grado de gratificación, estas han mostrado excepcionales propiedades comparadas con los tradicionales catalizadores, ya que los tratamientos que mejoran su química superficial producen un aumento de la actividad y selectividad propias del de las nanofibras (Jing-Hong Zhou 2007)[44]

La funcionalización de las nanofibras consiste en introducir grupos oxigenados haciendo así su superficie más accesible para las moléculas de propano. Gracias a que estos grupos son centros reactivos que permiten el anclaje de gran número de moléculas en las nanofibras. Los agentes oxidantes pueden ser tanto gases como disoluciones acuosas (Marjolein L. Toebes 2004)[45].

TÉCNICAS DE ANÁLISIS

El microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido SEM por su acrónimo en ingles (*Scanning Electron Microscope*), es uno de los más versátiles instrumentos para hacer investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Cuando se hace incidir un haz de electrones sobre una superficie de un sólido se produce radiación electromagnética de varios tipos (figura 1.8) debido con la respectiva presencia de: Fotones, Electrones Secundarios, Rayos X Característicos, Electrones Auger, Electrones Retrodispersados, Electrones Transmitidos, Electrones Difractados y Electrones Adsorbidos.

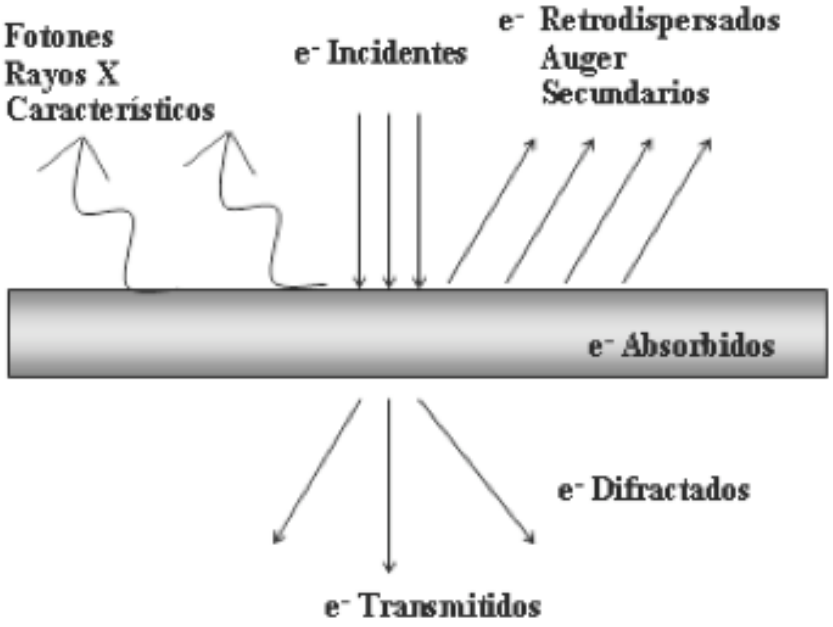


Figura 1.8. Electrones y radiación producida debido a la incidencia de un haz de electrones.

Recolectando la información de esa radiación electromagnética con varios detectores, es posible obtener imágenes o análisis químicos del área en que incide el haz electrónico, este proceso también se realiza al vacío. La técnica más popular es la formación de imágenes usando los electrones secundarios (son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas). Por esta razón, poseen baja energía (50 eV) con ellos se puede observar topografías superficiales.

El contraste se produce por efecto del número atómico y la orientación cristalina combinada con alta resolución. La imagen con electrones retrodispersados proporciona información topográfica con elevado contraste de las profundidades, pero, sacrificando resolución. El

SEM pueden ampliar a 100.000 veces o más dependiendo del equipo. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto recorriendo la muestra con un haz electrónico muy concentrado. Los electrones retrodispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas.

Un haz de electrones se genera en el arma de electrones, situada en la tapa de la columna. Este haz es atraído a través del ánodo, y es condensado por una lente magnética (condensador) y enfocada como punto muy fino en la muestra por la lente magnética objetiva (figura 1.9). Las bobinas de exploración se energizan (variando el voltaje producido por el generador de la exploración) y crean un campo magnético que desvíe la viga hacia adelante y hacia atrás en un patrón controlado. El voltaje que varía también se aplica a las bobinas alrededor del cuello del tubo de rayos catódicos (CRT) que produce un patrón de la luz desviado hacia adelante y hacia atrás en la superficie del CRT, el haz electrónico golpea la muestra, produciendo electrones secundarios de la muestra. Estos electrones son recogidos por un detector secundario o un detector de retrodispersión, convertidos a un voltaje, y amplificados. El voltaje amplificado se aplica a la rejilla de la CRT y causa la intensidad del punto de la luz al cambio. La imagen consiste en millares de puntos de intensidad que varía en la cara de una CRT que correspondan a la topografía de la muestra, es decir, explora o barre, por un periodo de tiempo determinado. El patrón de la desviación

del haz electrónico es igual que el patrón de la desviación del punto de la luz en la CRT, eso significa que las interacciones ocurren dentro de la muestra y se detecta un pixel en una CRT, el detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que se proyectada en un tubo de rayos catódicos, el haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra.

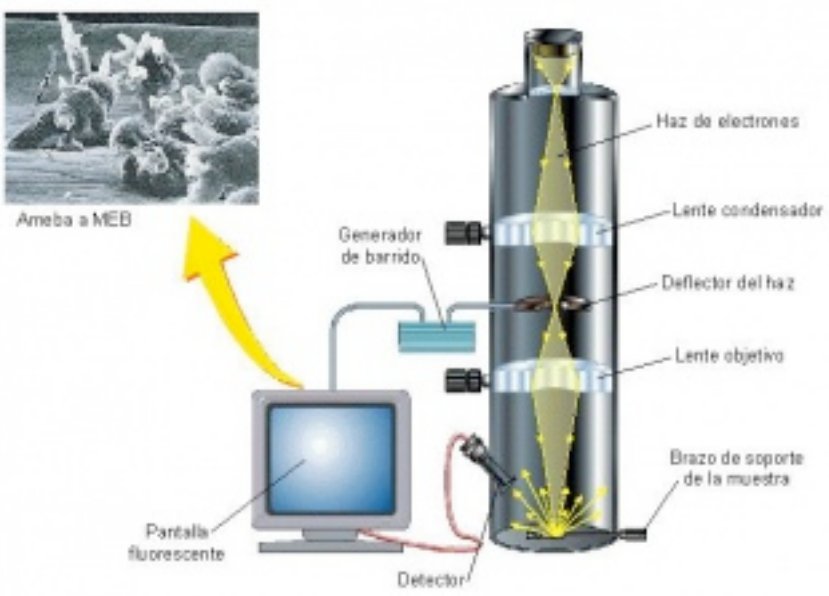


Figura 1.9. Esquema general de un SEM.

Con el uso del SEM es posible analizar, entre otras cosas, la morfología superficial de catalizadores, la adherencia fibra-matriz en polímeros, la morfología de tejidos u órgano animal y vegetal y el estudio de moléculas.

Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material, su fracción de componentes volátiles, el comportamiento de la desorción, de moléculas líquidas o gaseosas en un material sólido, para estimar la energía de activación de la deserción (descomposición) vía reacciones químicas durante el proceso de calentamiento en una atmósfera controlada hasta altas temperaturas (típicamente hasta 1000°C). El análisis se lleva a cabo con un alto grado de precisión, esto se lleva acabo por medio de la medición del cambio en peso de un material en función de la temperatura cuando éste es calentado, se puede calentar a temperatura constante, lineal o variable. Dichas mediciones se llevan acabo en una atmósfera de aire, nitrógeno u otros gases de arrastre inertes como el helio o argón. En algunas ocasiones la prueba se desarrolla en una atmósfera combinada de 1 a 5 % de O_2 en N_2 o He para retrasar la oxidación. El equipo utilizado comúnmente (figura 1.10) consiste de una balanza de alta precisión con un recipiente cargado con la muestra, la muestra es colocada en un horno pequeño eléctricamente calentado, y tiene conectados termopares para medir la temperatura con precisión. La atmósfera se purga con gases inertes para prevenir la oxidación u otras reacciones no deseadas.

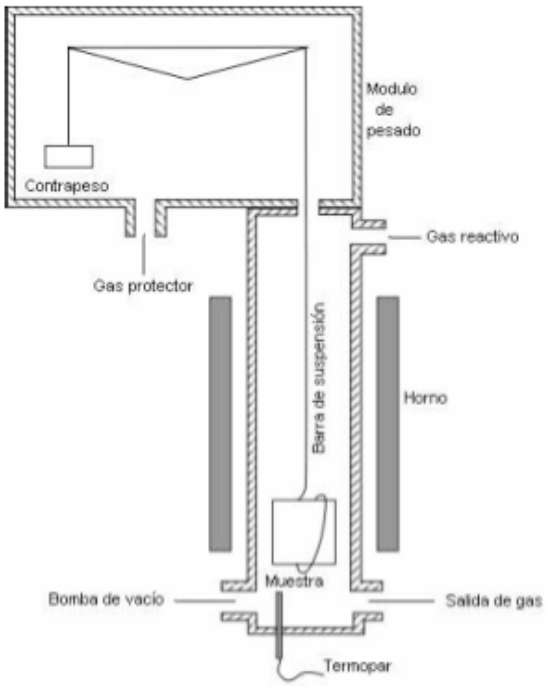


Figura 1.10. Esquema general de un TGA

Los equipos de TGA suelen dividirse en dos grupos generales: de balanza horizontal y vertical. Para este trabajo se usó atmosfera de nitrógeno con una constante de calibración de 1. Los equipos TGA proporcionan parámetros de masa de la muestra inicial, masa final, temperatura inicial, temperatura final y carbón amorfo, grafito, materiales del portamuestras, contaminantes ambientales y, por supuesto, el contaminante tóxico que anexamos (óxido de nitrógeno NO).

Una curva de termogravimétria simple muestra un gráfico de temperatura frente a la pérdida de peso (designada como TGA) y otra de la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura (llamada DTGA), por separado o juntas. Debido a que muchas curvas de cambio de peso frente al cambio de temperatura son muy similares, la curva de pérdida de peso puede requerir una transformación antes de interpretar sus resultados.

Una derivada de la curva de pérdida de peso puede ser usada para analizar los puntos críticos de la curva, por ejemplo, el punto en el cual la pérdida de peso es más aparente o significativa, aunque también se puede requerir de una deconvolución de los picos.

2. Experimental

MATERIALES Y REACTIVOS

A continuación se detallan los reactivos empleados en este proyecto.

Gases

- Argón, 99.9999%.
- Hidrógeno, 99.9999%.
- Etano, 99.99%
- Aire Sintético
- Nitrógeno, 99.9999%.

Líquidos

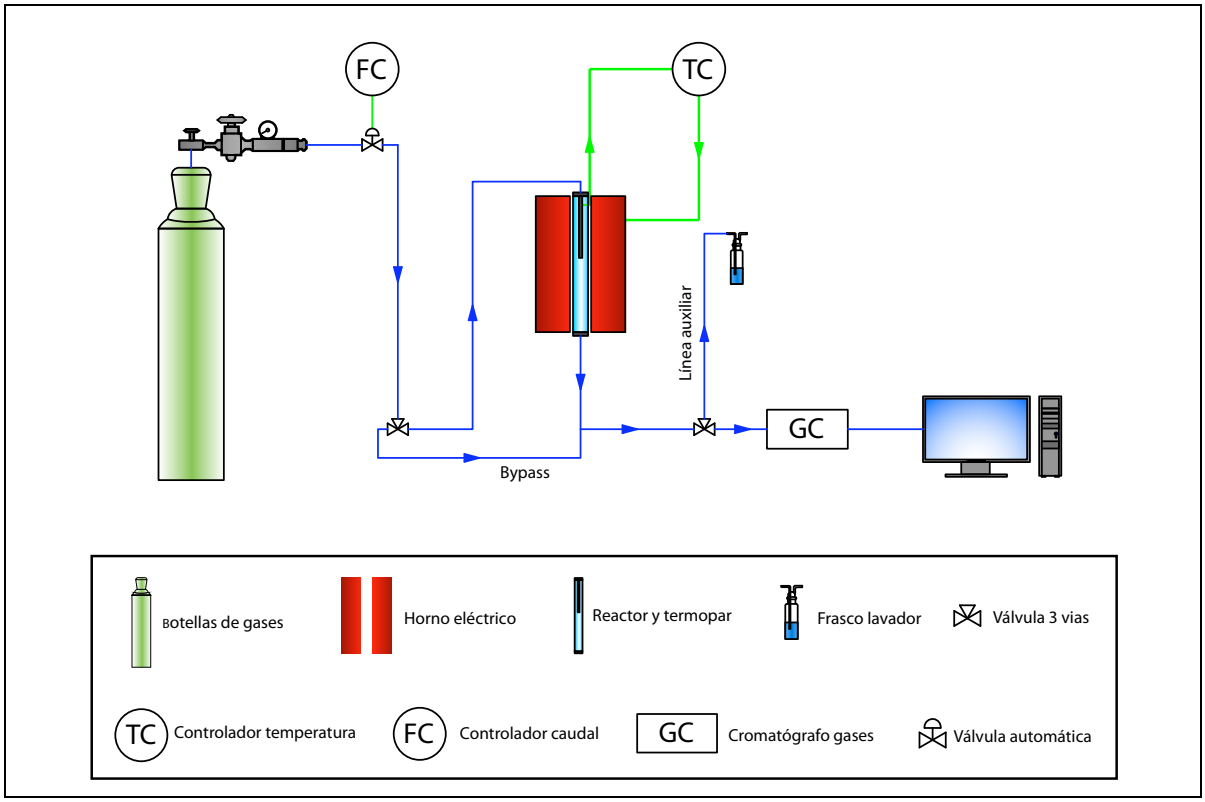
- Acido Clorhídrico (HCl), 37% Panreac.
- Acido Nítrico 65% PRS, Panreac.
- Agua destilada.
- Acetona.
- Amoníaco 25%, Panreac.

