

Vanesa Martínez Hansen

Estudio del crecimiento de nanomateriales carbonosos sobre sustratos metálicos estructurados

Director/es

Monzón Bescos, Antonio
Royo Pascual, Carlos

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE
NANOMATERIALES CARBONOSOS SOBRE
SISTRATOS METÁLICOS ESTRUCTURADOS

Autor

Vanesa Martínez Hansen

Director/es

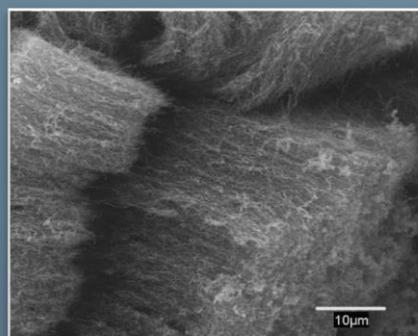
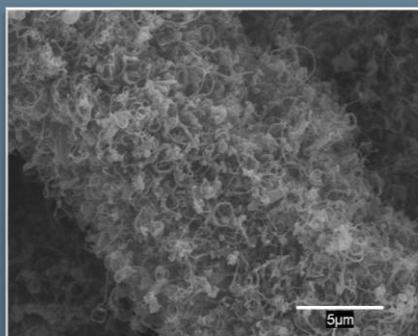
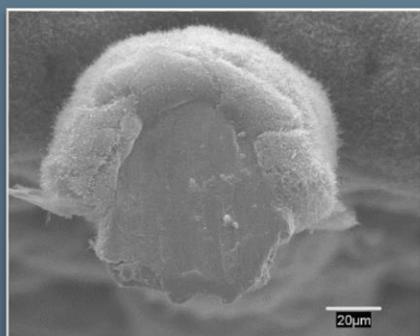
Monzón Bescos, Antonio
Royo Pascual, Carlos

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2021



Estudio del Crecimiento de Nanomateriales Carbonosos sobre Sustratos Metálicos Estructurados



TESIS DOCTORAL

Autora: D^a VANESA MARTÍNEZ HANSEN
Directores: D. ANTONIO MONZÓN BESCÓS
D. CARLOS J. ROYO PASCUAL

DICIEMBRE, 2020



Universidad
Zaragoza

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE**

TESIS DOCTORAL

**“ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE
NANOMATERIALES CARBONOSOS
SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS
ESTRUCTURADOS”**

Directores:

Antonio Monzón Bescós

Carlos J. Royo Pascual

**Memoria para optar al grado de Doctora en
Ingeniería Química presentada por
VANESA MARTÍNEZ HANSEN.**

Diciembre, 2020

D. Antonio Monzón Bescós, Catedrático de Universidad y **D. Carlos Jesús Royo Pascual**, Profesor Titular de Universidad, ambos del Departamento Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada:

***“ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE NANOMATERIALES CARBONOSOS
SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS ESTRUCTURADOS”***

ha sido realizada bajo su dirección por Vanesa Martínez Hansen, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza a 4 de diciembre de 2020.

Fdo. Dr. Antonio Monzón

Fdo. Dr. Carlos J. Royo

Ha sido un largo camino hasta escribir estas líneas. Forman parte de una tesis que comenzó en septiembre de 2006. Fueron unos grandes años de aprendizaje en la Escuela Politécnica Superior de Huesca, complementando mi formación en Ingeniería Química. En 2010 finalizó mi contrato con la Universidad. Las circunstancias, la crisis de por aquel entonces, no hicieron posible proseguir mi labor en el departamento, y la escritura final de esta tesis quedó después apartada a un lado para centrarme en la búsqueda de trabajo, formación adicional, y una vez encontrado un trabajo, dedicarle horas al mismo. No obstante, a veces es posible encontrar oportunidad en tiempos del coronavirus (probablemente la palabra más nombrada este año), y la pausa obligada y la reorganización de horarios por los tristes tiempos que vivimos me han dado la oportunidad, el ímpetu y la ilusión para retomar con más fuerza que nunca la finalización de este trabajo.

Estas líneas son un agradecimiento a las personas que me han acompañado en este camino, no están todas las que son, pero sí son todas las que están.

Tengo que agradecer enormemente a las chicas del “channel” los buenos años que he pasado en “Huesqueta”. Nieves (Ni), Tere, Susana (Susgar), Jara (Jareta), Miriam... Compartimos charlas, dudas, conversaciones, cafés, confidencias, mientras disfrutábamos de la tranquilidad que sólo se puede respirar en un campus como el de Huesca (y viendo a las grullas en su vuelo hacia la Sotonera). Fueron unos grandes años que recordaré con cariño.

Doy gracias a mis padres porque gracias a ellos soy la persona que soy ahora, inculcándome una gran cultura del esfuerzo (tanto a mí como a mi hermana), y porque en todo momento no han dejado de animarme a finalizar la tesis. Mi desvinculación con la Universidad me hacía dudar en algunas ocasiones, pero ellos no han cesado en hacerme ver las bondades y lo satisfactorio de un trabajo bien realizado.

Le doy las gracias a Raúl por haberme facilitado tanto esta labor, haberme apoyado, dándome espacio y tiempo, sobre todo tiempo, para poder concentrarme y sacar adelante la escritura final. Sé que ha sido complicado y que he estado muy encerrada en mi mundo sobre todo en los últimos meses, pero a día de hoy puedo afirmar que soy feliz. Te quiero.

A Alberto Gonzalo le agradezco enormemente esa llamada telefónica que me abrió los ojos. De verdad que muchas gracias, me hiciste ver que aunque algo parezca complicado a priori, merece la pena luchar por ello. Nunca se sabe dónde nos llevarán nuestros pasos. Cuando una puerta se cierra, se abre una ventana, como se suele decir, y aunque hoy por hoy trabajo fuera de la Universidad, no podemos anticipar los acontecimientos futuros. Es duro trabajar en un horario complicado y sacar horas adicionales de escritura, pero es posible.

A Jesús Salafranca, que fue profesor de algunas asignaturas durante la carrera, y con el que actualmente comparto horas de trabajo en una cátedra de colaboración con mi empresa, por su ayuda desinteresada en los últimos meses con consejos y ánimos en esta escritura. Muchas gracias, Jesús, he aprendido mucho, y espero seguir haciéndolo. Ojalá nunca desaparezca esa inquietud por mejorar y aprender.

Gracias a todas aquellas personas que indirecta o indirectamente han formado parte de este proyecto, bien sea realizando análisis de apoyo, bien sea formando parte del grupo de investigación al que tuve el honor de pertenecer (Eva, Enrique, Laura, Silvia, Mario Montes, Oihane, etc.) Mención al grupo de Mario Montes, que elaboraron algunos de los monolitos que constituyen parte de esta tesis.

Gracias a todo el personal del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, así como al de la Escuela de Doctorado, por su ayuda y asesoramiento en gestión de documentos y papeleo involucrado.

Pero sobre todo quiero agradecer enormemente a mis directores de tesis, el Dr. Antonio Monzón Bescós (Moncho) y al Dr. Carlos Royo Pascual, el haberme tendido la mano en todo momento y haber mantenido la llama de este proyecto que se ha alargado en el tiempo más de lo que hubiera esperado por las circunstancias. Ha sido complicado compaginar trabajo y vida personal con escritura, pero me han apoyado, ayudado, asesorado en todo momento, y no han dejado languidecer este trabajo. De todo corazón, GRACIAS. Os deseo todo lo mejor.

El trabajo es un terreno complicado e incierto hoy en día, y es posible que mi vida laboral no vuelva a la universidad, lo que no significa que deba cerrar la puerta. No obstante, hay proyectos por los que merece la pena luchar y dedicar cada minuto, nunca hay que dejar de soñar, y este proyecto merece la pena, he dedicado toda mi ilusión y le he puesto el corazón. Ha habido todo un proceso de maduración en el camino, no soy la misma persona que comenzó la beca FPI en septiembre de 2006, y a día de hoy, me siento feliz de haber llegado al final del mismo. En los tiempos actuales, recuperar la ilusión es un revulsivo enorme, así que os invito a seguir soñando, merece la pena, de verdad.

Muchas gracias a todos.

七転び八起き

*(Nanakorobi yaoki: Caerse
siete veces y levantarse ocho)*

Proverbio japonés

*Hay una fuerza motriz
más poderosa que el vapor, la
electricidad y la energía atómica:
la voluntad.*

Albert Einstein

*Aprende como si fueras a
vivir toda la vida, y vive como si
fueras a morir mañana.*

Charles Chaplin

A mi pequeña familia

ÍNDICE

Índice	i
Abreviaturas y acrónimos	ix
Alcance del presente trabajo	xi
Capítulo I. Introducción.....	1
I.1 Reactores multifásicos	5
I.2 Reactores catalíticos estructurados.....	7
I.2.1 Monolitos Cerámicos	10
I.2.2 Monolitos y Espumas Metálicas.....	12
I.2.3 Inconvenientes de los reactores clásicos y alternativas	14
I.3 El carbón	15
I.3.1 Introducción	15
I.3.2 Estructura	17
I.3.2.1 Nanotubos de carbono.....	17
I.3.2.2 Nanofibras de carbono	19
I.3.2.3 Grafeno y materiales grafénicos.....	20
I.3.3 Métodos de síntesis de materiales nanocarbonosos.....	22
I.3.3.1 Descarga de arco eléctrico	23
I.3.3.2 Vaporización (ablación) láser de cilindros de grafito	24
I.3.3.3 Descomposición catalítica de hidrocarburos, CO y gas de síntesis (CO+H ₂) sobre catalizadores sólidos.	25
I.3.3.4 Síntesis de grafeno y materiales grafénicos.....	27
I.3.4 Propiedades y aplicaciones de los materiales nanocarbonosos.....	28
I.3.4.1 Material nanocarbonoso como soporte catalítico	30
I.3.4.2 Eliminación de Nitratos mediante inmovilización de MNCs sobre soportes estructurados.....	32
I.4 Objetivos de la tesis	33

Capítulo II. Sistemas experimentales.....35**II.1 Sistema termogravimétrico39**

II.1.1 Sistema experimental39

II.1.1.1 Cuerpo de la termobalanza42

II.1.1.2 Horno, sistema de medida y control de temperatura45

II.1.1.3 Sistema de adquisición y registro de datos.....48

II.1.1.4 Alimentación, control y medida del flujo de gases de entrada.....49

II.1.2 Modo de operación.....51

II.1.3 Tratamiento de los datos57

II.1.4 Reactivos gaseosos empleados57

II.2 Técnicas de caracterización58

II.2.1 Espectrofotometría de Absorción Atómica (AA)59

II.2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)61

II.2.3 Difracción de Rayos X (XRD)63

II.2.4 Técnicas de microscopía electrónica66

II.2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)66

II.2.4.2 Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)69

II.2.5 Espectroscopía Raman71

II.2.6 Oxidación a temperatura programada (TPO)73

II.2.7 Determinación de superficies específicas por adsorción de N₂ (BET)74

II.2.8 Baño de ultrasonidos.....77

Capítulo III. Modelo cinético de formación de nanofibras y nanotubos de carbono79**III.1 Mecanismo de formación de filamentos de carbón.....83****III.2 Modelo cinético de formación de carbón.....91**

III.2.1 Descomposición del hidrocarburo o fuente de carbono sobre la superficie catalítica92

III.2.2 Formación de carburo superficial y nucleación de los nanotubos de carbono.....93

III.2.3 Velocidad de crecimiento de los nanotubos de carbono100

III.2.4 Desactivación del catalizador	102
III.2.5 Impedimento estérico.....	103
III.2.6 Casos particulares.....	107
III.2.6.1 Caso 1. Cese de crecimiento de CNTs únicamente por desactivación del catalizador	107
III.2.6.2 Caso 2. Cese del crecimiento de CNT únicamente por impedimento estérico.....	110
III.2.6.3 Caso 3. No hay efecto del impedimento estérico o de la desactivación del catalizador	110
III.2.7 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales.....	111
III.3 Resumen y conclusiones	116
Capítulo IV. Malla de acero AISI 316L	117
IV.1 Introducción.....	121
IV.2 Resultados experimentales	124
IV.2.1 Caracterización físico-química del material	124
IV.2.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA).....	124
IV.2.1.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	125
IV.2.1.3 Difracción de Rayos X (XRD).....	128
IV.2.2 Estudio cinético del material.....	131
IV.2.2.1 Selección del número de ciclos e hidrocarburo.....	131
IV.2.2.2 Optimización del grado de empaquetamiento del monolito.....	139
IV.2.2.3 Selección del caudal de reacción	143
IV.2.2.4 Influencia de las etapas de pretratamiento del material.....	148
IV.2.2.4.1 Pretratamiento ácido	148
IV.2.2.4.2 Eliminación de la oxidación y/o reducción	157
IV.2.2.4.3 Temperatura de oxidación	170
IV.2.2.4.4 Temperatura de reducción.....	175
IV.2.2.5 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD	183
IV.2.2.5.1 Temperatura de reacción.....	183
IV.2.2.5.2 Composición de la alimentación	190
IV.2.2.5.2.1 Presión parcial de hidrógeno	190
IV.2.2.5.2.2 Presión parcial de etano.....	196

IV.2.2.6 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales	204
IV.2.2.6.1 Influencia del pretratamiento del material.....	205
IV.2.2.6.2 Influencia de la temperatura de oxidación.....	208
IV.2.2.6.3 Influencia de la temperatura de reducción	210
IV.2.2.6.4 Influencia de la temperatura de reacción	212
IV.2.2.6.5 Influencia del porcentaje de hidrógeno en la alimentación	216
IV.2.2.6.6 Influencia del porcentaje de etano en la alimentación.....	218
IV.2.3 Caracterización de las muestras después de reacción	221
IV.2.3.1 Oxidación a temperatura programada (TPO).....	221
IV.2.3.2 Superficie específica (BET).....	227
IV.2.3.3 Ensayos de adherencia	227
IV.3 Resumen y conclusiones	229
IV.3.1 Resumen	229
IV.3.2 Conclusiones	230
IV.3.2.1 Hidrocarburo y número de ciclos.....	230
IV.3.2.2 Grado de empaquetamiento y caudal de reacción.....	231
IV.3.2.3 Pretratamiento del material.....	231
IV.3.2.4 Condiciones de operación del proceso	231
Capítulo V. Otros materiales y estructuras	233
V.1 Espuma de acero AISI 316L.....	239
V.1.1 Caracterización físico-química del material	240
V.1.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA).....	240
V.1.1.2 Difracción de Rayos X (XRD).....	241
V.1.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	245
V.1.2 Estudio previo del material.....	245
V.1.3 Estudio cinético del material.....	247
V.1.3.1 Influencia de las etapas de activación	247
V.1.3.1.1 Temperatura de oxidación	247
V.1.3.1.2 Temperatura de reducción	251
V.1.3.2 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD	254
V.1.3.2.1 Temperatura de reacción.....	254

V.1.3.2.2 Composición de la alimentación.....	257
V.1.3.2.2.1 Presión parcial de hidrógeno	257
V.1.3.2.2.2 Presión parcial de etano	259
V.1.3.3 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales	261
V.1.3.3.1 Influencia de la temperatura de oxidación.....	261
V.1.3.3.2 Influencia de la temperatura de reducción	262
V.1.3.3.3 Influencia de la temperatura de reacción	264
V.1.3.3.4 Influencia del porcentaje de hidrógeno en la alimentación.....	265
V.1.3.3.5 Influencia del porcentaje de etano en la alimentación	266
V.1.4 Caracterización de las muestras después de reacción.....	268
V.1.4.1 Superficie específica (BET)	268
V.1.4.2 Ensayos de adherencia	268
V.2 Mallas de filtración de acero.....	269
V.2.1 Caracterización físico-química del material.....	272
V.2.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA)	272
V.2.1.2 Difracción de Rayos X (XRD).....	272
V.2.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	276
V.2.2 Estudio previo del material	277
V.2.3 Estudio cinético del material	278
V.2.3.1 Influencia del tipo de malla.....	278
V.2.3.2 Influencia de las etapas de activación.....	280
V.2.3.2.1 Pretratamiento ácido	280
V.2.3.2.2 Eliminación de la oxidación y/o reducción	282
V.2.3.2.3 Etapa de oxidación.....	284
V.2.3.2.4 Etapa de reducción	292
V.2.3.3 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD	292
V.2.3.3.1 Temperatura de reacción	293
V.2.3.3.2 Composición de la alimentación.....	295
V.2.3.3.2.1 Presión parcial de hidrógeno	295
V.2.3.3.2.2 Presión parcial de etano	298
V.2.3.4 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales	299
V.2.3.4.1 Influencia de la temperatura de oxidación.....	300
V.2.3.4.2 Influencia de la temperatura de reacción	301

V.2.4 Caracterización de las muestras después de reacción.....	303
V.2.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	303
V.2.4.2 Espectroscopía Raman.....	306
V.2.4.3 Superficie específica BET.....	307
V.2.4.4 Ensayos de adherencia.....	307
V.3 Espuma de Inconel.....	308
V.3.1 Caracterización físico-química del material	309
V.3.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA).....	309
V.3.2 Estudio previo del material.....	310
V.3.3 Estudio cinético del material.....	311
V.3.3.1 Influencia de las etapas de activación	311
V.3.3.1.1 Temperatura de oxidación	311
V.3.3.1.2 Temperatura de reducción	315
V.3.3.2 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD	316
V.3.3.2.1 Temperatura de reacción.....	316
V.3.3.2.2 Composición de la alimentación	319
V.3.3.2.2.1 Presión parcial de hidrógeno.....	319
V.3.3.2.2.2 Presión parcial de etano	320
V.3.3.3 Estudio a bajas temperaturas.....	322
V.3.3.3.1 Influencia de la presión parcial de hidrógeno.....	323
V.3.3.3.2 Influencia de la presión parcial de etano	326
V.3.3.4 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales.....	328
V.3.3.4.1 Influencia de la temperatura de oxidación	328
V.3.3.4.2 Influencia de la temperatura de reducción.....	330
V.3.3.4.3 Influencia de la temperatura de reacción.....	331
V.3.3.4.4 Ensayos isoterms	332
V.3.4 Caracterización de las muestras después de reacción.....	334
V.3.4.1 Superficie específica (BET)	334
V.3.4.2 Ensayos de adherencia.....	334
V.4 Fecralloy	335
V.4.1 Estudio previo del material.....	336
V.4.2 Estudio cinético del material.....	337
V.4.2.1 Influencia de las etapas de activación	338

V.4.2.1.1 Temperatura de oxidación.....	338
V.4.2.1.2 Temperatura de reducción	341
V.4.2.2 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD	342
V.4.2.2.1 Temperatura de reacción	343
V.4.2.3 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales	346
V.4.2.3.1 Influencia de la temperatura de oxidación.....	346
V.4.2.3.2 Influencia de la temperatura de reducción	347
V.4.2.3.3 Influencia de la temperatura de reacción	348
V.4.3 Caracterización de las muestras después de reacción.....	350
V.4.3.1 Ensayos de adherencia.....	350
V.5 Monolitos de malla y chapa	350
V.5.1 Caracterización físico-química de los materiales	351
V.5.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA)	353
V.5.1.2 Superficie expuesta.....	354
V.5.2 Resultados experimentales	355
V.5.2.1 Monolitos de cilindros apilados (SMC)	357
V.5.2.2 Monolitos de malla corrugada (CMM).....	363
V.5.2.3 Monolitos de placa corrugada (CFM).....	365
V.6 Resumen y conclusiones.....	370
V.6.1 Resumen.....	370
V.6.2 Conclusiones.....	371
V.6.2.1 Espuma de acero	371
V.6.2.1.1 Influencia de las etapas de activación.....	371
V.6.2.1.2 Influencia de las condiciones de operación.....	371
V.6.2.2 Mallas de filtración	372
V.6.2.2.1 Influencia de las etapas de activación.....	372
V.6.2.2.2 Influencia de las condiciones de operación.....	373
V.6.2.3 Espuma de Inconel	373
V.6.2.3.1 Influencia de las etapas de activación.....	373
V.6.2.3.2 Influencia de las condiciones de operación.....	374
V.6.2.4 Fecralloy	374
V.6.2.5 Monolitos de malla y chapa	374

Capítulo VI. Resumen y conclusiones finales.....	377
VI.1 Resumen	381
VI.1.1 Malla de acero AISI 316L	381
VI.1.2 Otros materiales.....	383
VI.1.2.1 Espuma de acero AISI 316L.....	383
VI.1.2.2 Mallas de filtración de acero.....	384
VI.1.2.3 Espuma de Inconel.....	385
VI.1.2.4 Fecralloy	385
VI.1.2.5 Estructuras monolíticas de malla y chapa	386
VI.2 Conclusiones finales	386
VI.3 Trabajos futuros.....	387
Capítulo VII. Bibliografía.....	389

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Abreviatura	Nombre completo
MNC/MNCs	Material/es nanocarbonos/s
NCM	Nanocarbonaceous material (material nanocarbono)
NTC/NTCs	Nanotubo/s de carbono
CNT/CNTs	Carbon Nanotube/s (nanotubo/s de carbono)
SWCNT	Single walled carbon nanotube (nanotubo de carbono de pared simple)
MWCNT	Multi walled carbon nanotube (nanotubo de carbono de pared múltiple)
VA-SWNT	Vertically alligned single walled nanotubes (Nanotubos de pared simple verticalmente alineados)
NFC/NFCs	Nanofibra/s de carbono
NFC-P	Nanofibra de carbono tipo platelet
NFC-R	Nanofibra de carbono tipo cinta ("ribbon")
NFC-H	Nanofibra de carbono tipo herringbone
CNF/CNFs	Carbon nanofibre/s (nanofibra/s de carbono)
GO	Graphene oxide (óxido de grafeno)
rGO	Óxido de grafeno reducido
GNS	Graphene nanosheet (nanohoja de grafeno)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Deposición química en fase vapor)
CCVD	Catalyst Chemical Vapor Deposition (Deposición catalítica química en fase vapor, lo mismo que CVD)
HF-CVD	Hot filament Chemical Vapor Deposition (Deposición química en fase vapor de hilo caliente)
PTFE	Politetrafluoroetileno
SAI	Sistema de alimentación ininterrumpida
SMC	Monolitos de discos apilados ("Stacked mesh cilynders")
CMM	Monolitos de malla corrugada ("Corrugated mesh monoliths")

Abreviatura	Nombre completo
CFM	Monolitos de placa corrugada ("Corrugated foil monoliths")
AA	Espectrofotometría de Absorción Atómica
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X)
AES	Atomic Emission Spectroscopy (Espectroscopía de emisión atómica)
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta)
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, como XPS)
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)
ICDD	The International Centre for Diffraction Data (anteriormente JCPDS)
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure (Espectroscopía de Absorción de Rayos X extendida de Estructura Fina)
IR	Infrarrojo
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopía electrónica de barrido)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopía electrónica de transmisión)
HR-TEM	High Resolution TEM (TEM de alta resolución)
GRI	Global Raman Imaging
DMA	Differential Mobility Analyzer
TPO	Thermal Programmed Oxidation (Oxidación a temperatura programada)
TPR	Thermal Programmed Reduction (Reducción a temperatura programada)
TPD	Thermal Programmed Desorption (Desorción a temperatura programada)
TCD	Thermal Conductivity Detector (Detector de conductividad térmica)
BET	Brunauer-Emmett-Teller (Área específica BET)
i.e.	"id est" (esto es, es decir)
e.g.	"Exempli gratia" (por ejemplo)

ALCANCE DEL PRESENTE TRABAJO

Las reacciones líquido-gas catalíticas se llevan a cabo habitualmente en reactores tipo “slurry” y “trickle bed”, los cuales presentan una serie de inconvenientes que limitan sus aplicaciones.

Para solventar estas dificultades se ha propuesto el desarrollo de nuevos reactores catalíticos estructurados basados en monolitos, mallas, filtros o espumas. En relación a los reactores multifásicos convencionales, los reactores estructurados tienen una elevada área de contacto, favorecen la difusión interna, y no necesitan de una etapa posterior de separación del catalizador.

La opción elegida en este trabajo para estructurar el catalizador y/o soporte, ha sido el crecimiento “in situ”, mediante descomposición catalítica de hidrocarburos (CCVD), de una capa de nanomaterial carbonoso (nanotubos y nanofibras). Este nanomaterial carbonoso puede ser utilizado como soporte catalítico o como catalizador, dependiendo de la posterior reacción,

Se han trabajado con diversos sustratos metálicos, los cuales han sido ensayados en termobalanza y caracterizados mediante técnicas físico-químicas. Los resultados obtenidos, junto con el modelo cinético aplicado, han permitido seleccionar las condiciones óptimas de crecimiento del material nanocarbonoso.

El trabajo ha sido realizado gracias al soporte financiero recibido de MICINN (España)-FEDER, proyecto CTQ 2007-62545/PPQ.

CAPÍTULO I

Introducción

Capítulo I. Introducción

I.1 Reactores multifásicos

I.2 Reactores catalíticos estructurados

I.2.1 Monolitos cerámicos

I.2.2 Monolitos y espumas metálicas

I.2.3 Inconvenientes de los reactores clásicos y alternativas

I.3 El carbón

I.3.1 Introducción

I.3.2 Estructura

I.3.2.1 Nanotubos de carbono

I.3.2.2 Nanofibras de carbono

I.3.2.3 Grafeno y materiales grafénicos

I.3.3 Métodos de síntesis de materiales nanocarbonosos

I.3.3.1 Descarga de arco eléctrico

I.3.3.2 Vaporización (ablación) láser de cilindros de grafito

I.3.3.3 Descomposición catalítica de hidrocarburos, CO y gas de síntesis (CO+H₂) sobre catalizadores sólidos.

I.3.3.4 Síntesis de grafeno y materiales grafénicos

I.3.4 Propiedades y aplicaciones de los materiales nanocarbonosos

I.3.4.1 Material nanocarbonoso como soporte catalítico

I.3.4.2 Eliminación de Nitratos mediante inmovilización de MNCs sobre soportes estructurados

I.4 Objetivos de la tesis

Este capítulo constituye una descripción de los aspectos teóricos más relevantes relacionados con la investigación: reactores multifásicos, reactores estructurados (tipos, ventajas e inconvenientes) y materiales nanocarbonosos (tipos, métodos de preparación, propiedades y aplicaciones). Finalmente se indican los objetivos de la tesis.

I.1 REACTORES MULTIFÁSICOS

Las reacciones catalíticas multifásicas implican un importante porcentaje de los procesos químicos industriales (Dudukovic et al., 1999; Centi y Perathoner, 2003). No obstante, hasta principios de los años ochenta no existían muchos estudios sobre reactores multifásicos a pesar de su importancia a nivel industrial; fue a partir de los años cincuenta cuando se extendió el uso de los mismos con el hidrotratamiento de aceites, las hidrodeshulfuraciones y los hidrocrakings.