- Etanol Absoluto (CH_3CH_2OH), Panreac.
- Peróxido de Hidrógeno (30% p/v), Panreac.

Sólidos

- AlOOH, Pural, Sasol.
- Monolitos de Cordierita 400 cpsi ($Al_3Mg_2AlSi_5O_{18}$), Corning
- Urea PRS, Panreac.
- Nitrato de Níquel ($Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), Panreac.
- Nitrato de Amonio ($NH_4)NO_3$, 95% min. Alfa Aesar.

PLANTA DE LABORATORIO



Esquema de la planta experimental. Figura 3.1

En la fase experimental se han usado dos reactores para las reacciones con flujo descendente de gases de geometría tubular con fabricación en cuarzo y un diámetro interno de 16mm, uno de ellos es de placa porosa Nº4 sobre la cual se soportaran los lechos de catalizador mientras que el otro tiene un estrechamiento en su parte central donde se colocarán los monolitos con el catalizador de vanadio.

Como puede observarse en la figura 3.1 existen dos líneas de gases instaladas en la planta, la principal mediante la cual los gases son conducidos por el interior del reactor y la segunda a modo de bypass por la que los gases circulan por fuera del reactor. Esta ultima línea es útil para analizar los gases que circulan por la planta sin que entren en

el reactor y por lo tanto sin que su composición haya sido alterada. Durante los experimentos se usará la línea de bypass en al menos dos ocasiones: una al principio del experimento para fijar las concentraciones reales de los gases de partida y otra al final para comprobar que la composición de los gases de partida no ha cambiado con el tiempo. Las dos líneas están reguladas por válvulas de tres vías que se accionan manualmente.

El control de flujo de gases a través del reactor esta regulado por un controlador de flujo másico Bronkhorst con cuatro canales independientes conectados cada uno de ellos a las diferentes botellas presurizadas de gases. Este aparato de control se calibra manualmente mediante el método de la burbuja a partir del cual se obtienen diferentes rectas de calibrado, una para cada uno de los cuatro canales existentes.

Para alcanzar y mantener la temperatura adecuada en el interior del reactor se instala un termopar situado alrededor del reactor de cuarzo que manda una señal a un controlador PID encargado del control de suministro de potencia del horno eléctrico donde esta situado el reactor. La electricidad necesaria para el funcionamiento del horno eléctrico la aporta un transformador de 1000VA de 1000 VA de potencia.

Para realizar un seguimiento detallado de la reacción se recogen los gases de salida del reactor cada 15 minutos durante las tres primeras horas de reacción, a partir de ese momento el periodo entre cada muestra de gases pasa a ser de 1 hora.

Para analizar los gases de salida de reactor se dispone del cromatógrafo de gases "Agilent 3000" equipado con un detector de conductividad termina TCD que envía las señales a un ordenador y nos proporciona los datos mediante el software informático "EZchrom Elite"

Por ultimo, se ha instalado una línea auxiliar en la línea principal de salida del reactor que va al cromatógrafo controlada por una válvula manual de tres vías. Esta línea auxiliar se utiliza durante las etapas del experimento en las que no hay reacción en el reactor, es decir, en las etapas de calentamiento y enfriamiento con gases inertes y durante las calcinaciones, adicionalmente se utiliza esta línea para lavar los gases de salida y comprobar fugas en la línea mediante un frasco lavador instalado al final de la misma.

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES DE ÓXIDOS DE VANADIO Y CNF

Preparación del soporte de cordierita en forma de monolitos

Se parte de grandes bloques de cordierita ($Al_3Mg_2AlSi_5O_{18}$) a partir del los cuales y con ayuda de un cutter se tallan monolitos con sección circular con cuidado de no dañar los canales de los monolitos, una vez terminados tienen una longitud total de 65mm. Con una lija de grano fino se desbasta la superficie para evitar rugosidades. Estos monolitos están compuestos por micro-canales de sección cuadrada cuya función es la de aumentar la superficie específica del soporte de cordierita.

Preparación del sol-gel de alúmina

La cordierita es un material cerámico muy poroso y que presenta poca área superficial específica, con el fin de aumentar el área superficial específica del material, se deposita una capa de γ-alúmina sobre el material cerámico.

En primer lugar se prepara la γ-alúmina (Al_2O_3) partiendo de una disolución de 30ml de HNO_3 0,3M, agregamos 12gr de pural y más tarde 6g de Urea para disminuir la viscosidad de la mezcla. La proporción utilizada es (5:2:1).

La mezcla del pural y de la urea en el ácido nítrico, se realizó de forma gradual y controlada a la vez que se incrementa la velocidad de agitación de 200 a 900 rpm/min, para finalmente mantener la solución 24 horas en agitación.

Lecho de alúmina en polvo

Se introduce la disolución de alúmina en una estufa a 110ºC aproximadamente y una vez seco se machaca en un mortero hasta que queda un fino polvo de color blanco, posteriormente se introduce en el reactor de placa porosa y se calcina a 600 °C durante 2h en una atmosfera de aire con una rampa de temperaturas de 1 °C/min

Recubrimiento de los monolitos de cordierita

Una vez preparado el sol-gel de alúmina, los monolitos se sumergieron en ella varias veces (método conocido también como

"dipcoating"), hasta asegurar la ausencia de burbujas de aire dentro de los canales. Seguidamente, se eliminó el exceso de líquido en los canales utilizando aire a presión. En este momento, se dejó secar los monolitos durante 24h, mientras rotaban lentamente a lo largo de su propio eje.

Se calcina el monolito a una temperatura de 600 °C durante 2h en una atmosfera de aire con una rampa de temperaturas de 1 °C/min

Síntesis de catalizadores de Níquel y Vanadio en monolitos cerámicos recubiertos de alúmina.

Procedimiento para la impregnación de monolitos

El siguiente paso consiste en depositar los metales sobre la superficie del monolito mediante el método de adsorción electrostática. Este es un método de deposición regido exclusivamente por la atracción "electrostática" entre los sitios cargados de una superficie, con las moléculas y/o iones en solución con carga opuesta.

Los monolitos (tomados en series de tres), se sumergen en la disolución que contiene el metal, durante 24 horas con agitación elevada, de tal manera que se estableciera un flujo constante a través de todos los canales. El dispositivo utilizado para conseguir dicho flujo se puede observar en la figura 3.2.

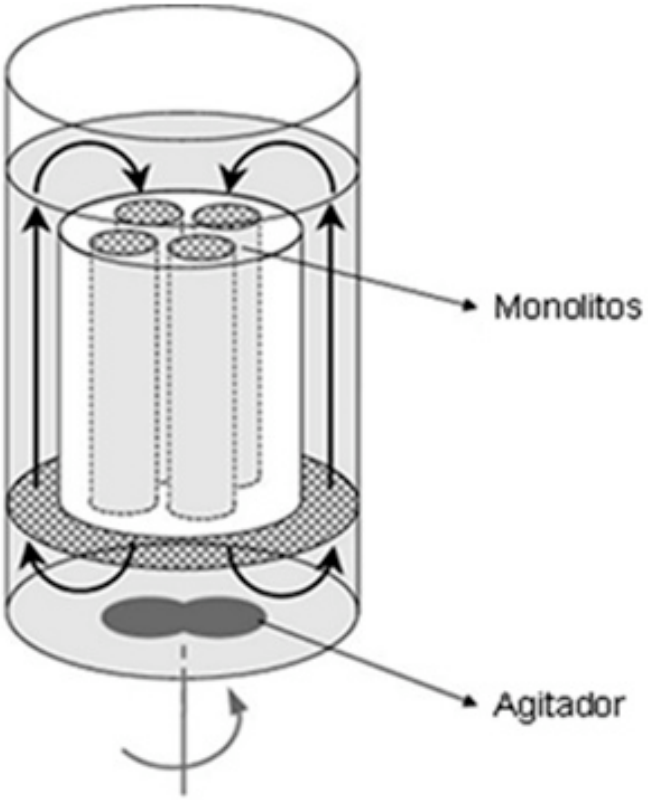


Figura 3.2. Dispositivo para la impregnación de metales en monolitos cerámicos. La agitación produce una corriente mediante la cual se crean flujos dentro de los canales del monolito.

Completado el tiempo de deposición, los monolitos fueron aclarados durante 30 minutos en agua destilada con el mismo dispositivo, con la finalidad de eliminar los restos de la disolución que no estuvieran adheridos a la alúmina. Más tarde se dejan secar al aire, rotando sobre su propio eje, durante 24h para eliminar la humedad restante.

Los monolitos se calcinan a una temperatura de 600°C durante 2h, en atmosfera de N_2 para los monolitos impregnados con níquel y en atmosfera de aire para los monolitos impregnados con vanadio, la temperatura asciende en el reactor a un ritmo de 1 °C/min en el mismo reactor donde más tarde se lleva a cabo la reacción de obtención de nanofibras soportadas sobre monolitos.

Preparación de la disolución de níquel

Para la síntesis de las nanofibras necesarias para la realización del proyecto se ha usado un catalizador metálico de níquel.

Se prepara una disolución amoniacal de níquel 0.1 M:

- 7.41g $Ni(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$,
- 20g $(NH_4)NO_3$ (95%)
- 1ml NH_3
- Se enrasa hasta 250ml con agua destilada.

Preparación de la disolución de vanadio

Se han preparado dos disoluciones distintas, una calculando un 1% y otra un 10% en base al peso de γ-alúmina impregnada en los monolitos que se van a impregnar, partiendo de la sal NH_4VO_3.

Se utiliza el procedimiento descrito en el apartado "procedimiento para la impregnación de monolitos" con la excepción de que se añade una punta de espátula de acido oxálico mejorar la solubilidad de la sal de vanadio en agua. El proceso transcurre según la ecuación 2.1

$$2NH_4VO_3 + H_2O \rightarrow V_2O_5 + 2NH_4OH \qquad (Ecuación\ 2.1)$$

Las condiciones para la preparación de las muestras usadas en el presente proyecto de catalizador de óxidos de vanadio soportados sobre γ-alúmina en forma de monolitos se resumen en la tabla 2.1.

Serie	Monolito	Catalizador	% Vanadio introducido	Condiciones Calcinado
AM	AM 1	V	10	Aire, 10ºC/min, 600ºC, 2h
	AM 2	V	10	Aire, 10ºC/min, 600ºC, 2h
	AM 3	V	10	Aire, 10ºC/min, 600ºC, 2h
AN	AN 1	V	1	Aire, 10ºC/min, 600ºC, 2h
	AN 2	V	1	Aire, 10ºC/min, 600ºC, 2h
	AN 3	V	1	Aire, 10ºC/min, 600ºC, 2h

Tabla 2.1 Condiciones de preparación del catalizador de vanadio soportado.