En un reactor multifásico se encuentran presentes dos o tres fases. Los reactantes y productos pueden hallarse en fase gas, líquido o sólido. Sin embargo, la fase sólida puede actuar como catalizador, ser un inerte para proporcionar la distribución de flujo de calor apropiada o crear superficies adecuadas de transferencia de materia (Iborra et al., 2013). Los procesos catalíticos más habituales con este tipo de reactor incluyen la producción de derivados del petróleo y de combustibles, la producción de polímeros y otros materiales, y los procesos de reducción de la contaminación (Dudukovic et al., 1999). En estos últimos, la presencia de gradientes de concentración influyen considerablemente en la selectividad, actividad y/o estabilidad, por lo que un diseño adecuado del reactor es crucial (Centi y Perathoner, 2003).

En muchas reacciones catalíticas multifásicas industriales, la velocidad y la selectividad pueden verse afectadas por las restricciones impuestas por los fenómenos de transferencia de materia y/o energía. Por ejemplo, en la hidrogenación catalítica heterogénea de nitratos disueltos en las aguas residuales o subterráneas a N_2 (Dittmeyer et al., 2001; D'Arino et al., 2004), además de N_2 se

pueden formar también NO_2^- y amoníaco, en forma de NH_4^+ , considerados compuestos indeseados. D'Arino y colaboradores (2004) prepararon catalizadores de Pd y Pt dispersos en SnO_2 , modificando los soportes y el área superficial. Comprobaron que la selectividad a N_2 aumenta con el uso de un área superficial baja y un soporte con poros grandes, concluyéndose que la difusión intraparticular y la formación de tampones locales controlan la actividad y selectividad de la reacción. Por ello deben evitarse los gradientes de concentración grandes en las partículas catalíticas, lo que puede lograrse limitando las distancias difusionales a un rango microscópico.

Las limitaciones impuestas por la transferencia de materia aparecen más frecuentemente en las reacciones catalíticas industriales en las que las especies disueltas en fase líquida tienen que reaccionar con compuestos gaseosos (por ejemplo, H_2 disuelto). Esto se debe a que la solubilidad de los gases es limitada, y a que los coeficientes de difusión en fase líquida son varios órdenes de magnitud más bajos que en fase gas (Teunissen, 2000).

La tecnología convencional para reacciones catalíticas gas-líquido habitualmente utiliza reactores tipo "slurry" o reactores tipo "trickle bed".

Los tipo "slurry" son reactores trifásicos en los que el catalizador, con un tamaño de partícula pequeño (1-200 μm), está suspendido mediante agitación mecánica o por la acción de un gas (Shah, 1986). El primer reactor de este tipo fue encargado por SASOL en 1993, con un diámetro de 5 metros y una altura de 22 metros (Figura I-1 A, Triantafyllidis et al., 2013). Los reactivos y productos se encuentran mezclados en el barro ("slurry"), con lo que se minimiza el gradiente de concentraciones en la fase líquida (Cybulski y Moulijn, 1998). Sin embargo, el principal inconveniente es la necesidad de filtración de partículas sólidas de pequeño diámetro (Jenck, 1991; Cybulski y Moulijn, 1998). Los sistemas de filtración son caros y requieren de robustez (Jarrah et al., 2003). Además, la agitación del barro origina problemas de atrición del catalizador, lo que produce pérdidas de material activo y dificulta en mayor medida la filtración. Por otro lado, las partículas en suspensión pueden ocasionar erosión de los equipos.

El reactor tipo “trickle bed” es un reactor de lecho fijo constituido por “pellets” de catalizador, sobre el que fluyen la fase gas y líquida (Figura I-1 B). El tamaño de las partículas es relativamente grande (1-10 mm). El principal inconveniente del sistema es que produce problemas de difusión interna, debido al elevado tamaño de las partículas sólidas, el cual está limitado por la pérdida de presión a través del reactor. Otro de los inconvenientes es la posibilidad de que se creen puntos calientes o zonas secas en el reactor (Jenck, 1991).

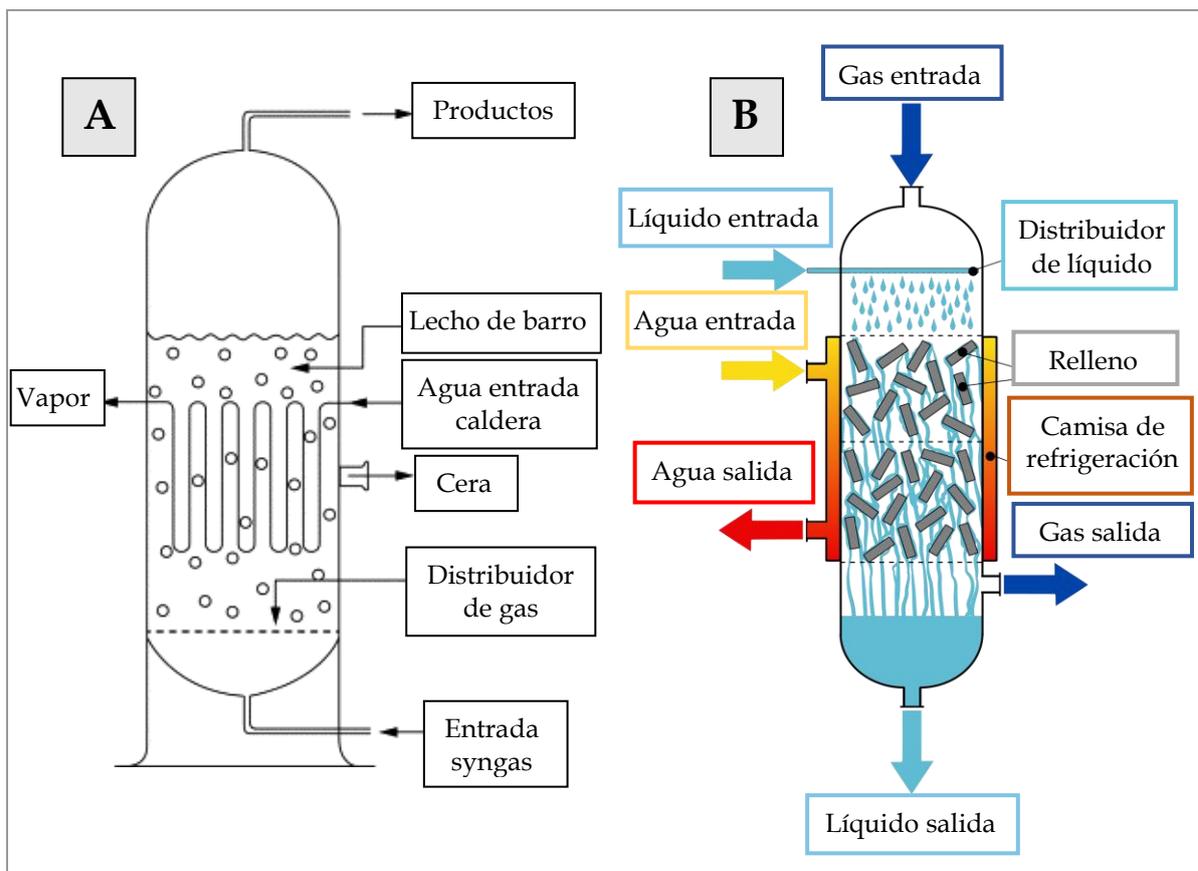


Figura I-1: Esquema de reactor “slurry” SASOL (A) (Triantafyllidis et al., 2013) y “trickle bed”, (B) (traducido de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Trickle-bed_reactor.svg).

I.2 REACTORES CATALÍTICOS ESTRUCTURADOS

Con objeto de resolver los problemas de los reactores trifásicos convencionales se ha investigado en el desarrollo de reactores catalíticos estructurados que utilizan **monolitos** (Kreutzer et al., 2001; Nijhuis et al., 2001a, 2001b; Kapteijn et al., 2001; Beers et al., 2001), **mallas** (“cloths”) o **filtros** y

espumas (Kiwi-Minsker et al., 1999, 2001; Matatov-Meytal et al., 2000, 2001; Vergunst, 1999; Kapteijn et al., 1999; Matatov-Meytal y Sheintuch, 2002; Zwinkles et al., 1993; Maier y Schlangen, 1993; Valentini et al., 2001; Hayes et al., 2001; Siemund et al., 1996; Vander Wal y Hall, 2003; Jarrah et al., 2003, 2004, 2005, 2006; Meille, 2006). Combinan las ventajas de los reactores de tipo “slurry” y los de tipo “trickle bed” ya que crean una elevada área de contacto y se ve favorecida la difusión interna.

Los soportes estructurados son disposiciones rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que permiten el paso de fluidos con bajas pérdidas de carga y exponiendo una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una fina capa de catalizador. Presentan una elevada fracción de huecos, desde 0,7 hasta 0,9 frente a 0,4 de los lechos de partículas, por ello la pérdida de carga es mucho menor (Matatov-Meytal y Sheintuch, 2002). Pueden clasificarse en varios grupos: monolitos, espumas, catalizadores de membrana, sistemas con estructura de tipo malla o fibras y otro tipo de sistemas, en los que se usan catalizadores en forma de partículas convencionales, pero que se diferencian en la disposición de éstas en el espacio del reactor.

Los soportes más utilizados son los **monolitos** o **estructuras monolíticas** (Figura I-2), constituidos por canales longitudinales paralelos de pequeña sección separados por finas paredes sobre las que se depositan las especies catalíticas. Puede variar la forma y geometría de los canales pudiendo ser cuadrada, circular, hexagonal y triangular.

Un catalizador monolítico se elabora aplicando una capa de un componente catalíticamente activo o bien un soporte apropiado (como por ejemplo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZrO_2 , carbón o zeolitas), que contiene uno o varios componentes catalíticos (como Pt, Pd, Rh, zeolitas), sobre las paredes de un monolito inerte. Este proceso se conoce como recubrimiento (“coating”), que puede ser por inmersión (“washcoating”). La adherencia del mismo es de gran importancia, lo que puede ir acompañado del uso de aditivos en monolitos cerámicos o de un adecuado tratamiento previo térmico y/o químico de los monolitos metálicos.

Posteriormente, se incorporan uno o más componentes catalíticos al soporte secundario mediante técnicas diversas: impregnación, adsorción, intercambio iónico, coprecipitación, inmersión en barro, cristalización "in situ", etc. (Tomašić y Jović, 2006).



Figura I-2: Ejemplos de tipos de monolitos.

Los monolitos son una buena alternativa a los reactores convencionales debido a una serie de razones (Kreutzer et al., 2001):

- La corta distancia difusional en la capa catalíticamente activa.
- La excelente transferencia de materia que se alcanza para el flujo de dos fases en los capilares.
- La baja energía requerida debido a la baja pérdida de carga.
- La ausencia de una etapa de separación del catalizador.

En la Tabla I-1 se comparan las principales características de los reactores multifásicos.

Tabla I-1: Comparación de reactores multifásicos (Tomašić y Jović, 2006).

	Reactor monolítico	Reactor "slurry"	Reactor "trickle-bed"
Requerimiento energético	Bajo	Medio, agitación	Alto, pérdida de carga
Eficiencia catalítica	Alta, capa activa fina	Alta, pequeñas partículas	Baja, grandes partículas requeridas debido a pérdida de carga
Pérdida de carga	Insignificante	Baja	Alta
Separación de catalizador	Innecesario	Filtración costosa necesaria	Fácil
Carga catalítica	Media o baja	Media o baja	Alta
Reemplazo de catalizador	Difícil	Fácil, continuo intercambio durante la operación	Difícil
Experiencia	2 fases: extensa Multifase: limitada	Alta	Alta

I.2.1 Monolitos cerámicos

En estos monolitos los canales están separados por una pared delgada, normalmente de cordierita, que se ha recubierto de un material de elevada área específica (como por ejemplo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Cybulski y Moulijn, 1998). Existen diversos métodos para aplicar este soporte secundario: soluciones coloidales (el soporte está en forma de partículas suspendidas), método sol-gel (el soporte está en la fase líquida) o con suspensiones adecuadas u otros procedimientos (Tomašić y Jović, 2006).

El número de canales (o celdas), su diámetro y el grosor de la pared establecen la densidad de canales, expresada en canales por centímetro cuadrado. Poseen una elevada relación área/volumen ($1890\text{-}4790\text{ m}^2/\text{m}^3$) y una fracción de huecos grande ($0,72\text{-}0,84$) (Vergunst, 1999). Los monolitos cerámicos se obtienen por extrusión y pueden fabricarse con distintas formas y tamaños (Figura I-3). La principal ventaja de la utilización de reactores tipo monolito en reacciones en fase gas es la baja pérdida de carga en los canales, motivo por el cual también se utilizan en aplicaciones medioambientales.

Los monolitos basados en cordierita, que son los más utilizados, presentan una serie de ventajas:

- Resistencia al choque térmico debido a su bajo coeficiente de expansión térmica.
- Porosidad y distribución de tamaño de poro apropiado para facilitar la impregnación con buena adherencia y distribución.
- Carácter refractario debido a que el punto de fusión excede los 1450 °C.
- Alta resistencia (adecuado para tubos de escape en automoción).
- Compatibilidad con recubrimientos y catalizadores (Williams, 2001).

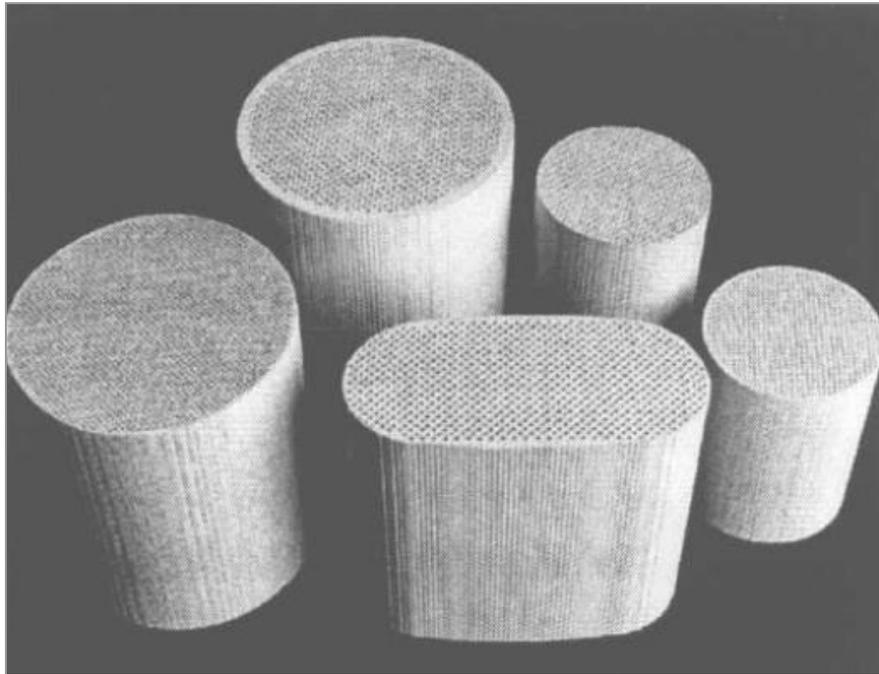


Figura I-3: Monolitos cerámicos (Williams, 2001).

El uso más habitual de estas estructuras es como “convertidor” de gases de escape de automóviles (catalizador de tres vías) y en el control de las emisiones de fuentes estacionarias, como por ejemplo la eliminación de NO_x provenientes de centrales térmicas (Cybulski y Moulijn, 1998; Kapteijn et al., 1999).

Por otra parte, las reacciones de hidrogenación son reacciones gas-líquido muy estudiadas en reactores monolíticos. El mejor funcionamiento del monolito se atribuye a la mejora en la transferencia de materia por la aparición de flujo tipo Taylor o “slug” (Kapteijn et al., 1999), que consiste en burbujas de gas, intercaladas en la fase líquida, que se desplazan consecutivamente a través de los canales del

monolito. Estas burbujas ocupan todo el canal y únicamente una capa muy delgada de líquido separa el gas del catalizador, lo que favorece la transferencia de materia gas-sólido.

No obstante, los monolitos cerámicos presentan una serie de desventajas que han de tenerse en consideración:

- La transferencia de materia radial entre canales adyacentes es muy limitada, y la transferencia de calor radial tiene lugar solo por conducción a través de las paredes sólidas.
- Debido a la baja conductividad térmica, estos monolitos operan en condiciones prácticamente adiabáticas.
- El diseño básico y preparación de estos monolitos es más compleja y costosa que los convencionales, lo que también ocurre con los monolitos metálicos (Tomašić y Jović, 2006).

I.2.2 Monolitos y espumas metálicas

Una alternativa a los monolitos cerámicos son los **monolitos metálicos**. Son algo más caros que los cerámicos, pero presentan una serie de ventajas sobre los anteriores (Tabla I-2):

- Paredes mucho más finas (aproximadamente 0,04-0,05 mm), lo que posibilita una menor pérdida de carga. En automoción, hace que presenten una mínima resistencia a los gases de escape.
- Alta conductividad térmica que permite alcanzar rápidamente la temperatura de operación (lo que en caso de los gases de escape de vehículos posibilita que se minimice la emisión de contaminantes en la etapa fría).
- Gran durabilidad mecánica.
- Volumen general inferior.
- Libertad de diseño (formas, tamaño de canales, configuración, estructura interna de los canales, etc.) (Tomašić y Jović, 2006).

Tabla I-2: Monolitos cerámicos vs. metálicos (Tomašić y Jović, 2006).

	Monolitos	
	Cerámicos	Metálicos
Superficie específica	+	-
Transferencia de calor	-	+
Pérdida de carga	-	+
Porosidad	+	-
Estabilidad mecánica	-	+
Estabilidad térmica	+	-
Espesor de pared	-	+
Volumen general	-	+

Los monolitos metálicos se suelen fabricar enrollando alternativamente placas lisas y corrugadas para formar monolitos tipo espiral. Los canales se forman entre las placas lisas y las ondulaciones de la placa corrugada sinusoidalmente. La aleación más utilizada es acero, y concretamente aleaciones ferríticas como FeCrAlloy® o Khantal®. También se utilizan aleaciones de Ni y Cr. En todas ellas se pueden generar “*in situ*”, por calcinación por ejemplo, recubrimientos protectores de alúmina con excelentes propiedades para el anclaje posterior de un recubrimiento catalítico.

Un soporte alternativo son las **espumas**. Entre los diferentes tipos de espumas se encuentran las metálicas, las cerámicas y las poliméricas (Matatov-Meytal y Sheintuch, 2002). Las espumas metálicas han sido usadas como catalizadores o soportes catalíticos para reacciones altamente exotérmicas en fase gas, debido a su alta conductividad térmica y a su elevada dureza mecánica. Las reacciones altamente exotérmicas suelen ser muy rápidas y el factor de eficacia en materiales porosos es muy pequeño.

Las principales ventajas de las espumas son la ausencia de difusión interna y la baja pérdida de carga (Cybulski y Moulijn, 1998; Matatov-Meytal y Sheintuch, 2002). Sin embargo, su área superficial es muy pequeña ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que limita su uso como soporte catalítico. Para conseguir aumentar el área pueden ser recubiertas con una capa de material poroso de alta área superficial, lo cual es complicado debido a la baja adherencia del recubrimiento resultante (Zwinkles et al., 1993; Maier y Schlangen, 1993; Matatov-Meytal y Sheintuch, 2002). Por otra

parte, el rendimiento de las espumas como catalizadores o soportes catalíticos ha sido estudiado en fase gas pero no en fase líquida.

I.2.3 Inconvenientes de los reactores clásicos y alternativas

Habitualmente, los coeficientes de transferencia de materia que se consiguen en los reactores tipo “slurry” son mayores a los obtenidos en reactores tipo “trickle bed”. Sin embargo, existen muchos casos donde los reactores tipo “slurry” precisan catalizadores con tamaños de partícula extremadamente pequeños para alcanzar una actividad y selectividad elevadas. Esto ha ocasionado que los catalizadores y reactores estructurados estén siendo desarrollados para aplicaciones medioambientales en fase gas (Centi y Perathoner, 2003), aunque en ocasiones se han observado limitaciones de transferencia de materia (por ejemplo en la combustión de metano sobre un catalizador de Pd (Hayes et al., 2001)). En estos estudios, se ha encontrado que la conversión de metano decrece significativamente al utilizar una misma cantidad de catalizador disperso sobre una capa preparada mediante “washcoating” de mayor grosor. Un ligero incremento del recubrimiento se tradujo en un significativo descenso de la velocidad. Además, su espesor varía con la sección transversal del canal (el recubrimiento es más grueso en las esquinas del canal). A partir de estudios teóricos y experimentales, Siemund et al. (1996) concluyen que la reacción tiene lugar bajo limitaciones de difusión interna. Por tanto se puede concluir que el recubrimiento mediante “washcoating” del reactor monolítico no es el óptimo para las reacciones en fase gaseosa que se producen a elevadas velocidades.

Considerando que este tipo de recubrimiento podría ser incluso menos adecuado para las reacciones en fase líquida, es necesario desarrollar nuevos tipos de catalizadores y reactores estructurados para reacciones en fase líquida con nuevos tipos de recubrimientos homogéneos y altamente porosos. Una de las posibilidades es preparar un recubrimiento mediante crecimiento “in situ” (inmovilización) de nanofibras y nanotubos de carbono, MNC, sobre las paredes del monolito. Este es uno de los objetivos centrales del presente proyecto. Además,

en este mismo contexto también es muy interesante el estudio de la inmovilización de una capa de MNC directamente sobre la superficie externa de espumas metálicas de acero, Ni, etc. En los próximos apartados se describirá en mayor detalle este tipo de material.

I.3 EL CARBÓN

I.3.1 Introducción

El carbono es uno de los elementos químicos más importantes para la vida terrestre, de gran versatilidad y que forma parte de casi todas las moléculas importantes para la vida. Tiene la capacidad de formar enlaces estables consigo mismo y con otros pocos elementos (como hidrógeno, oxígeno o nitrógeno).

Durante siglos, sólo se conocía la existencia de dos formas alotrópicas del carbono: grafito y diamante. Ambas estructuras, formadas únicamente por átomos de carbono, presentan propiedades diferenciadas debido a la ordenación de sus átomos en el espacio. En el grafito cada átomo de carbono se une a otros tres formando capas planas. En el diamante cada átomo está unido a otros cuatro, localizados en los vértices de un tetraedro (Figura I-4), lo que crea una red que se extiende en tres dimensiones, brindándole al material una gran dureza.

Los estudios realizados por los equipos de Kroto y Smalley en 1985 dieron lugar al descubrimiento de una nueva forma alotrópica del carbono, el fullereno; en 1996 recibieron el premio Nobel de Química. Esta molécula muestra una estructura esférica cerrada formada por 60 átomos de carbono. En el C_{60} cada átomo de carbono se encuentra unido a otros tres formando una red (un enlace doble y dos sencillos), sólo que, a diferencia del grafito, la red no está en un plano bidimensional, sino en uno tridimensional y de forma esférica, de manera que para poder cerrar la red, los átomos de carbono enlazados forman hexágonos y pentágonos unidos por sus lados como en un balón de fútbol. La elevada simetría le proporciona unas características propiedades físicas y químicas.

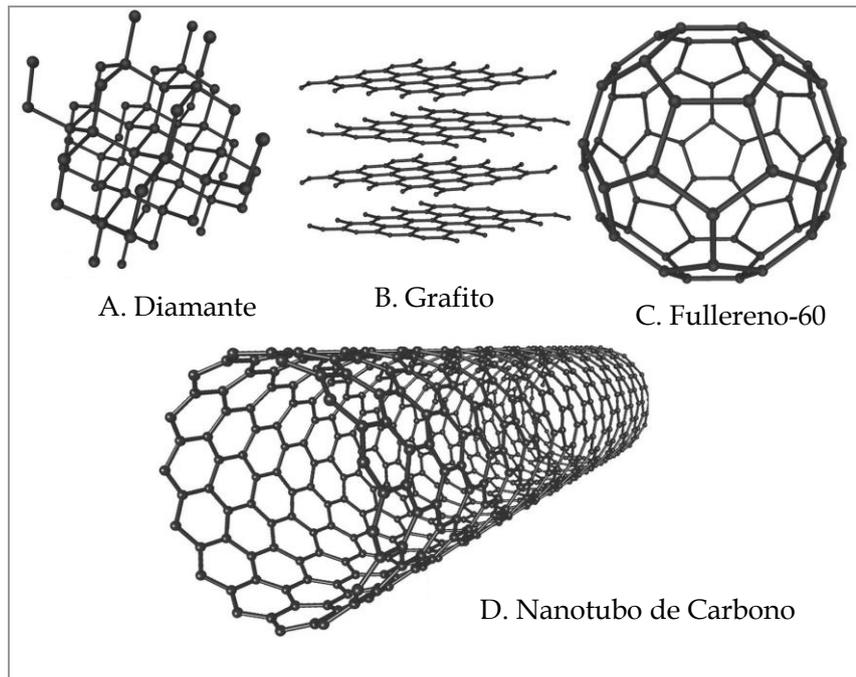


Figura I-4: Algunas de las formas alotrópicas del carbono: diamante, grafito, fullerenos y nanotubo de carbono.

Hasta los años ochenta, la formación de MNC se consideraba un problema debido a que se producen en un rango de temperatura en el que ocurren muchas reacciones importantes como la síntesis de Fisher-Tropsch o el reformado de metano. Los MNCs poseen una elevada resistencia mecánica, lo que destruía las partículas catalíticas e incluso dañaba las paredes del reactor (De Jong y Geus, 2000).

No obstante, posteriormente tuvo lugar el descubrimiento de los nanotubos de carbono de pared múltiple, MWNT, por Iijima en 1991 y de los nanotubos de carbono de pared simple, SWNT, en 1993 (Iijima e Hichihashi, 1993; Bethune et al., 1993), lo que abrió un nuevo horizonte de aplicaciones debido a sus extraordinarias propiedades.

De manera más reciente, Konstantin Novoselov y Andre Geim descubrieron en 2004 el grafeno bidimensional y otras estructuras 2D. Por definición, el grafeno es una capa simple de átomos de carbono de hibridación sp^2 dispuestos en estructura tipo nido de abeja (Novoselov et al., 2004; Allen et al., 2010; Hussain et al., 2020), que hasta la fecha no había sido aislado, y se considera unidad fundamental de los materiales grafíticos.

I.3.2 Estructura

Desde un punto de vista estructural, los materiales nanocarbonosos se agrupan en nanotubos de carbono (NTC) y nanofibras de carbono (NFC). En este apartado también se describe el grafeno, debido al interés despertado en los últimos años.

I.3.2.1 Nanotubos de carbono

Consisten en capas de “grafeno” (cada una de las láminas que constituyen la estructura del grafito) enrolladas sobre sí mismas para formar cilindros. En función de las capas que componen el nanotubo podemos distinguir entre MWNT, nanotubos de pared múltiple y SWNT, nanotubos de pared simple.

Los **nanotubos de carbono de pared simple** o SWNT (single-walled carbon nanotubes) muestran diámetros internos entre 0,4 y 2,4 nm y la longitud, desde pocos nanómetros a varios milímetros. Pueden clasificarse a su vez dependiendo de la manera en que se enrolle la capa de “grafeno”, habiendo estructuras en “zig-zag”, “armchair” y “quiral”, que hacen referencia al ordenamiento (quiralidad) de los hexágonos alrededor del eje longitudinal del nanotubo (Figura I-5).