Estos mismas muestras serán posteriormente machacadas en un mortero hasta conseguir una granulometría adecuada para su posterior uso como catalizador de la OHD formando un lecho de partículas.

Síntesis de catalizadores en polvo de Níquel.

Disolución níquel

Partiendo de polvo de alúmina se añade un 50% en peso del Ni respecto al Al, mediante una disolución acuosa de níquel de color verde intenso.

- Nitrato de níquel (II) hexahidrato 14,54 g

Después de la impregnación con Ni, se deja secar al aire aproximadamente unas 48 horas y finalmente, se lleva a calcinar a una temperatura de 600ºC durante 2 horas en N_2 con una rampa de 1ºC/min en el reactor de placa porosa.

Síntesis de CNF en polvo

Tanto para la síntesis de nanofibras soportadas sobre monolitos como para la síntesis de nanofibras se utiliza el mismo procedimiento con la excepción de que para el primero se usa el reactor "hueco", mientras que, para el segundo se usa el reactor de placa porosa.

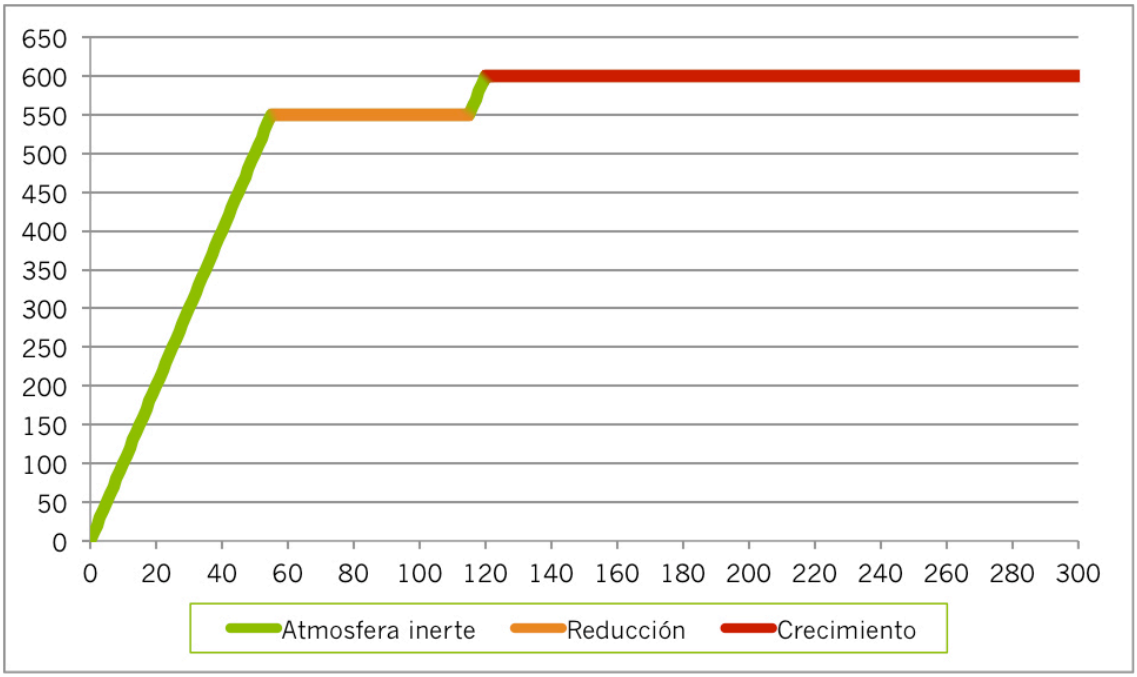
Se introducen los monolitos impregnados con el catalizador de níquel en el reactor de cuarzo, una vez preparado el reactor se introduce en el horno eléctrico, las rampas de temperatura de realizan pasando a través del reactor N_2.

Como se muestra en la figura 2.2 La primera etapa corresponde a la reducción del catalizador de níquel, a una temperatura de 550 °C y durante una hora pasamos una mezcla de H_2:N_2 con una proporción de

1:1 con lo que el catalizador queda en su forma metálica y catalíticamente activo para la producción de CNF´s.

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$$

La segunda etapa corresponde al proceso de crecimiento de nanofibras en la superficie de las partículas, a una temperatura de 600 °C y durante 3h pasamos una mezcla de C_2H_6:H_2 con una proporción de 1:1 y un caudal de 100ml/min.



Sintesis de nanofibras de carbono. Figura 2.2

Las condiciones de síntesis de nanofibras crecidas sobre un soporte de γ-alúmina impregnado con catalizador de Ni se detallan en la tabla 2.2.

Serie	Monolito	Condiciones de Crecimiento
AI	1	N-CNF Et:NH3 50:50 600x3h
	2	CNF 50:50 Et:H2 600x3h
	3	CNF Et:H2:Ar 25:25:50 600x30min
AK	1	CNF 50:50 Et:H2 600x3h
	2	CNF 50:50 Et:H2 600x6h
	3	CNF 50:50 Et:H2 600x3h

Tabla 2.2. Condiciones de síntesis de CNF soportadas sobre monolito

Éstas mismas muestras serán posteriormente machacadas (AI3 no machacado) en un mortero de hasta conseguir una granulometría homogénea para su posterior uso como catalizador de la OHD formando un lecho de partículas.

Purificación de las CNF´s

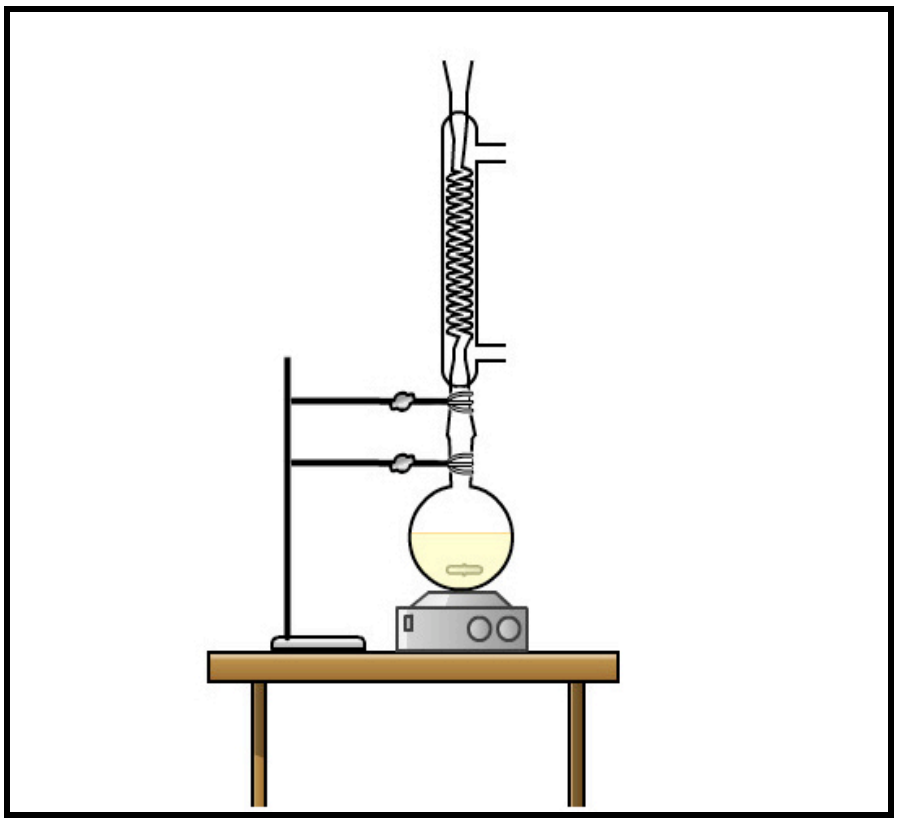
La oxidación se lleva a cabo en un dispositivo de reflujo con agitador, calentamiento y medida de temperatura con un termómetro.

Una vez montado el dispositivo completo se fija una temperatura superior a la de ebullición, en este caso 100ºC, y se mantiene hasta que empiezan a observarse los primeros vapores, momento en el que se fijan una temperatura más moderada, 80ºC, y se empiezan a contar 30 minutos de oxidación.

Se desmonta el dispositivo y se lavan las CNF con agua destilada en un Erlenmeyer con filtro de fibra de vidrio hasta que las aguas de lavado llegan a pH neutro asegurándonos que el agente oxidante a sido eliminado por completo.

Se dejan secar en la estufa a 110ºC durante 24h para eliminar la humedad restante y se guardan en un bote limpio para su conservación y posterior uso.

Este proceso se realiza con HNO_3 al 65% en peso para eliminar las partículas de níquel y a su vez crear grupos oxigenados en la superficie de las nanofibras de carbono que favorecen la selectividad de las mismas en cuando actúan como catalizador en la reacción. Se utiliza el montaje descrito en la figura 2.3.



Funcionalización de nanofibras de carbono. Figura 2.3

Las condiciones de síntesis de nanofibras crecidas sobre Sol-gel de Ni se muestran a continuación en la tabla 2.3

Serie	Catalizador	% Ni	Reducción	Crecimiento	Tratamiento
C1	Ni	30	H2:N2 50:50 10°C/min 550*1h	CNF Et:H2 50:50 600x3h	HNO3
C2	Ni	50	H2:N2 50:50 10°C/min 550*1h	CNF Et:H2 50:50 600x3h	HNO3
C3	Ni	50	H2:N2 50:50 10°C/min 550*1h	CNF Et:H2 50:50 600x19h	-
C5	Ni	50	H2:N2 50:50 10°C/min 550*1h	CNF Et:H2 50:50 600x19h	-
C6(C3+C5)	Ni	50	H2:N2 50:50 10°C/min 550*1h	CNF Et:H2 50:50 600x19h	HNO3

Tabla 2.3. Condiciones de síntesis de CNF y posterior funcionalización

PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE PROPANO

Se introducen 300mg de catalizador en el reactor de cuarzo de placa porosa o bien un monolito recubierto con catalizador, una vez preparado el reactor se introduce en el horno, las rampas de temperatura se realizan pasando a través del reactor un gas inerte a presión atmosférica. Se eleva la temperatura del reactor a la temperatura deseada, momento en el que se cambia el flujo de gas inerte por el de gases de reacción compuestos por una mezcla de propano, oxigeno y gas inerte. El reactor se mantiene a temperatura y presión constante durante todo el experimento. Una vez finalizado el mismo se desmonta el reactor para proceder a su limpieza, mientras que, el catalizador usado en la reacción se guarda y etiqueta para su conservación en óptimas condiciones ya sea para volver a usarlo en otra reacción o para un posterior análisis.

RECOGIDA DE DATOS

Durante las tres primeras horas del experimento se recogen y analizan los gases de salida del reactor cada 15min, de esta forma puede observarse con mayor precisión la evolución de la reacción en las primeras etapas del experimento.

A partir de las 3h, si los valores se muestran constantes, la recogida y análisis de gases pasa a intervalos de 1h.

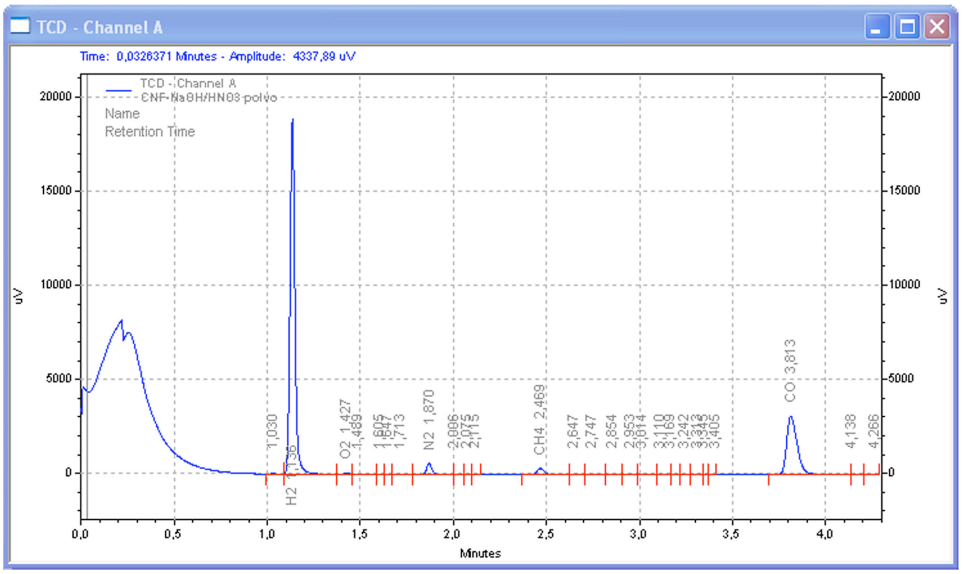


Figura 2.4. Ejemplo del analisis de una muestra de gases de salida del reactor realizado por el GC.