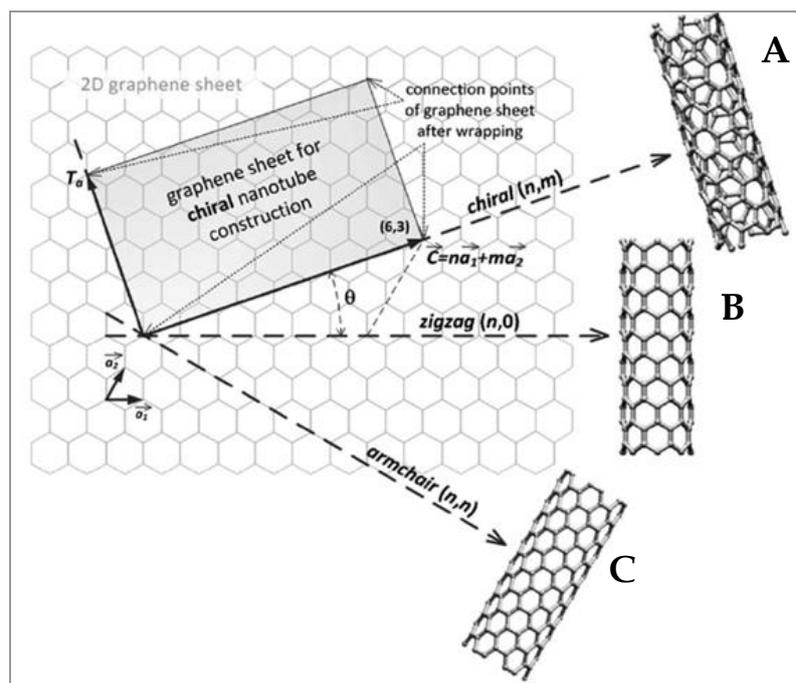


Figura I-5: Modelos esquemáticos de los SWNT en “quiral” (A), “zig-zag” (B) y “armchair” (C).

Los **nanotubos de carbono de pared múltiple** o MWNT (multi-walled carbon nanotubes), están formados por cilindros concéntricos, de diámetros crecientes y dispuestos coaxialmente (Figura I-6).

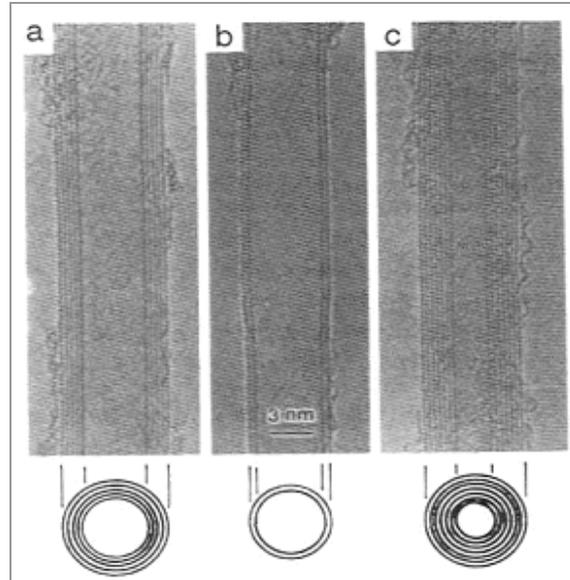


Figura I-6: Nanotubos de carbono de pared múltiple.

El número de capas está entre 2 y 50, de forma que el diámetro externo de estos materiales puede alcanzar los 50 nm. La distancia entre capas concéntricas es de 0,34 nm, valor que se asemeja a la distancia entre las capas de una estructura de grafito (Dresselhaus et al., 1996 y 2001; Ebbesen, 1994, 1996, 1997; Harris, 1999; Yakobson y Smalley, 1997; Ajayan, 1999).

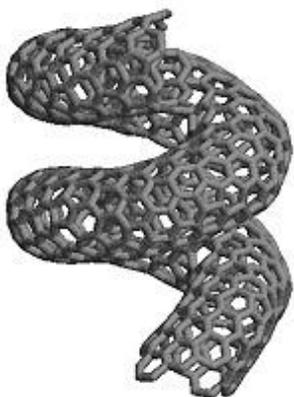


Figura I-7: Nanotubo de pared simple con estructura helicoidal.

Experimentalmente, los nanotubos de carbono muestran una menor perfección que la representada anteriormente, y presentan numerosos defectos estructurales que permiten transformarlos en una gran variedad de estructuras. Por ejemplo, la distribución adecuada de anillos hexagonales, pentagonales y heptagonales permite generar nanotubos helicoidales (Figura I-7).

I.3.2.2 Nanofibras de carbono

Estas estructuras ya se conocían desde hace más de un siglo dado que se obtenían como subproducto de varias reacciones de descomposición catalítica de hidrocarburos (Hughes y Chambers, 1889; Robertson, 1969). La estructura consiste en un apilamiento de láminas de grafeno sobre el metal que actúa como catalizador durante su síntesis.

Su estructura es gráfitica pero, a diferencia de los nanotubos de carbono, generalmente son sólidas. Estructuralmente, las capas de grafeno se amontonan en el caso de las fibras y se enrollan en el caso de los nanotubos. Además, mientras que la morfología de estas fibras varía en la mayoría de los casos de una a otra, los nanotubos de carbono se pueden considerar como una verdadera estructura macromolecular de arquitectura conocida. En este sentido, los SWNT pueden exhibir una perfección estructural similar a la de las zeolitas y otros tamices moleculares.

Dependiendo de esta disposición de las capas de “grafeno” que las constituyen, las nanofibras de carbono se pueden clasificar en tres tipos (Rodríguez, 1993; De Jong y Geus, 2000; Serp et al., 2003):

- Nanofibras de carbono tipo “platelet”, “nanorods” o “nanowires” (NFC-P), donde las capas de “grafeno” están empaquetadas en dirección perpendicular a la dirección de crecimiento de la fibra.
- Nanofibras de carbono tipo “cinta” (ribbon-like NFC, denotadas por NFC-R), cuyas capas de “grafeno” se disponen paralelamente a la dirección de crecimiento. Pueden ser sólidas o huecas.
- Nanofibras tipo “fishbone” o “herringbone” (denotadas por NFC-H), con capas de “grafeno” en dirección oblicua a la dirección de crecimiento de la fibra (Figura I-8).

El diámetro de las nanofibras es generalmente superior al de los nanotubos y puede superar los 150 nm. El tipo de filamentos formados depende directamente

de la partícula metálica (tamaño, forma, composición), del hidrocarburo utilizado y de las condiciones de reacción de descomposición de éste.

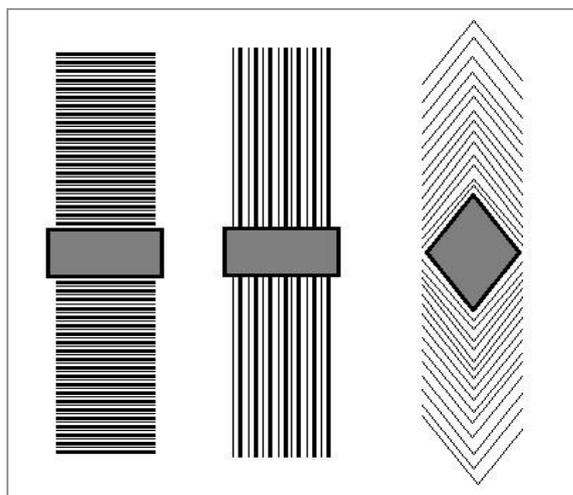


Figura I-8: Tipos de nanofibras de carbono dependiendo de la disposición de las capas de "grafeno". De izquierda a derecha: CNF-P paralela, CNF-R perpendicular, CNF-H oblicua.

I.3.2.3 Grafeno y materiales grafénicos

El grafeno es el único alótropo del carbono en el que cada átomo está firmemente unido a sus vecinos por una nube electrónica única que plantea importantes cuestiones en la física cuántica (Tiwari et al., 2020). Consiste en una lámina de dos dimensiones y un átomo de espesor de átomos de carbono con hibridación sp^2 , unidad fundamental de todas las formas alotrópicas tipo fullereno (Figura I-9). Además de su estado 2D, puede plegarse en esferas de buckminster (buckminsterfullereno o buckybola), enrollarse sobre sí mismos (nanotubos de carbono) o apilarse unos sobre otros (grafito).

Por ello el grafito es la "madre de todos los carbonos" como unidad fundamental. Una variedad del grafeno son las nano-plaquetas, consistentes en apilamientos de 2 a 10 hojas de grafeno, y otra el óxido de grafeno (GO), donde el grafeno se ha oxidado dentro del proceso de fabricación o de manera espontánea en contacto con el aire; sin embargo, esta forma se suele reducir química o electrónicamente antes de su uso. Además, ha de tenerse en consideración que una nano-hoja de grafeno sencilla (GNS, "graphene nanosheet") se refiere al grafeno en su forma estándar (Brownson et al., 2011).

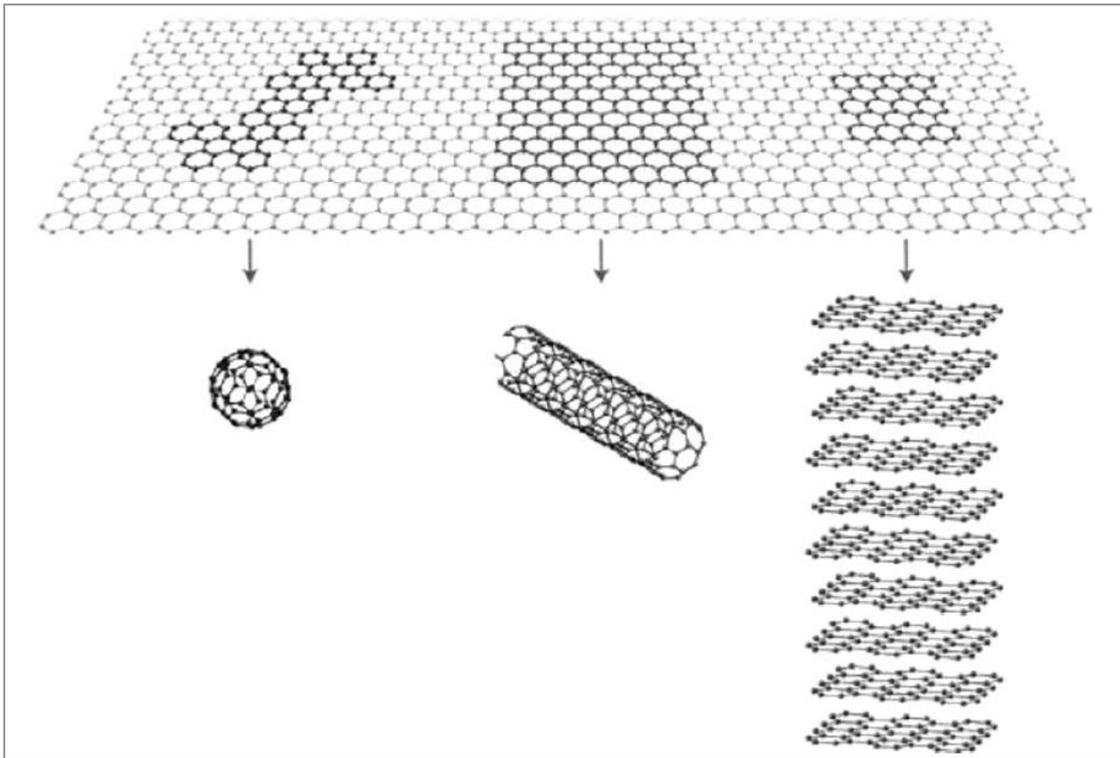


Figura I-9: Representación esquemática del grafeno, material de inicio de fullerenos, nanotubos de carbono y grafito (Brownson et al., 2011).

Una lámina de grafeno de un átomo de espesor posee unas propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y electrónicas únicas. Por ejemplo, su módulo de Young es de hasta 1000 GPa, y una fuerza tensora de 130 GPa. La transmitancia óptica del grafeno 2D está por encima del 90% (absorbe únicamente el 2,3% de la luz visible) y los valores de conductancia alcanzan los 30 Ohm/cm². A temperatura ambiente, la conductividad térmica de este material está por encima de 3000 W/mK (Hussain et al., 2020).

La clasificación del grafeno como metal, no-metal o semimetal se sigue investigando. Las propiedades del grafeno dependen del número de capas y defectos presentes. Por ejemplo, el área superficial teórica del grafeno puro es de ~2630 m²/g, mucho más elevada que la del negro de carbono (850-900 m²/g), nanotubos de carbono (100-1000 m²/g) y otros análogos.

Por otra parte, el área superficial del grafeno de pocas capas, óxido de grafeno y otros derivados (Figura I-10) es mucho menor en comparación con el grafeno monocapa (Tiwari et al., 2020).