Los gases de salida de reactor pasan a través de las columnas del cromatógrafo donde se separan en función de sus tiempos de retención en dichas columnas (tabla 2.4). Una vez fuera de las columnas, el detector del cromatógrafo de gases emite una señal que será enviada al ordenador conectado al equipo.

Tras el análisis de resultados realizado por el software informático del cromatógrafo de gases, éste nos proporciona un análisis cuantitativo calculando las áreas de los picos de los analitos de las muestras y comparándolos con los patrones obtenidos previamente mediante el calibrado con gases puros.

Más tarde usaremos los datos obtenidos de los gases de salida de la reacción en las ecuaciones 1.1 y 1.2 para obtener la conversión y la selectividad en %.

$$\%X_{C_3H_8} = \frac{(C_3H_8)_f + \frac{1}{3}CH_4 + \frac{2}{3}C_2H_4 + \frac{1}{3}CO_2 + \frac{1}{3}CO}{(C_3H_8)_i} \times 100 \quad Ec.1.1$$

$$\%S_{C_2H_6} = \frac{C_2H_6}{\%X_{C_3H_8} \times \frac{1}{100}C_3H_6} \times 100 \quad Ec.1.2$$

Compuesto	Canal	Tiempo de retención (min)	Áreas típicas (μV × s)
Metano	A	2,522	8900
Monóxido de carbono	A	3,980	720
Dióxido de carbono	B	0,431	35500
Etileno	B	0,746	23600
Etano	B	0,84	50300
Propano	C	0,407	1800
Propeno	C	0,496	-
Oxígeno	A	1,430	-

Tabla 2.4. Canal y tiempos de retención de los diferentes gases analizados.

3. Resultados

COMPOSICIÓN EN PESO DE LOS CATALIZADORES

Los resultados que se muestran en el siguiente apartado han sido calculados por diferencia de pesada ente las distintas etapas de la preparación de los catalizadores usados en el proyecto.

En las figuras puede observarse el % en peso de los distintos componentes que forman cada una de las muestras elaboradas en el proyecto.

V_x/monolito

Como puede observarse en la figura 3.1 se aprecia una clara diferencia entres los monolitos de las series AM y AN en cuanto al % en peso de vanadio depositado sobre la muestra. Esto se debe a que en la serie AN se impregnó un 1% de vanadio respecto al peso de la alúmina que contenían mientras que en la serie AM se calculó un 10%.

Ambas series presentan porcentajes muy similares en cuanto al peso de sus componentes, lo que parece indicar que el método de impregnación tiene una buena reproducibilidad.

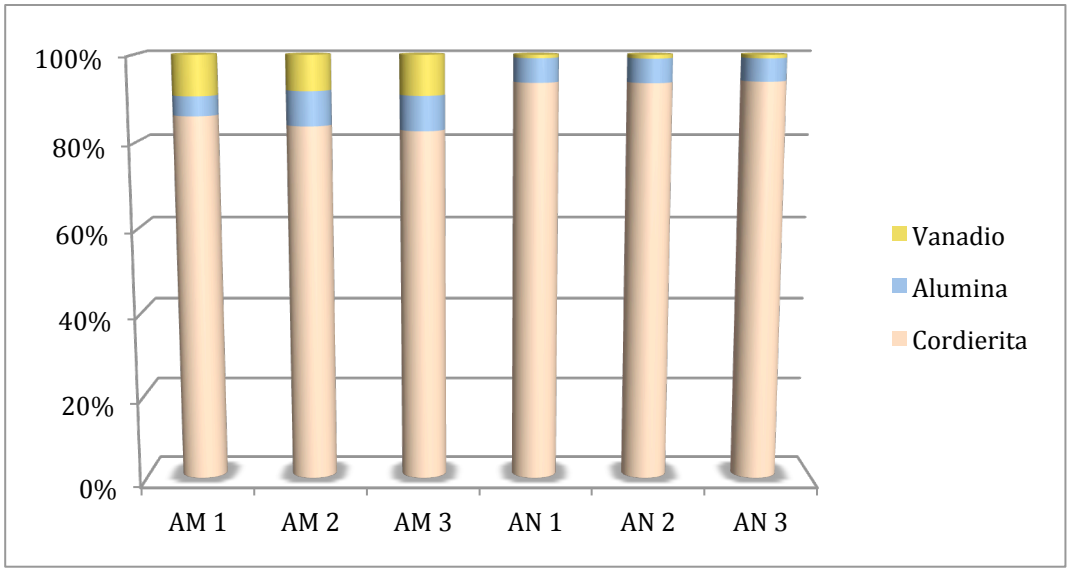


Figura 3.1. Monolitos cerámicos impregnados con catalizador V_x/Al_2O_3

CNF/monolito

En la figura 3.2 encontramos dos series de monolitos claramente diferenciadas. En la primera serie, denominada AK, se ha utilizado la misma metodología de síntesis para los tres monolitos que componen la serie (exceptuando el cambio de tiempo de crecimiento en AK2) dando como resultado una composición homogénea entre los distintos monolitos, asegurando la reproducibilidad del método de síntesis y asumiendo que el crecimiento de nanofibras no varía al pasar de 3h a 6h.

Mientras tanto, en la serie AL de monolitos se han usado diferentes condiciones en la etapa correspondiente al crecimiento de nanofibras de carbono. Así, en el caso del monolito AL1 se ha sustituido el H_2 por NH_3 con la intención de crear grupos nitrogenados en la superficie de las nanofibras dando como resultado paralelo un menor

crecimiento de nanofibras. Se observa también un menor crecimiento de CNF en el monolito AL3 pero debido a que se han introducido dos variables distintas no puede asegurarse si es debido al menor tiempo de crecimiento (30min) o al cambio de proporción de los gases de síntesis.

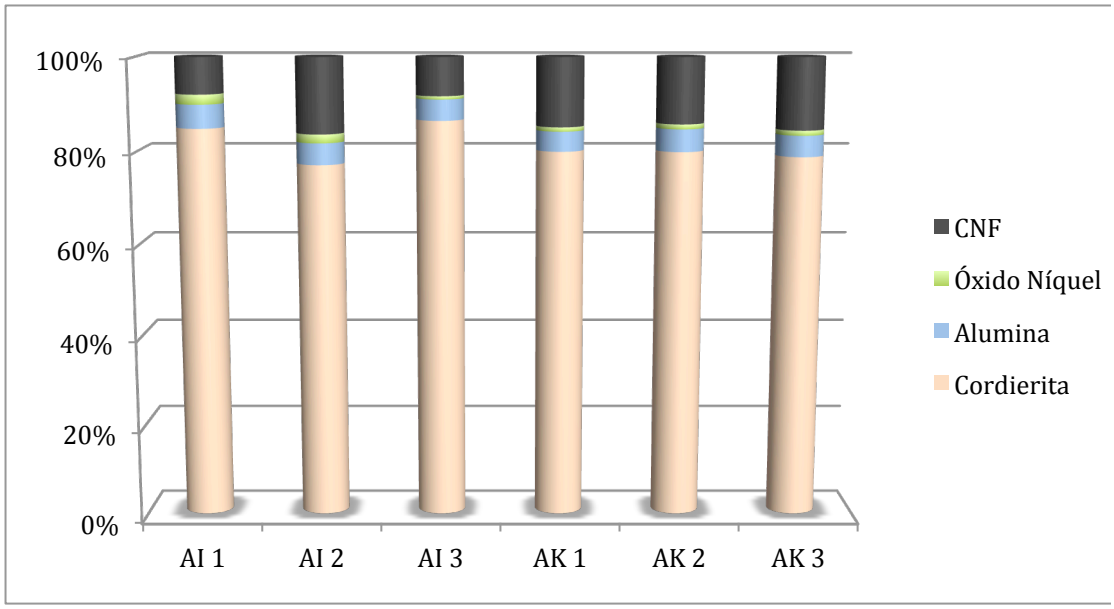


Figura 3.2 CNF's crecidas sobre monolitos cerámicos.

CNF (polvo)

En la serie C –correspondiente al crecimiento de CNF sobre un lecho de catalizador de Ni/Al_2O_3– al igual que en el apartado anterior, se optó por probar diferentes condiciones de crecimiento de CNF, variando el porcentaje de Ni depositado sobre la alúmina y el tiempo de crecimiento. Tan solo se aprecia diferencia en la muestra C1, en ella se redujo la proporción de Ni (de 50% a 30%) depositada.

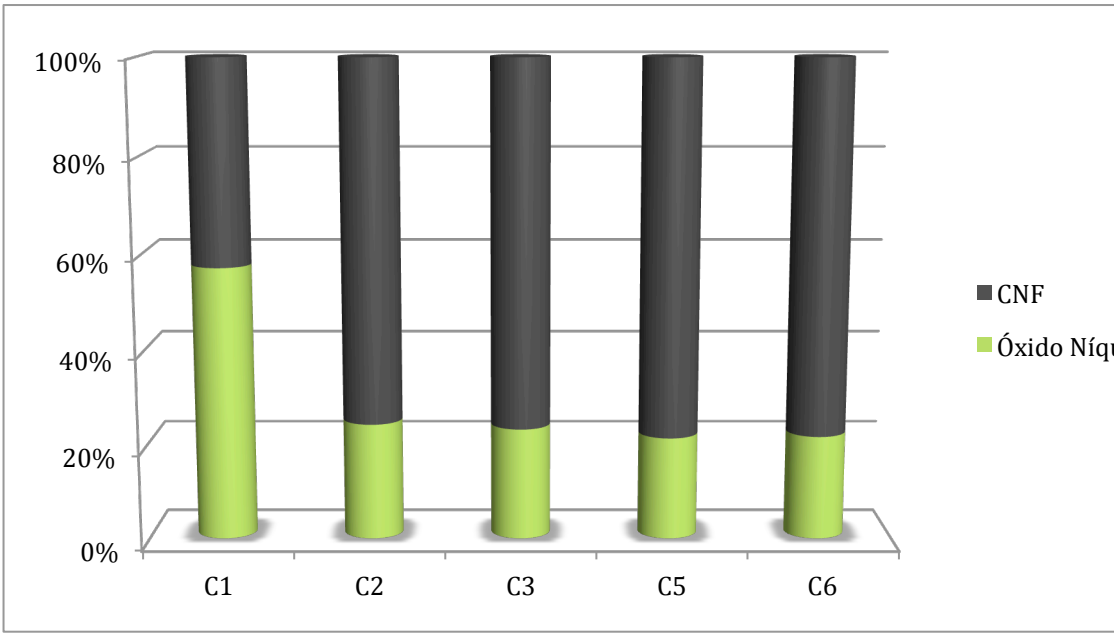


Figura 3.3. CNF's crecidas sobre catalizador de oxido de níquel en polvo.

ANÁLISIS DE CNF POR TERMOBALANZA

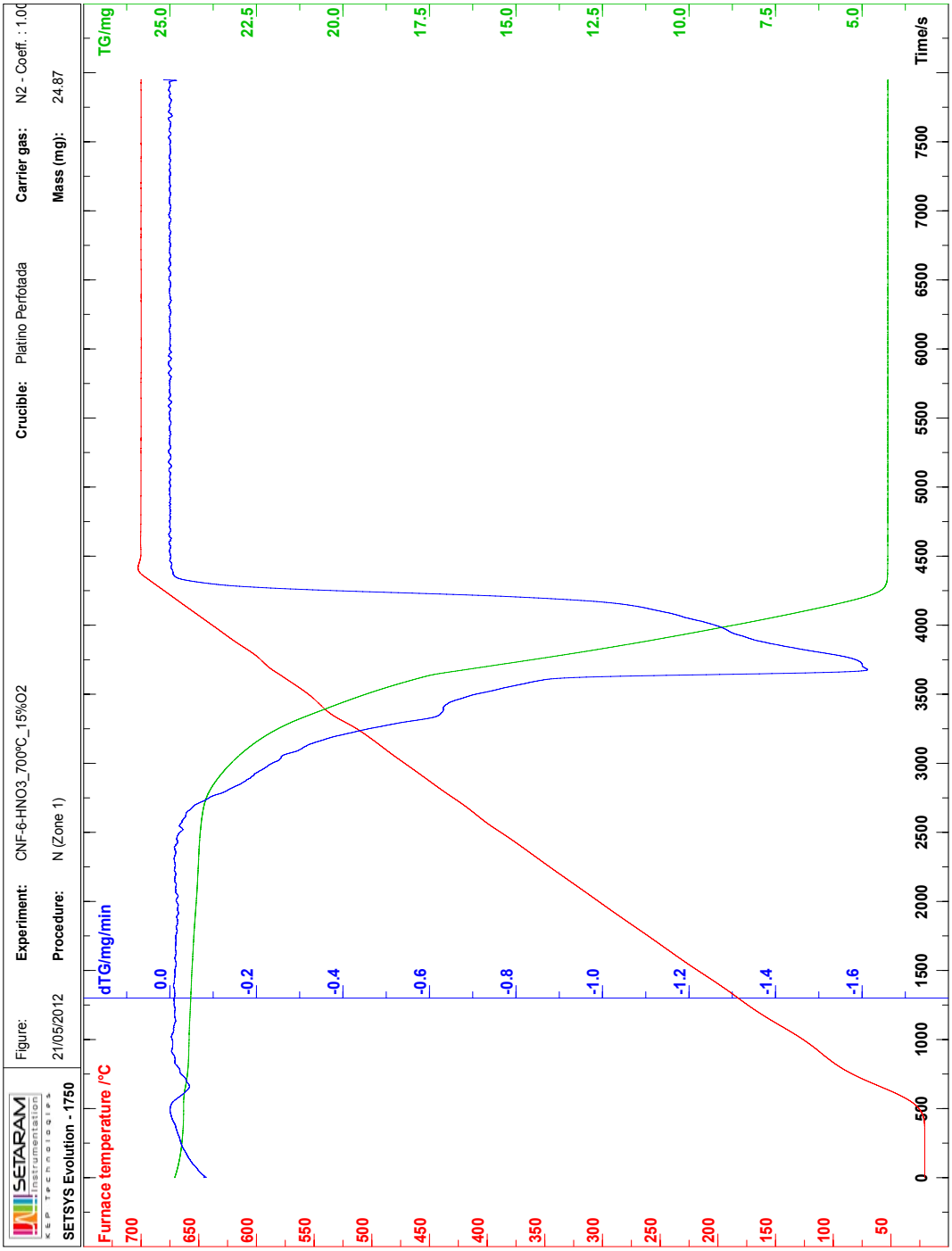


Figura 3.4 Análisis de la muestra C6 mediante TGA

La figura 3.4 representa el informe del análisis de la muestra C6 mediante TGA en una atmosfera oxidativa con un 15% de O_2.

En dicha figura se representan 3 curvas frente al tiempo:

- Temperatura, Furnace temperature /ºC: Con una rampa de temperatura de 10ºC/min hasta llegar a 700ºC momento en el que se mantiene constante.

- Pérdida de peso, TG: En ella se aprecia que las nanofibras empiezan a descomponerse a una temperatura de 400ºC aproximadamente, marcándonos el límite al cual se pueden realizar los experimentos con CNF y a partir del cual empezarían a descomponerse. El hecho de que casi toda la muestra se haya descompuesto nos indica que el tratamiento realizado a la muestra con HNO_3 ha eliminado la mayoría del catalizador de Ni.

- Derivada de la pérdida de peso, dTG: En esta curva puede apreciarse la rapidez con la que experimenta cambios la curva TG.

INFLUENCIA DEL CATALIZADOR V_X/ γ-AL_2O_3 EN LA ODH DE PROPANO.

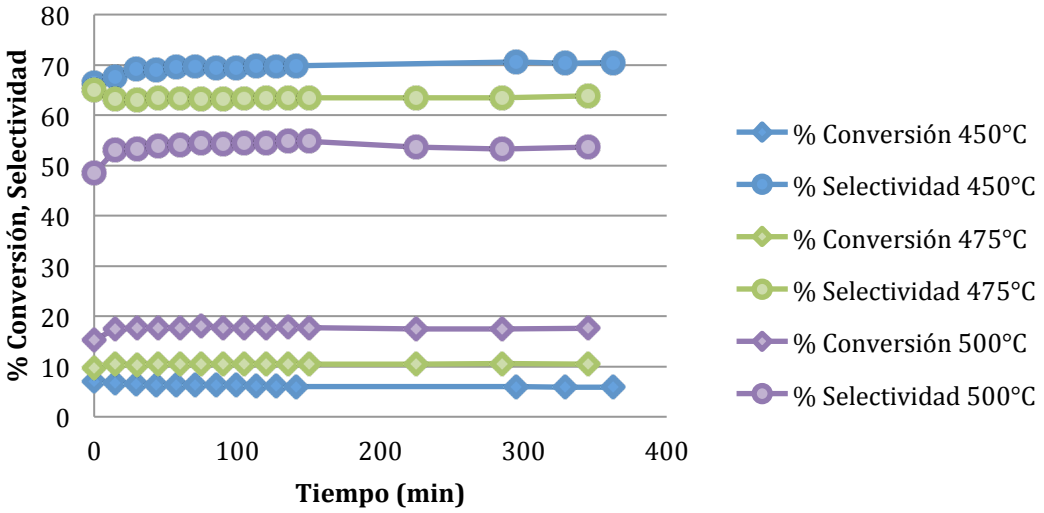
Con el fin de poder evaluar el impacto que tienen los catalizadores de óxido de vanadio sobre la ODH de propano se han propuesto una serie de experimentos mediante los cuales se produce la citada reacción bajo diferentes condiciones experimentales.

A lo largo de los citados experimentos nos encontramos con que hay una relación inversamente proporcional entre conversión y selectividad que hace difícil proponer la mejor de las condiciones para la reacción, por ello se calcula el rendimiento o yield de cada reacción.

Efecto de la Temperatura

Con el fin de observar el comportamiento de la reacción a diferentes temperaturas se realizaron tres experimentos fijando las siguientes variables: caudal (150ml/min), porcentaje de oxigeno (15%) y catalizador (muestra AN1) y variando únicamente la temperatura del horno.

Como puede verse en las figura 3.5 a medida que aumenta la temperatura, aumenta la conversión y disminuye la selectividad, obteniendo mejor rendimiento a altas temperaturas..



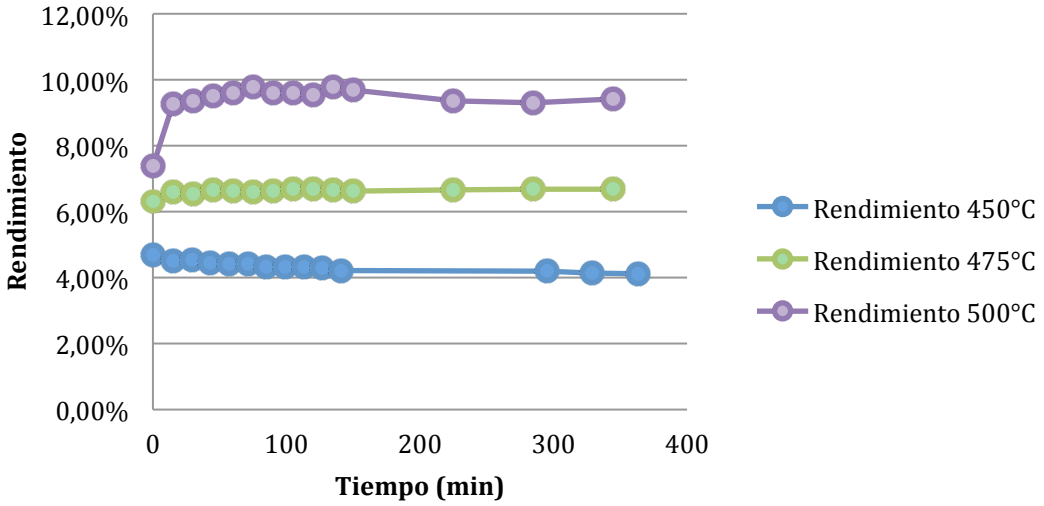
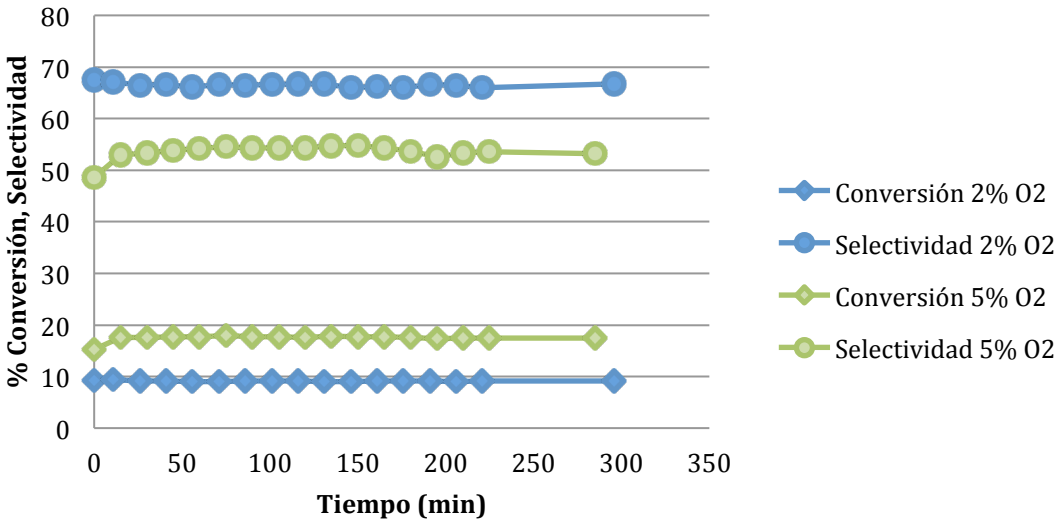
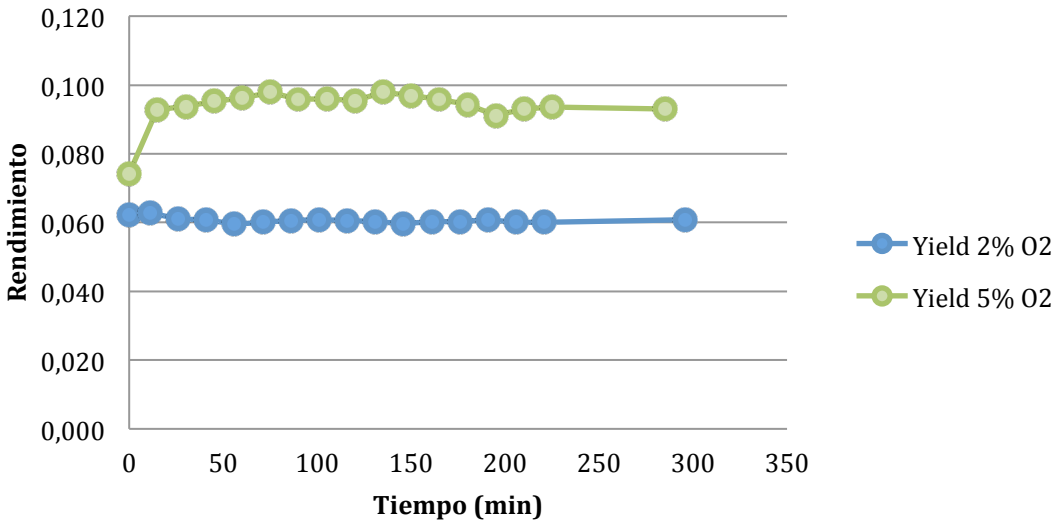


Figura 3.5 y Figura 3.6. Efecto de la temperatura con catalizador V_x/Al_2O_3

Efecto de la concentración de O_2





T=500ºC. Figura 3.7 y Figura 3.8

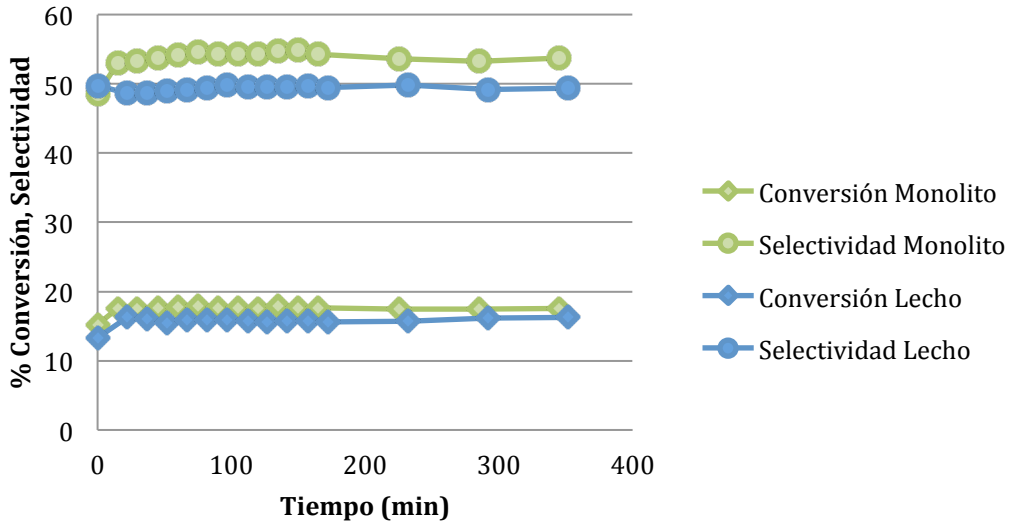
Las figuras 3.7 y 3.8 muestran la influencia de la concentración de oxigeno en el comportamiento de la reacción, para los dos experimentos se han fijado las siguientes variables: caudal (150ml/min), temperatura (500ºC) y catalizador (muestra AM3). Se observa que a mayor porcentaje de oxigeno en la mezcla de gases mayor es el rendimiento de la deshidrogenación oxidativa de propano pues mantiene el vanadio en su estado de oxidación más alto.