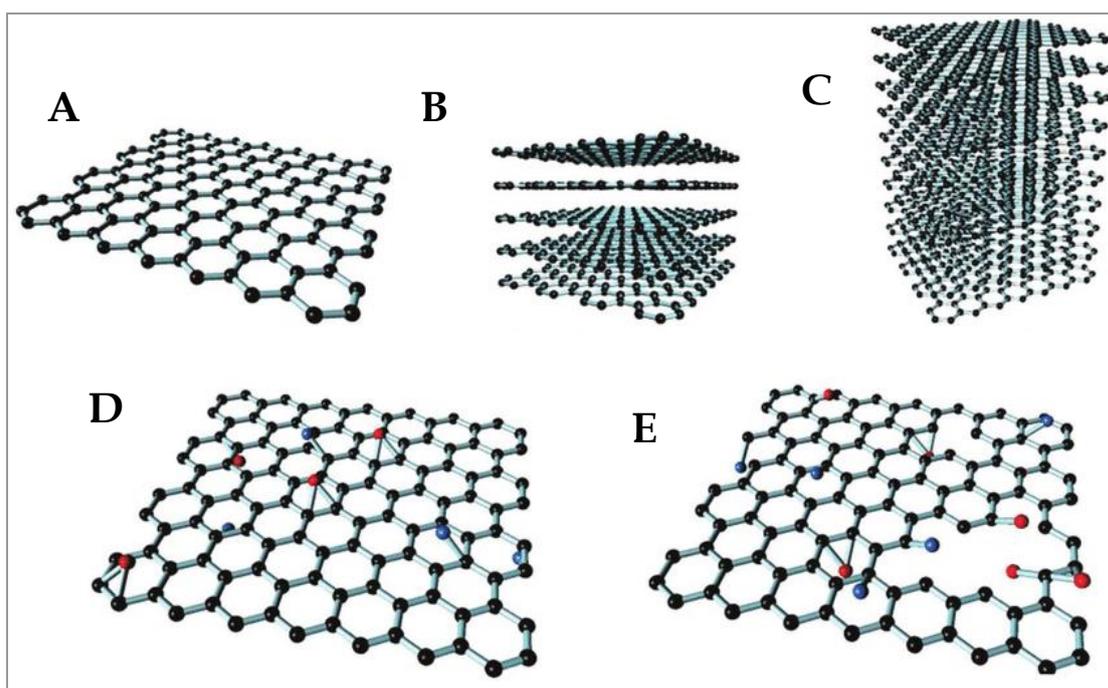


Figura I-10: Grafeno (A), grafeno de pocas capas (B), grafito (C), óxido de grafeno reducido (rGO) (D), óxido de grafeno (GO) (E) (Zhang et al., 2018).

I.3.3 Métodos de síntesis de materiales nanocarbonosos

La producción de materiales nanocarbonosos se realiza mediante numerosas técnicas tales como descarga de arco eléctrico, vaporización con láser, descomposición catalítica de hidrocarburos, pirólisis térmica, descomposición térmica mediante energía solar, descomposición mediante electrólisis, molienda en molinos de bolas, síntesis en llamas y síntesis mediante detonación de compuestos explosivos.

Sin embargo, se utilizan fundamentalmente las tres primeras (Dresselhaus et al., 2001; Harris, 1999; Resasco y Herrera, 2003; Esteves et al., 2018), las cuales se describen a continuación. También se describen brevemente algunas de las técnicas de producción de grafeno.

Los factores más determinantes de la economía de este proceso son: fuente de carbono utilizada, tipo de catalizador, actividad, selectividad y estabilidad del catalizador, tipo de reactor, rendimiento al material nanocarbonoso alcanzado (g MNC/g catalizador), temperatura y tiempo de operación, costes de separación y purificación, y finalmente, la escala de producción.

I.3.3.1 Descarga de arco eléctrico

Fue el primer método empleado para la síntesis de nanotubos de carbono y una de las técnicas más utilizadas. Consiste en un arco de descarga eléctrica entre dos electrodos de grafito separados unos milímetros en una atmósfera inerte, como se muestra en la Figura I-11. Como fuente de carbono puede utilizarse grafito puro o mezclado con un metal (Co, Ni, Fe), que es co-evaporado junto con el C y que actúa como catalizador (Iijima, 1991; Iijima e Hichihashi, 1993). Durante el proceso de síntesis una gran cantidad de electrones pasa del arco al ánodo de carbono. Esto da lugar a la vaporización del carbono del ánodo mediante la formación de clústeres carbonosos que condensan por enfriamiento en la superficie del cátodo grafitico.

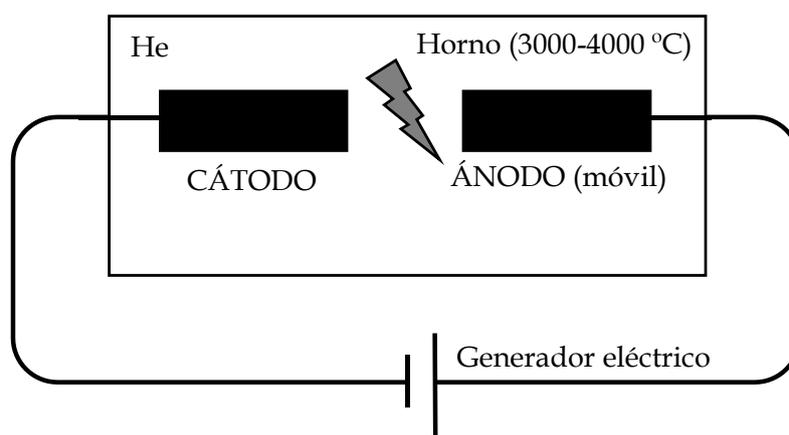


Figura I-11: Método de arco de descarga.

Este método produce nanotubos de alta calidad, tanto de pared simple como de pared múltiple. En ausencia de catalizador se obtienen mayoritariamente nanotubos de pared múltiple.

Junto con los materiales nanocarbonosos obtenidos también aparecen subproductos indeseados (se produce alta cantidad de grafito incluso bajo las condiciones más óptimas de síntesis), que hay que purificar para hacer útil el material deseado. La purificación de los nanotubos se efectúa por oxidación selectiva del material carbonoso obtenido (Ebbesen y Ajayan, 1992).

I.3.3.2 Vaporización (ablación) láser de cilindros de grafito

El método de ablación con láser se empleó por primera vez para la síntesis de fullerenos en fase gas (Kroto et al., 1985). Implica, al igual que el método de descarga de arco eléctrico, la condensación de átomos de carbono generados por la evaporación de fuentes sólidas de carbón, siendo éstas grafito puro o mezclado con un metal.

La técnica consiste en la utilización de una serie de pulsos intensos de láser para vaporizar la muestra, que se encuentra en el interior de un horno cilíndrico a alta temperatura y en presencia de un gas inerte que arrastra los nanotubos formados. En la Figura I-12 se muestra el esquema de este método.

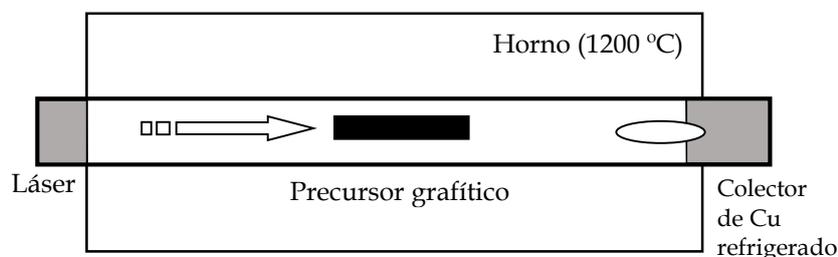


Figura I-12: Método de vaporización (ablación) láser.

Mediante esta técnica se obtienen SWNT en paquetes de decenas de nanotubos, formando cristales hexagonales por medio de fuerzas Van Der Waals (Bethune et al., 1993). Sin embargo, el método presenta menor rendimiento para la producción de MWNT que el método de descarga de arco (Guo et al., 1995).

Ambos métodos (ablación láser y descarga de arco) producen nanotubos de la más alta calidad, pero presentan una serie de desventajas que los limitan a escala industrial:

- Requieren de una alta energía para producir el arco o el láser.
- Necesitan una alta cantidad de carbón sólido/grafito que ha de ser evaporado para producir nanotubos.
- Los nanotubos formados suelen estar entrelazados y mezclados con catalizador y producto indeseado, por lo que necesitan un proceso de purificación.
- Las temperaturas requeridas son muy elevadas (Mubarack et al., 2014).

I.3.3.3 Descomposición catalítica de hidrocarburos, CO y gas de síntesis (CO+H₂) sobre catalizadores sólidos.

El principal objetivo de la descomposición catalítica es el desarrollo de un método que permita la síntesis de estructuras controladas de nanotubos de carbono, con respecto al tamaño, orientación y características del tubo.

Los catalizadores más utilizados son de Fe, Co, Ni y sus aleaciones (Baker et al., 1997). Esto se debe a las características de sus diagramas de fase en mezclas con carbono, ya que a altas temperaturas estos metales conducen a la formación de disoluciones sólidas metal-carbón adecuadas para producir el crecimiento de los NTC. Estos catalizadores suelen estar modificados con Mo, W, Cr, Cu, Mn, etc. (Zhang y Amiridis, 1998; Fonseca et al., 1998; Kitiyanan et al., 2000; Herrera et al., 2001; Villacampa et al., 2003; Kathyayini et al., 2004; Dussault et al., 2006).

Básicamente existen dos tipos diferentes de procesos de descomposición catalítica (Resasco y Herrera, 2003). En el primero, se suelen utilizar reactores sólido-gas catalíticos de lecho fluidizado. Este proceso se suele denominar CVD (**C**hemical **V**apor **D**eposition), o CCVD (**C**atalytic **C**hemical **V**apor **D**eposition) y los catalizadores son de tipo metal/soporte (por ejemplo Co/SiO₂), siendo los soportes más utilizados: SiO₂, Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₃ y TiO₂ (Fonseca et al., 1998). En la Figura I-13 se muestra el esquema de este método. Posibles fuentes de carbón en la síntesis de MNC son los hidrocarburos, principalmente metano, etano, etileno, acetileno y aromáticos (como el benceno y el tolueno) y el CO.

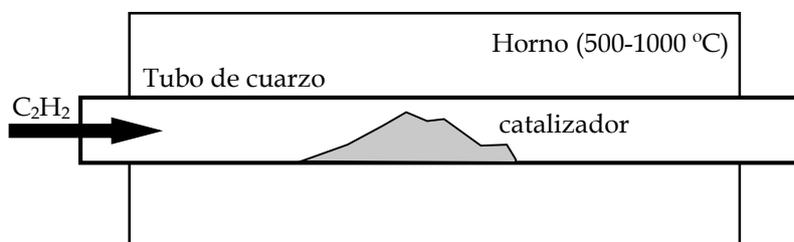


Figura I-13: Descomposición química de vapor (CVD).

En el segundo de los procesos catalíticos, el catalizador se incorpora a la fase gas mediante vaporización de un precursor catalítico, que suele ser un compuesto organometálico volátil, tipo metalloceno (como ferroceno o

cobaltoceno), o tipo carbonilo (como Fe-pentacarbonilo). El precursor se descompone a la temperatura de operación (aproximadamente 1100 °C) generando nanopartículas metálicas que catalizan la descomposición del hidrocarburo o del CO presente en la corriente de gas, generándose los nanotubos y nanofibras de carbono. Este método se denomina de “catalizador flotante” (Floating Catalyst), o “crecimiento en fase vapor” (**Vapor Grown-VGCNM**). Es complicado controlar el crecimiento de las nanopartículas metálicas ya que éste ocurre por agregación en la fase gas y por lo tanto, la distribución de diámetros de los materiales nanocarbonosos obtenidos es amplia, lo que dificulta el control de la selectividad del proceso.

En ambos procesos el tamaño de los nanotubos y nanofibras viene determinado fundamentalmente por el tamaño de las partículas metálicas del catalizador.

El proceso de CCVD presenta una serie de ventajas con respecto a los anteriores: es una tecnología flexible y sencilla de escalar, las materias primas son asequibles (gases), requiere de menor energía, permite recubrir superficies diversas de este material y es económicamente competitivo (Mubarack et al., 2014; Shah y Tali, 2016).

Las principales propiedades que debe mostrar el catalizador del proceso CCVD, son una alta actividad y selectividad, además de una elevada estabilidad y resistencia a la desactivación. Dadas las elevadas temperaturas de trabajo y la formación de compuestos de carbón amorfo, el catalizador puede sufrir desactivación por sinterización y por encapsulamiento con coque. El proceso de sinterización puede provocar un cambio de la selectividad del catalizador hacia materiales carbonosos indeseados, ya que el diámetro de los nanotubos y nanofibras está determinado por el tamaño de la nanopartícula o “clúster” metálico responsable de su crecimiento.

En cuanto al tipo de reactor catalítico utilizado en el proceso CCVD, el reactor de lecho fluidizado es el más adecuado para la producción continua de

grandes cantidades de MNC (Qian et al., 2003). Se alimenta catalizador fresco por la parte inferior, y por la parte superior se descarga el MNC producido junto con el catalizador usado. Las velocidades de transferencia de materia y energía entre la fase gas y el catalizador son mucho mayores en un reactor de lecho fluidizado que en uno de lecho fijo. Tras la reacción, el MNC producido debe separarse del catalizador. Una posibilidad para evitar la etapa de purificación es la utilización de catalizadores basados en fibras de carbono.

I.3.3.4 Síntesis de grafeno y materiales grafénicos

Los procesos de fabricación del grafeno están bajo continua investigación ya que definen sus propiedades y posteriores aplicaciones. Algunos de ellos son: exfoliación física, mecánica o química, crecimiento epitaxial vía deposición química en fase vapor, la apertura de nanotubos de carbono (mediante métodos electroquímicos, químicos o físicos) y la reducción de azúcares como glucosa o sacarosa (Brownson et al., 2011). Estos métodos se dividen básicamente en dos vías: los procesos de arriba-abajo y los procesos abajo-arriba. Los primeros emplean principalmente grafito como material de partida y producen grafeno por exfoliación, mientras que los segundos introducen moléculas carbonosas como el precursor para la síntesis de grafeno a través de un proceso químico.