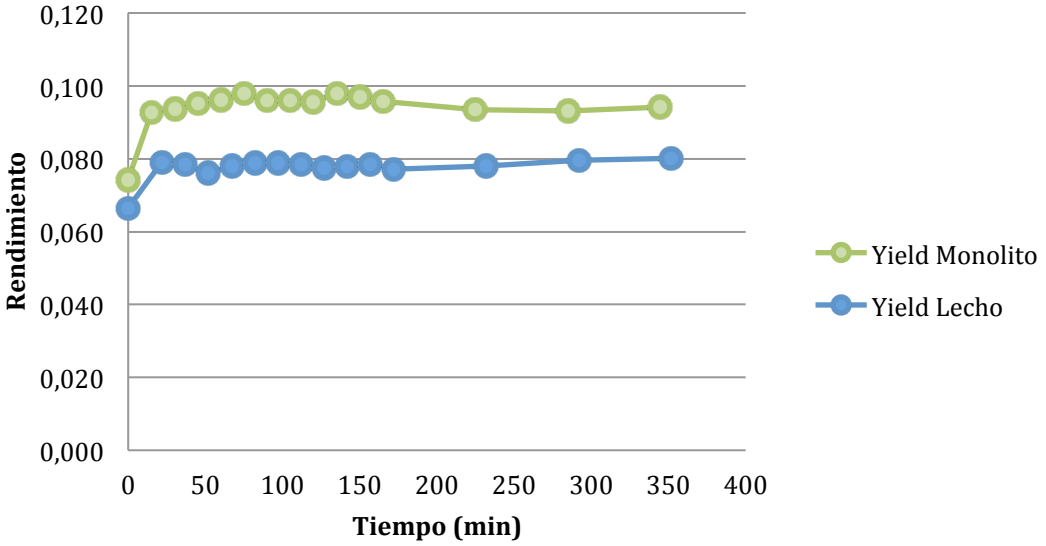
Efecto de la estructura del catalizador de vanadio

Para estudiar el efecto que tiene la estructura del soporte del catalizador en la reacción se ha realizado los siguientes experimentos.

Una vez fijadas las mejores condiciones de operación de temperatura (500ºC) y porcentaje de oxigeno (5%) de las reacciones llevadas a cabo con anterioridad, se tritura el monolito AM3 hasta formar un lecho de partículas uniformes y se lleva a cabo la reacción en las mismas condiciones anteriormente fijadas.

En las figuras 3.7 y 3.8 se representan los datos de las dos reacciones, una con la muestra AM3 en forma de monolito y otra en forma de lecho de partículas. Como se observa, la estructura en forma de monolito mejora los resultados que los obtenidos por la estructura en forma de lecho fijo.





T=500ºC 5%O_2. Figura 3.7 y Figura 3.8

INFLUENCIA DEL CATALIZADOR CNF/MONOLITO EN LA ODH DE PROPANO.

Para poder comparar el catalizador de CNF frente al catalizador de vanadio soportado sobre alúmina se van a seguir los mismos pasos que en el apartado anterior, primero se determinaran las mejores condiciones para optimizar el rendimiento de la deshidrogenación y en segundo lugar se compararan con las mejores condiciones de la reacción catalizada con óxidos de vanadio.

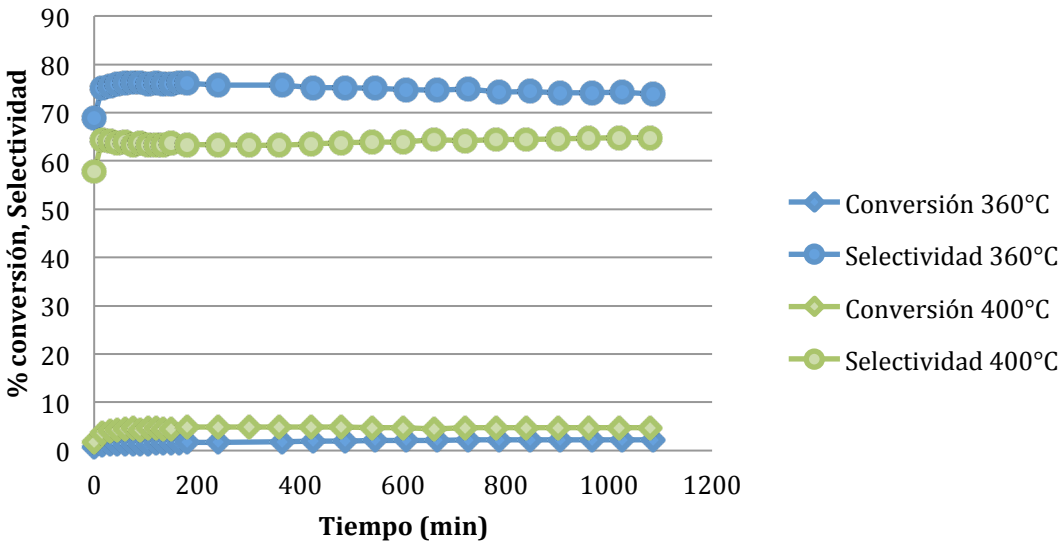
Como estructura de catalizador se ha optado por formar un lecho de partículas por lo que ha sido necesario triturar los monolitos antes de realizar la reacción.

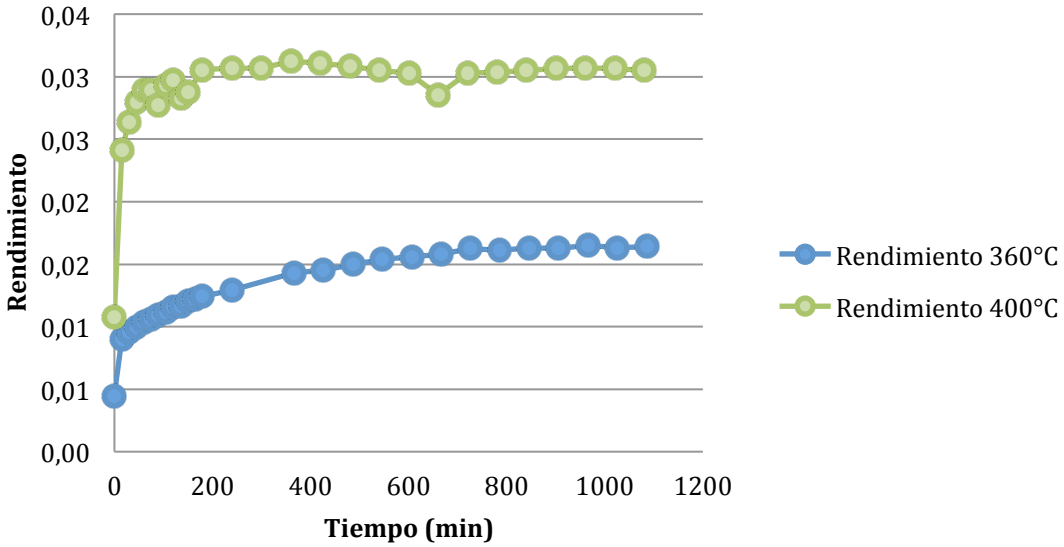
Efecto de la Temperatura

Con el fin de observar el comportamiento de la reacción a diferentes temperaturas se realizaron dos experimentos fijando las variables: caudal (150ml/min), porcentaje de oxigeno (2%) y catalizador (muestra AL2) y variando únicamente la temperatura del horno.

Como puede verse en las figura 3.10 a medida que aumenta la temperatura aumenta la conversión y disminuye la selectividad, obteniendo mejor rendimiento a altas temperaturas

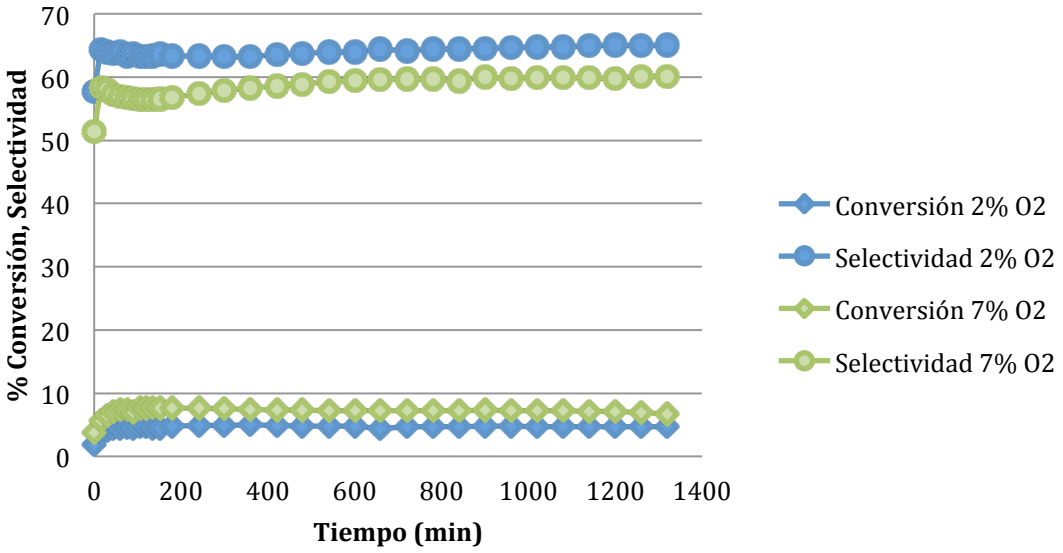
Se aprecia además que el tiempo de activación del catalizador disminuye conforme aumenta la temperatura.

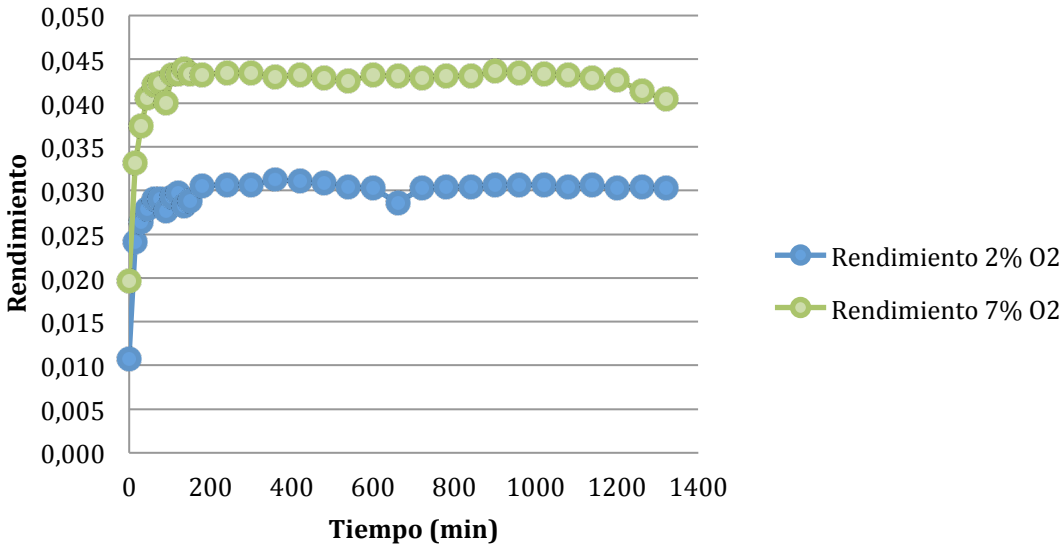




Fijando 2% O_2. Figura 3.9 y Figura 3.10

Efecto de la concentración de O_2



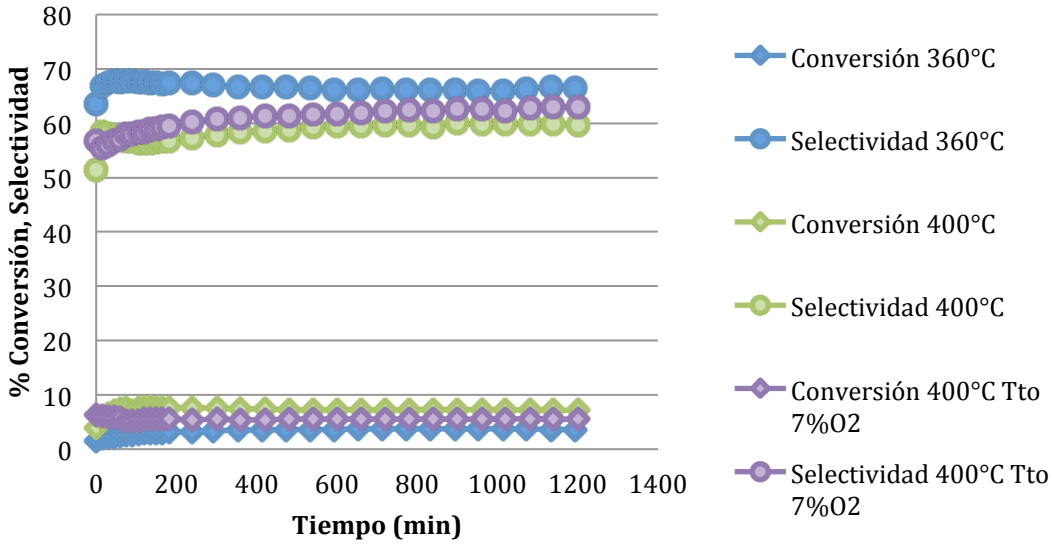


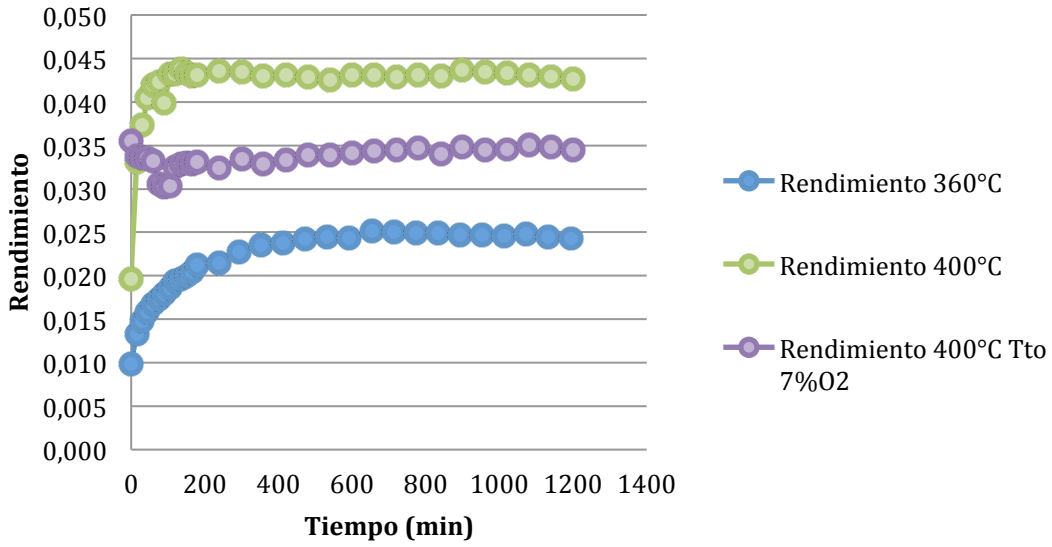
Fijando 400ºC. Figura 3.11 y Figura 3.12

Las figuras 3.11 y 3.12 muestran la influencia de la concentración de oxígeno en el comportamiento de la reacción, para los dos experimentos se han fijado las variables: caudal (150ml/min), temperatura (500ºC) y catalizador (muestra AL2). Se observa que a mayor porcentaje de oxígeno en la mezcla de gases mayor es el rendimiento de la deshidrogenación oxidativa de propano.

Efecto pretratamiento

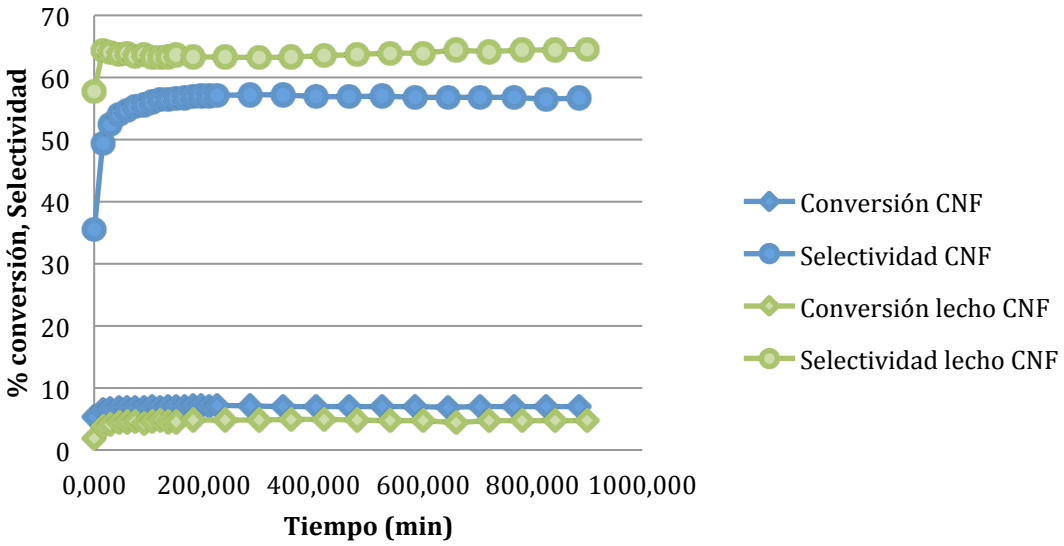
En las figuras 3.13 y 1.14 se muestran el efecto que tiene un pretratamiento con un 7% de oxígeno durante 3h y con una temperatura constante de 400ºC. Como se puede ver en dichas figuras el tiempo de activación característico de este tipo de catalizadores desaparece por la previa formación de los grupos oxigenados en la superficie de las nanofibras que actúan como centros reactivos para las moléculas de propano.

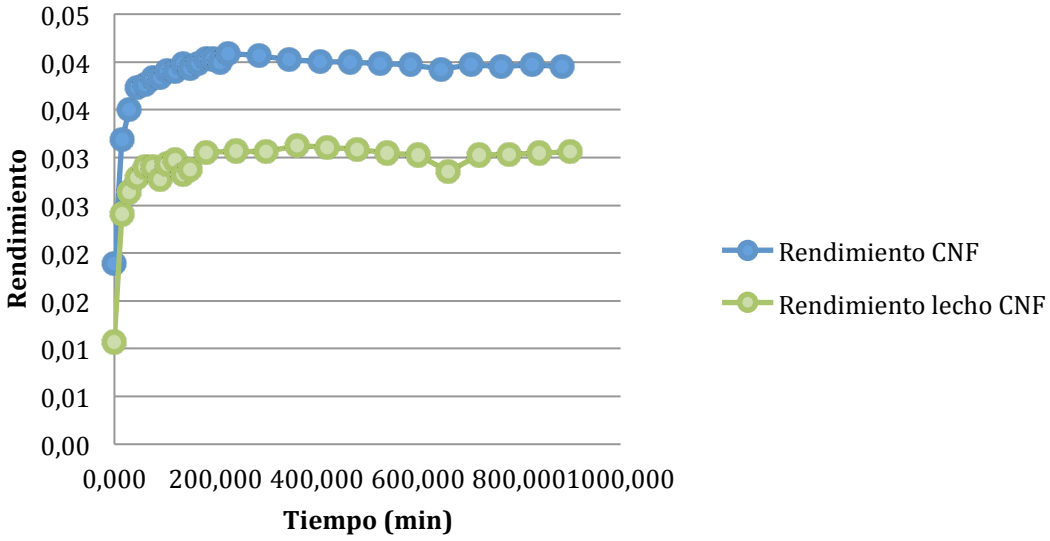




Efecto pretratamiento, 7% O_2. Figura 3.13 y Figura 3.14

Comparación CNF/polvo y CNF/monolito triturado





T=400ºC y 2% O_2. . Figura 3.15 y Figura 3.16

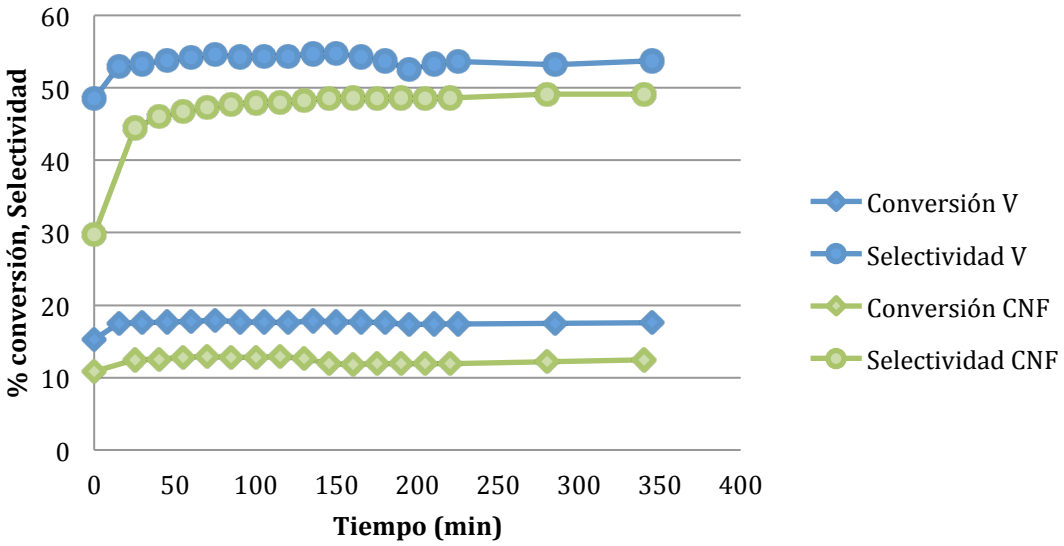
Para estudiar el efecto que tiene la estructura del soporte del catalizador en la reacción se ha realizado los siguientes experimentos.

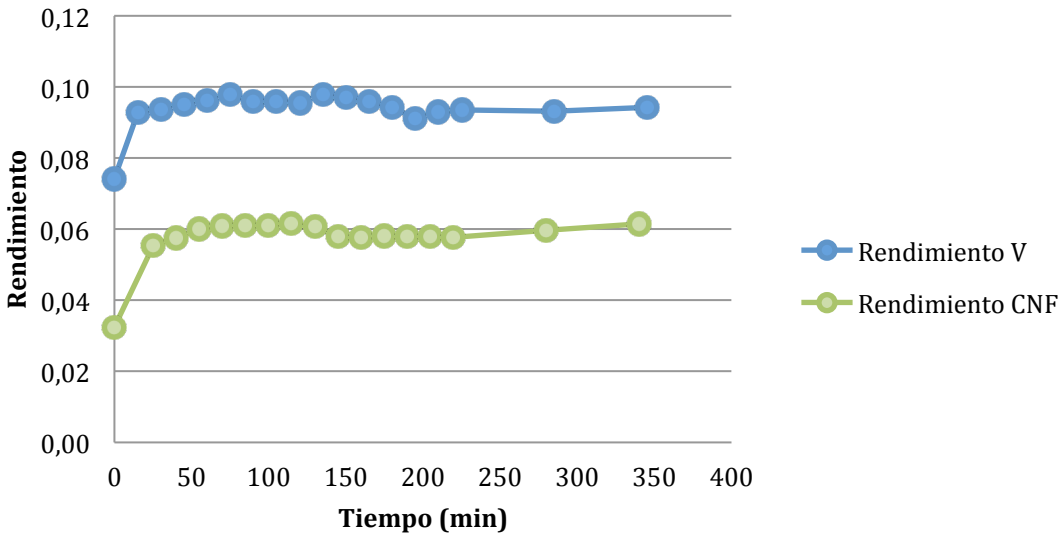
Se fijan las condiciones de temperatura (400ºC) y porcentaje de oxígeno (2%).