La exfoliación mecánica del grafito, que fue el proceso utilizado por Novoselov y colaboradores (2004), es un proceso típico de arriba-abajo. Aunque se obtiene un grafeno monocapa de alta calidad, su baja producción lo limita para procesos a gran escala. Por este motivo se han adoptado vías alternativas, como procesos de exfoliación en fase líquida o químicos. Se emplean métodos químicos para reducir la interacción entre las capas de grafeno que constituyen el grafito, y así facilitar el proceso de exfoliación. Por ejemplo, intercalando grafito con heteroátomos o moléculas se pueden desacoplar las interacciones π - π entre capas adyacentes de grafeno y aumentar su distancia. La descomposición de moléculas intercaladas o posteriores intercalaciones con moléculas de disolvente pueden finalmente expandir el grafito en láminas finas separadas.

La oxidación del grafito es otro método efectivo para la preparación de grafeno. El óxido de grafito no tiene interacciones entre capas debido a la destrucción de la red de carbón conjugado a consecuencia de la oxidación. Los grupos funcionalizados con oxígeno lo hacen extremadamente hidrofílico, y en disoluciones acuosas las moléculas de agua se van intercalando y expandiendo las capas. El óxido de grafito se exfolia de manera sencilla hasta un estado monocapa, lo que equivale al estado oxidado del grafeno. La posterior reducción conduce al grafeno.

La deposición química en fase vapor (CVD) es el método abajo-arriba más utilizado. La reacción entre las moléculas carbonosas y el sustrato metálico a altas temperaturas conduce a la formación de capas finas y continuas de grafeno adheridas al soporte. La modificación del sustrato y las condiciones experimentales afecta al número y tamaño de capas. Sin embargo, este método normalmente genera films de grafeno finos, grandes, continuos y transparentes cuyo tamaño puede alcanzar decenas de pulgadas. La exfoliación mecánica y el proceso CVD son capaces de producir grafeno de alta calidad con pocos defectos, mientras que los procesos químicos que implican exfoliación (especialmente el proceso con óxido de grafeno), incluyen a menudo una cierta cantidad de defectos y grupos funcionales (Liu y Zhou, 2014).

La producción comercial de grafeno es uno de los objetivos principales, y la importancia de esta cuestión ha ido aumentando debido al incremento de la demanda de este material (Liu y Zhou, 2014).

I.3.4 Propiedades y aplicaciones de los materiales nanocarbonosos

Los materiales nanocarbonosos tienen unas propiedades electrónicas y mecánicas únicas que, junto a su baja densidad, los capacitan para numerosas aplicaciones en las áreas de electrónica, catálisis, almacenamiento de energía y materiales “composites” (Latorre et al., 2004; Esteves et al., 2018). Por ejemplo, dependiendo de su estructura, los CNT pueden tener carácter metálico o

semiconductor. También presentan una alta dureza (i.e. un elevado módulo de Young), alta elasticidad y alta capacidad para doblarse y deformarse repetidamente, recuperando su volumen y forma inicial. Por ello son adecuados como componentes de fibras de alta dureza, bajo peso y elevada conductividad eléctrica.

Debido a su elevada relación longitud/diámetro y a su elevada estabilidad química y mecánica, son buenos candidatos como excelentes emisores eléctricos de campo para ser utilizados en aplicaciones comerciales en pantallas planas y en otros emisores de cátodo frío. Además, los nanotubos pueden ser funcionalizados con diversos grupos químicos, lo que amplía sus aplicaciones en las áreas de recubrimientos conductores, celdas eléctricas, nanosensores, biotecnología o catálisis (Jung et al., 2007; Yang et al., 2008; Espinosa et al., 2007; Hsu et al., 2008; Li et al., 2008; Yogeswaran et al., 2007).

Dentro del área de la catálisis cabe destacar dos campos en el que estos materiales ya están siendo utilizados. Por una parte, se están empleando como **soporte de nuevos catalizadores** en reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, descomposición de NO, isomerización, oxidación de metanol, reformado de etanol y también en la propia descomposición catalítica de metano para la producción de nanofibras de carbono e H₂ (De Jong y Geus, 2000; Serp et al., 2003; Muradov et al., 2005; Jankhah et al., 2008; Liu et al., 2008).

Por otra parte, se están utilizando en el desarrollo de **nuevos reactores catalíticos para reacciones en fase líquida** (Jarrah et al., 2003; Vieira et al., 2002; Centi y Perathoner, 2003; Chinthaginjala et al., 2007). Se basan en soportes catalíticos estructurados (García-Bordejé et al., 2007; Ulla et al., 2008) que recubren las paredes internas de monolitos cerámicos (“washcoats”). Los recubrimientos basados en nanofibras de carbono tienen una mayor porosidad, menor espesor y alta área superficial en la que soportar la fase catalíticamente activa. Este aspecto se explica en mayor detalle en el siguiente apartado.

I.3.4.1 Material nanocarbonoso como soporte catalítico

Los materiales nanocarbonosos forman agregados de elevada área superficial ($100\text{-}200\text{ m}^2/\text{g}$) y gran volumen de poro ($0,5\text{-}2\text{ cm}^3/\text{g}$) sin microporos (Serp et al., 2003), lo que les hace interesantes como **soportes de catalizadores** (De Jong y Geus, 2000). Estos agregados muestran una forma similar a la estructura inversa de un soporte de catalizador tradicional (e.g. alúmina o sílice). Es decir, si se rellenara el volumen de los poros de un soporte de catalizador tradicional con grafito y se eliminara después el soporte tradicional, se obtendría una estructura parecida a los agregados de MNC (Figura I-14).

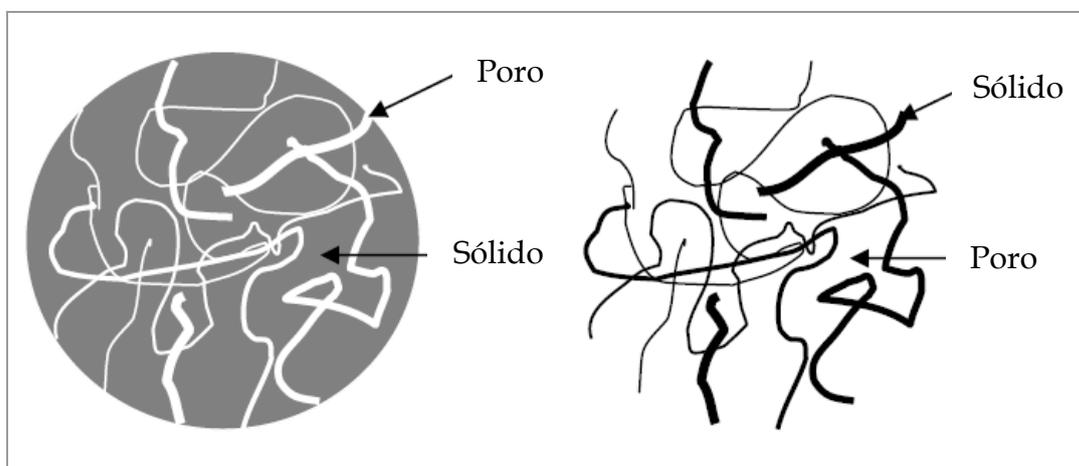


Figura I-14: Representación de un soporte de catalizador inorgánico convencional (izquierda) y un agregado de MNC (derecha).

Estas estructuras altamente porosas, con macroporos, disminuyen la tortuosidad en aplicaciones en fase líquida. De esta manera, la velocidad de transferencia de materia será máxima. Además, estos agregados tienen una resistencia comparable a los soportes de catalizadores comerciales.

Considerando las ventajas mencionadas, los MNCs se han empleado como soporte de catalizadores en aplicaciones tanto en fase gas como en fase líquida (Pham-Huu et al., 2001; Vieira et al., 2002). Pham-Huu et al. (2001) utilizaron catalizadores de Pd soportado sobre nanofibras de carbono para la hidrogenación selectiva de cinamaldehído, observando que tanto la actividad como la selectividad eran mayores con respecto al uso de carbón activo como soporte. La ausencia de microporosidad en las nanofibras produjo un incremento en la

actividad y la selectividad del catalizador debido a la mayor velocidad de transferencia de materia. Posteriormente estudiaron la descomposición de hidrazina sobre catalizadores de Ir/NFCs y Ir/ γ -Al₂O₃ (Vieira et al., 2002), concluyendo que la velocidad de descomposición de la hidrazina en catalizadores de Ir/NFCs era un orden de magnitud mayor que en los de Ir/ γ -Al₂O₃, debido a la superior área superficial de los MNCs. Además, la presencia de microporos en la γ -Al₂O₃ atrapa parte de la hidrazina y limita su conversión. En definitiva, las propiedades de los MNCs son de interés en los estudios cinéticos de reacciones muy rápidas.

Habitualmente, los MNCs se han usado principalmente como soporte catalítico en forma de polvo (Serp et al., 2003; De Jong y Geus, 2000; Pham-Huu et al., 2001; Rodríguez, 1993; Chambers et al., 1998; Park y Baker, 1999), lo que resulta algo complicado. Así, un reactor tipo “trickle bed” sufriría una elevada pérdida de carga, incluso utilizando MNCs del tamaño de milímetros. Por otra parte, se presentan graves problemas de aglomeración y filtración cuando los MNCs se utilizan en reactores tipo “slurry” (Vieira et al., 2002).

Una solución a estos problemas puede ser la inmovilización de los MNCs sobre espumas o sobre estructuras monolíticas, haciendo crecer este material sobre la estructura abierta del monolito, lo que proporciona una baja pérdida de carga. Por otra parte los MNCs en el interior del canal promueven la turbulencia y favorecen la transferencia de materia. Por último, ha de destacarse la elevada relación superficie/volumen que se alcanza en este contactor.

En definitiva, la inmovilización de MNCs sobre soportes estructurados permitirá funcionalizar el soporte. De igual manera se podrían inmovilizar enzimas sobre el soporte, dando lugar a la formación de biorreactores enzimáticos estructurados. El desarrollo de reactores con MNCs inmovilizados sobre monolitos y espumas cerámicas o metálicas sigue en desarrollo (Pham-Huu et al., 2001; Vieira et al., 2002).

I.3.4.2 Eliminación de Nitratos mediante inmovilización de MNCs sobre soportes estructurados

La contaminación de las aguas con iones nitrato, nitrito y amonio es un problema generalizado y creciente que surge a partir de los intensivos desarrollos alcanzados en la agricultura, ganadería e industria. Las fuentes antropogénicas que introducen nitrógeno en las aguas son entre otras los fertilizantes agrícolas, las fosas sépticas y los desechos de animales. En algunas poblaciones las concentraciones de nitratos alcanzan niveles de hasta 200 mg/L, muy superiores a los 50 mg/L o 25 mg/L permitidos respectivamente por las legislaciones europea y americana de aguas potables. Por ello, la concentración de nitratos debe disminuirse para evitar riesgos en la salud humana. Los nitratos pueden reducirse a nitritos, que son considerados causantes de la cianosis (síndrome del niño azul) y de la diabetes (Kostraba et al., 1992). También pueden dar lugar a la formación de nitrosaminas, y otros nitrocompuestos, que son cancerígenos.

Se están estudiando diferentes tecnologías para la eliminación de nitratos. Por una parte se encuentran los procesos de separación (intercambio iónico, ósmosis inversa), que concentran estos nitratos en otra corriente subproducto a tratar. Por otra parte, están los procesos de eliminación, entre ellos se encuentran los procesos biológicos de desnitrificación y la reducción catalítica con metales nobles. Con los procesos biológicos puede haber contaminación de las aguas potables con posibles restos de bacterias, por lo que se prefiere la segunda opción. La reducción de NO_3^- se lleva a cabo con catalizadores mono (e.g. Pt, Pd) o bimetálicos (e.g. Pt-Cu, Pd-Cu, Pd-Sn, Pd-In y Pt-Cu) (Yoshinaga et al., 2002; Barrabés et al., 2006; Palomares et al., 2003 y 2004; Mikami et al., 2003; Matatov-Meytal y Sheintuch, 2005). Un inconveniente que pueden presentar estos catalizadores es la formación de amoníaco como producto secundario, no deseable en aguas potables. El tipo de soporte, las proporciones de los metales y su distribución en el mismo y las condiciones de operación afectan de manera notable a la selectividad, por lo que una gran parte de los estudios están dirigidos hacia la caracterización y la cinética y mecanismos de reacción en reactores discontinuos.

Se ha utilizado MNCs como soporte de los catalizadores Pd-Cu, (Yoshinaga et al., 2002; Barrabés et al., 2006; Palomares et al., 2003 y 2004; Mikami et al., 2003; Matatov-Meytal y Sheintuch, 2005), obteniéndose una elevada actividad y selectividad. Las nanofibras de carbono deberían ser un soporte más adecuado ya que es previsible alcanzar una elevada dispersión del catalizador sobre este soporte, mejor que la alcanzada en el fieltro de carbono o sobre partículas de carbón activo.

Las principales razones que impiden la comercialización de la tecnología de desnitrificación catalítica son, además de la formación de ion amonio, las limitaciones en cuanto a la transferencia de materia, principal problema en todos los reactores trifásicos. Por tanto, la utilización de catalizadores activos y selectivos (e.g. Pd-Cu/MNCs) inmovilizados sobre soportes metálicos estructurados puede ser una solución óptima a este problema.