En las figuras 3.15 y 3.16 se representan los datos de los dos experimentos realizados, uno con la muestra AL2 en forma de lecho (triturado a partir del monolito) y otra con un lecho de partículas formado por la muestra C6.

Como puede observarse la reacción catalizada con la muestra C6 tiene un mejor rendimiento que nos indica que a una mayor pureza de nanofibras en la muestra mejor es su comportamiento catalítico.

Comparación entre V_x/monolito frente a CNF/polvo





V: 500ºC 5%O2 CNF: 400 ºC5%O2 *Figura 3.17 y Figura 3.18*

Dada la imposibilidad de comparar ambos catalizadores a la misma temperatura puesto que a temperaturas mayores de 400ºC las nanofibras de queman y los óxidos de vanadio apenas presentan actividad, se ha optado por comparar los mejores resultados obtenidos en el presente proyecto para ambos catalizadores, fijando la misma composición de oxígeno (5% O_2).

Se observa que el catalizador de óxido de vanadio (qué % de Vanadio??) soportado sobre monolito cerámico presenta un mejor comportamiento catalítico que el lecho de nanofibras de la muestra C6 superando el rendimiento de esta última en un 4%.

4. Conclusiones

A lo largo de este proyecto ha sido estudiado el efecto que tienen en la deshidrogenación oxidativa de propano (ODH) diferentes tipos de catalizadores, así como, diferentes condiciones experimentales. Entre las principales conclusiones es posible destacar:

El uso de soportes con una estructura definida (como los monolitos usados) presentan mejoras catalíticas sobre los catalizadores usados en lecho fijo. Según resultados anteriores, esta prueba con la estructura de monolito se realiza solo en el caso del catalizador de Vanadio.

El uso de catalizadores mejora el rendimiento de la ODH incrementando éste a medida que hay una mayor concentración del catalizador en la muestra.

Un mayor porcentaje de oxígeno en el reactor durante la reacción aumenta el rendimiento de la misma.

El rendimiento de la reacción aumenta con la temperatura, como cabía esperar dada la alta endotermicidad de la reacción.

La incorporación de las nanofibras de carbono como catalizador de la reacción, sí bien no ha conseguido superar el rendimiento de los catalizadores convencionales V_x/Al_2O_3, abre interesantes vías de estudio sobre todo en el campo de la modificación superficial de las mismas con grupos oxigenados/nitrogenados y el dopaje de la red grafítica con elementos metálicos que favorezcan la actividad catalítica.

5. Bibliografía

[1] Leveles, Laszló. *Oxidative conversion of lower alkanes to olefin.* Holanda: Print Partners Ipskamp, 2002.

[2] Centi, G. *Selective oxidation by heterogeneous catalysis.* New York: Kluwer Academic, 2001.

[3] Cavani, F., y F. Trifilò. «The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins.» *Catal Today* 24 (1995): 307.

[4] Meunier, F. «Oxidative dehydrogenation of propane over molybdenum-containing catalysts.» *Catalysis Today* 37 (1997): 33.

[5] Chen, K. «Structure and properties of zirconia- supported molybdenum oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of propane.» *J. Catal* 189 (2000): 421.

[6] Louie, S.G. *"Electronic properties, junctions and defects of carbon nanotubes", in: Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications.* Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. and Avouris, P., 2001.

[7] Ros, T G. «Rhodium complexes and particles on carbon nanofibres : surface chemistry of carbon nanofibres and catalytic properties of supported rhodium species.» *Universiteit Utrecht*, 2002.

[8] Krijn P. de Jong, and John W. Geus. «Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications.» *Catalysis Reviews*, nº 42 (2004): 481-510.

[9] R. Saito, G. G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes.* Imperial College Press, 1998.

[10] Tzu-Chi Kuo, Richard L. McCreery, and Greg M. Swain. «Electrochemical Modification of Boron-Doped Chemical Vapor Deposited Diamond Surfaces with Covalently Bonded Monolayers.» *Electrochemical & Solid State Lett.*, nº 2 (1999): 288-290 .

[11] Y.Y. Fan, F. Li, H.M. Cheng, G.S. Y.D. Yu, and Z.H. Shen. «Preparation, morphology, and microstructure of diameter-controllable vapor-grown carbon nanofibers.» *Journal of Materials Research*, nº 13 (1998): 2342-2346.

[12] J. Shi, Y. F. Lu, K. F. Tan, and X. W. Wang. «Catalytical growth of carbon nanotubes/fibers from nanocatalysts prepared by laser pulverization of nickel sulfate.» *Journal of Applied Physics*, nº 99 (2006): 24312 - 24312.

[13] V.V. Vahan, J.K. Johnson. «Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers.» *Journal of Alloys and Compounds* , 2002: 330–332, 659–665.

[14] Koyama, T, y M Endo. «Electrical Resistivity of Carbon Fiber Prepared from Benzene.» *Japanese Journal of Applied Physics*, nº 13 (1974): 1175-1176.

[15] Koyama, T., M. Endo, y Y. Hishiyama. «Structure and Properties of Graphitized Carbon Fiber.» *Japanese Journal of Applied Physics*, nº 13 (1974): 1933-1939.

[16] C. Wei, and D. Srivastava. «Nanomechanics of carbon nanofibers: Structural and elastic properties.» *Applied Physics Letters*, nº 85 (2004): 2208 - 2210 .

[17] Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez. «Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers.» *J. Phys. Chem. B* 102 (1998): 4253-4256.

[18] S. Hynek, W. Fuller, J. Bentley. «Hydrogen storage by carbon sorption.» *Int. J. Hydrogen Energy*, nº 22 (1997): 601.

[19] Jonson, Qinyu Wang and J. Karl. «Computer Simulations of Hydrogen Adsorption on Graphite Nanofibers.» *J. Phys. Chem B* 103, nº 2 (1999): 277-281.

[20] R.T.K Baker, and P.S. Harris. *Chemistry and Physics of Carbon.* New York: Walker, P. L. Jr.and Thrower, P. A., Marcel Dekker, 1978.

[21] Lee, Jae-Wook, Kang, Hyun-Chu, Shim, Wang-Geun, Kim, Chan, Yang, Kap-Seung, Moon, and Hee. «Heterogeneous Adsorption of Activated Carbon Nanofibers Synthesized by Electrospinning Polyacrylonitrile Solution.» *J. Nanosci. and Nanotech*, nº 6 (2006): 3577-3582.

[22] Oberlin, M. Endo, T. Koyama. «Filamentous growth of carbon through benzene decomposition.» *Journal of Crystal Growth*, nº 32 (1976): 335–349.

[23] Tibbetts, Gary G. «Why are carbon filaments tubular?» *Journal of Crystal Growth* 66, nº 3 (1984): 632–638.

[24] Jean-Christophe Charlier, Sumio Iijima. *Growth Mechanisms of Carbon Nanotubes.* Dresselhaus, Mildred S.; Dresselhaus, Gene; Avouris, Phaedon, 2001.

[25] Baker, R.T.K. *Electron microscopy studies of the catalytic growth of carbon filaments", Carbon Fibers Filaments and Composites.* Kluwer: J.L. Figueiredo, C.A. Bernardo, R.T.K. Baker, and K.J. H¨uttinger, 1989.

[26] Park, N.M. Rodríguez, and R.T.K Baker. «Carbon deposition on Iron-Niquel during interaction with carbon monoxide-hydrogen mixtures.» *J. Catal* 169, nº 1 (1997): 212-227.

[27] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, and R.E. Smalley. «Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization.» *Chem. Phys. Lett* 243, nº 1 (1995): 49-54.

[28] Thess, R. Lee, P. Nikolaev. «Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes.» *Science* 273 (1996): 483–487.

[29] E. G. Rakov, D. A. Grishin, Yu. V. Gavrilov, E. V. Rakova, A. G. Nasibulin, Kh. Dzhian, and E. I. Kauppinen. «The Morphology of Pyrolytic Carbon Nanotubes with a Small Number of Walls.» *Russian Journal of Physical Chemistry A* 78 (2004): 12.

[30] Endo, M. «Grown carbon fibres in the vapour phase.» *Chemtech* 18 (1988): 568.

[31] Park, N. M. Rodriguez, R.T.K. Baker. «Carbon deposition on Iron-Nickel during interaction with carbon monoxide-hydrogen mixtures.» *J. Catalysis* 169 (1997): 212-227.

[32] N. Jiang, R. Koie, T. Inaoka, and Y, Shintani. «Carbon nanofibers synthesized by decomposition of alcohol at atmospheric pressure.» *Appl. Physics Lett* 81, nº 3 (2002): 526-528.

[33] E.G. Rakov, S.N. Blinov,I.G. Ivanov, E.V. Rakova, and N.G. Digurov. «Continuous Process for Obtaining Carbon Nanofibers.» *Russian Journal of Applied Chemistry* 77, nº 2 (2004): 187-191.

[34] Escobar., J. *Estudios de emisitividad de fibras de carbón para propósitos de iluminación.* Instituto Tecnológico de Toluca, 2005.

[35] B.O. Boskovic, V. Stolojan, R.U.A. Khan, S. Haq and S.R.P. Silva. «Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperature.» *Nature: Materials* 1 (2002): 165–168.

[36] V.L. Kuznetsov, A.N. Usoltseva, A.L. Chuvilin, E.D. Obraztsova, and J.-M Bonard. «Thermodynamic analysis of nucleation of carbon deposits on metal particles and its implications for growth of carbon nanotubes.» *Phys. Rev. B* 64 (2001): 235401.

[37] Swarnendu Sen, and Ishwar K Puri. «Flame synthesis of carbon nanofibres and nanofibre composites containing encapsulated metal particles.» *Nanotechnology* 15 (2004): 264–268.

[38] Lijie Ci, Yanhui Li, Bingqing Wei, Ji Liang, Cailu Xu, Dehai Wu. «Preparation of carbon nanofibers by the floating catalyst method.» *Carbon* 38 (2000): 1933–11933–1937.

[39] C. Merino, J.L. González, J. Rubio, C. Palencia, J. Vera, and I. Martin-Gullon. *Structural And Surface Characterization Of Ni-Derived Carbon Nanofibers By Floating Catalyst Method.* Pamplona: 3ª NanoSpain Workshop, 2005.

[40] Pacheco, Marquidia. «Synthese des nanotubes de carbone par arc électrique.» *Universidad Paul Sabatier*, 2003.

[41] Huanjun Li, Lunhui Guan, Zujin Shi, and Zhennan Gu. «Direct Synthesis of High Purity Single- Walled Carbon Nanotube Fibers by Arc Discharge.» *J. Phys. Chem B* 108, nº 15 (2004).

[42] Asif Rasheed, Jane Y. Howe, Mark D. Dadmuna, Phillip F. Brittb. «The efficiency of the oxidation of carbon nanofibers with various oxidizing agents.» *Carbon*, nº 45 (2007): 1072–1080.

[43] Honória F. Gorgulho, João P. Mesquita, Filomena Gonçalves, Manuel Fernando R. Pereira, José L. Figueiredo. «Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption.» *Carbon*, nº 46 (2008): 1544–1555.

[44] Jing-Hong Zhou, Zhi-Jun Sui, Jun Zhu, Ping Li, De Chen, Ying-Chun Dai, Wei-Kang Yuan. «Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR.» *Cabon*, nº 45 (2007): 785–796.

[45] Marjolein L. Toebes, Jürgen M.P van Heeswijk, Johannes H Bitter, A Jos van Dillen, Krijn P de Jong. «The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers.» *Carbon*, nº 42 (2004): 307–315.