I.4 OBJETIVOS DE LA TESIS

Como se ha indicado, las reacciones líquido-gas catalíticas habitualmente se llevan a cabo en reactores tipo “slurry” y “trickle bed”. Para resolver los problemas asociados a los mismos se propone el desarrollo de nuevos reactores catalíticos estructurados basados en monolitos, mallas, filtros o espumas, sobre las que se realizará un crecimiento “in situ” (inmovilización) de una capa de material nanocarbonoso (nanotubos y nanofibras de carbono), que sirve de soporte del catalizador del reactor. Este nuevo tipo de reactores catalíticos estructurados puede tener aplicación en procesos de descontaminación tanto en fase gas como en fase líquida. En este proyecto se pretende estudiar la viabilidad de este tipo de reactores en la eliminación de nitratos en corrientes acuosas.

El **objetivo principal** de esta tesis es el desarrollo de nuevos reactores catalíticos basados en materiales nanocarbonosos crecidos sobre soportes metálicos estructurados. Para conseguir este objetivo global, se pretenden alcanzar los siguientes **objetivos parciales**:

1) Optimizar los métodos de desarrollo de área superficial sobre la superficie externa de los diferentes soportes metálicos estructurados que se van a utilizar (monolitos y espumas).

2) Optimizar los métodos de crecimiento de los MNCs sobre los soportes metálicos estructurados.

3) Estudiar la cinética de crecimiento de los MNCs sobre soportes estructurados y la influencia de las condiciones de crecimiento sobre el tipo y morfologías de los MNC formados.

4) Optimizar el método de incorporación del metal noble sobre la superficie carbonosa del MNC previamente formado.

5) Estudiar la viabilidad de este tipo de reactores en la eliminación de nitratos en corrientes acuosas, mediante la reducción selectiva con catalizadores basados en metales nobles (Pd, Pt).

De esta manera, la investigación comienza proponiendo nuevos materiales como soportes estructurados que por sus características de composición y estructura permitan el crecimiento in situ de MNC. Éstos se someten a reacción en el equipo termogravimétrico tal y como se expone en el Capítulo II.

Durante el transcurso del estudio, las variables influyentes en la reacción (temperaturas de diferentes etapas, caudales de gases, etc.) son modificadas, bajo criterios lógicos y meditados, con el fin de obtener los mejores resultados en el crecimiento del MNC.

A partir de los resultados obtenidos en el laboratorio, apoyados en las técnicas de caracterización utilizadas (SEM, TEM, etc.), se establecerán las mejores condiciones de operación para la formación de MNC sobre cada material ensayado.

Uno de los criterios importantes en la selección de las condiciones óptimas será que el anclaje del carbón al soporte sea lo más fuerte posible, debido a la finalidad del producto, como soporte estructurado.

CAPÍTULO II

Sistemas experimentales

Capítulo II. Sistemas experimentales

II.1 Sistema termogravimétrico

II.1.1 Sistema experimental

II.1.1.1 Cuerpo de la termobalanza

II.1.1.2 Horno, sistema de medida y control de temperatura

II.1.1.3 Sistema de adquisición y registro de datos

II.1.1.4 Alimentación, control y medida del flujo de gases de entrada

II.1.2 Modo de operación

II.1.3 Tratamiento de los datos

II.1.4 Reactivos gaseosos empleados

II.2 Técnicas de caracterización

II.2.1 Espectrofotometría de Absorción Atómica (AA)

II.2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

II.2.3 Difracción de Rayos X (XRD)

II.2.4 Técnicas de microscopía electrónica

II.2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

II.2.4.2 Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

II.2.5 Espectroscopía Raman

II.2.6 Oxidación a temperatura programada (TPO)

II.2.7 Determinación de superficies específicas por adsorción de N₂ (BET)

II.2.8 Baño de ultrasonidos

En este capítulo se describen los distintos equipos y procedimientos experimentales que han sido utilizados para el desarrollo de este trabajo de investigación.

En primer lugar, se detallan las características del sistema experimental principal en el que se han llevado a cabo todas las medidas cinéticas de descomposición de metano y etano. Dichos experimentos han sido realizados en un sistema termogravimétrico (termobalanza) con adquisición automática de datos experimentales de peso frente a tiempo.

A continuación, se describen las distintas técnicas de caracterización físico-químicas utilizadas, así como los equipos experimentales en los que se han realizado. Estas técnicas se aplican al material antes y después de reacción, y tras las etapas de oxidación y reducción, y ayudan a determinar la relación entre las propiedades y el comportamiento de la muestra durante la reacción en termobalanza.

II.1 SISTEMA TERMOGRAVIMÉTRICO

II.1.1 Sistema experimental

El análisis termogravimétrico se basa en la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura y el tiempo, sometiéndola a un programa de temperaturas en una atmósfera controlada. Esta técnica se puede utilizar en numerosas aplicaciones, como por ejemplo, estudios cinéticos, estudios de gasificación de muestras carbonosas, o determinación del contenido en humedad.

El sistema termogravimétrico es el sistema experimental utilizado en todos los ensayos de descomposición catalítica de metano y etano, trabajando en condiciones diferenciales de concentración de reactantes. En la Figura II-1 se muestra el equipo utilizado para estos experimentos. Este sistema permite el

seguimiento de la formación de producto carbonoso sobre los distintos soportes metálicos utilizados, en función de las condiciones de operación (temperaturas de oxidación, reducción y reacción, y composición de la alimentación durante la etapa de reacción).

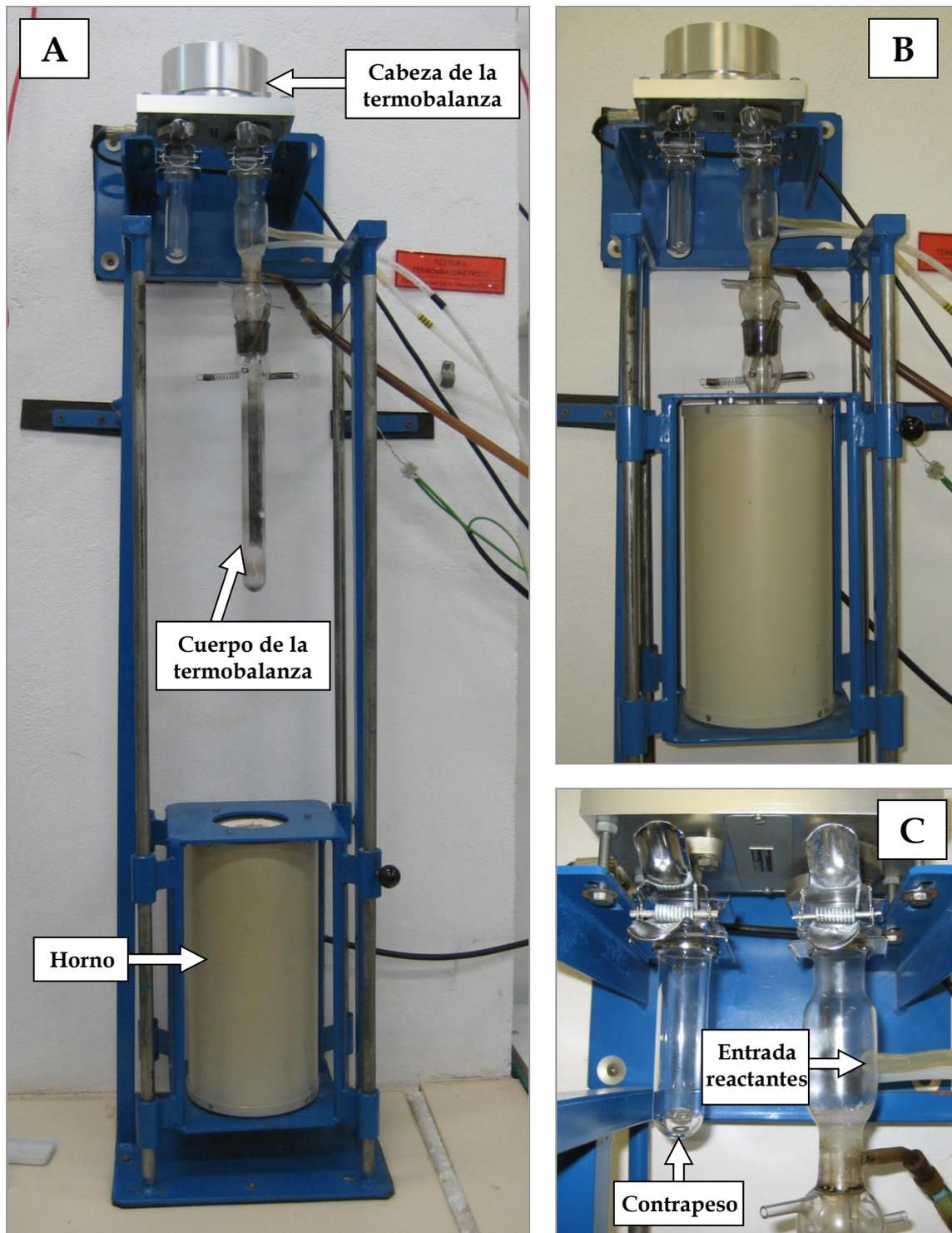


Figura II-1: Imágenes del equipo termogravimétrico utilizado (A), con el horno en posición de ensayo (B), y detalle de la entrada de reactantes y del contrapeso de la cabeza (C).

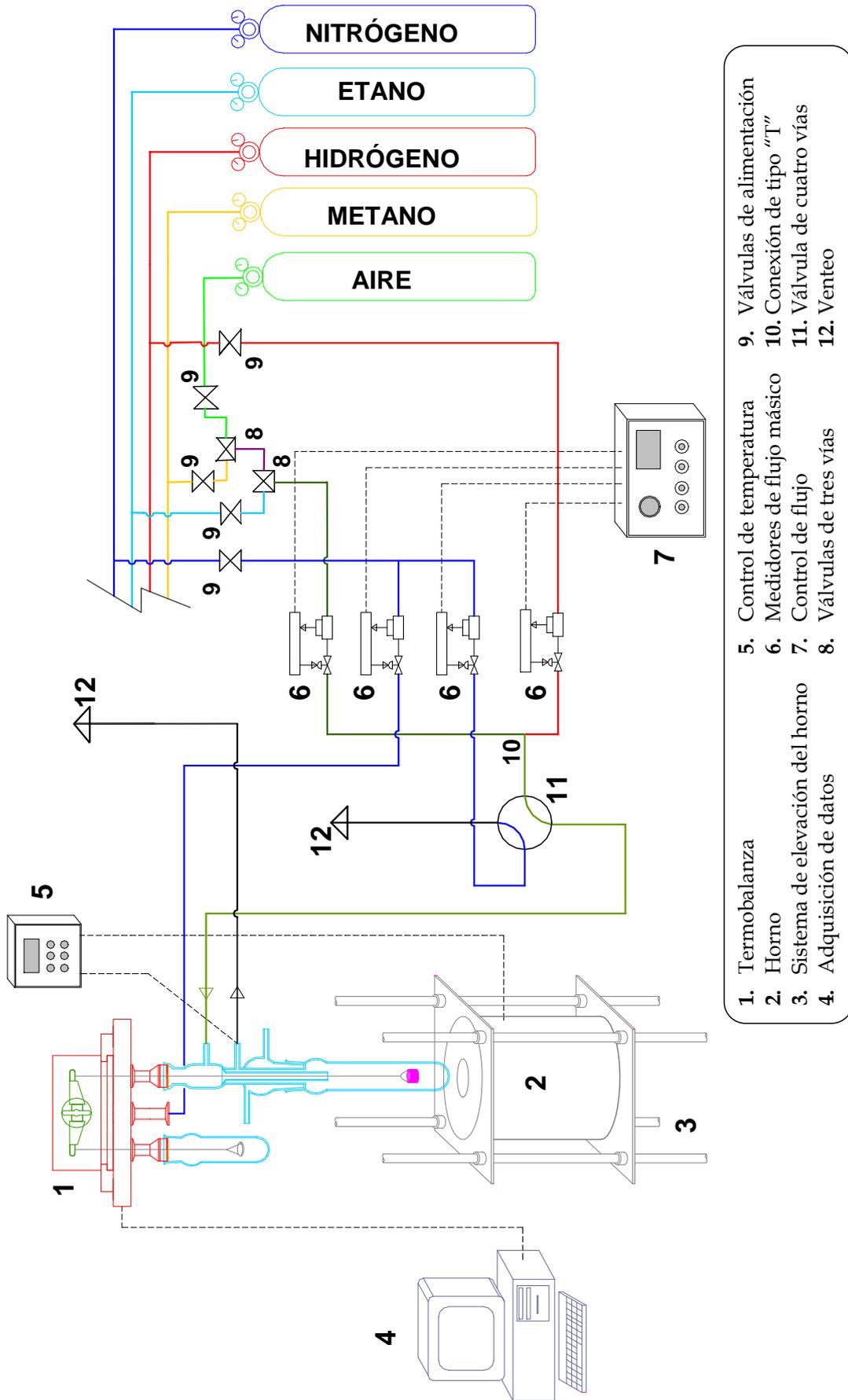


Figura II-2: Esquema general del equipo termogravimétrico.

Este sistema, cuyo esquema corresponde al de la Figura II-2, consta de las siguientes partes fundamentales:

- i. Cuerpo de la termobalanza.
- ii. Horno, sistema de medida y control de temperatura.
- iii. Sistema de adquisición y registro de datos.
- iv. Alimentación y sistema de medida y control de flujo de gases de entrada.

Estas partes son explicadas con mayor detalle en los siguientes párrafos.

II.1.1.1 Cuerpo de la termobalanza



Figura II-3: Cabeza de la balanza.

La termobalanza es un equipo comercial C.I. Electronics Ltd. (U.K.), modelo MK2-M5 vacuum head. La cabeza de la balanza (Figura II-3), en cuyo interior se aloja el elemento de medida (Figura II-4), está construida en aluminio anodizado y posee forma cilíndrica, y también puede operar en condiciones de alto vacío en atmósferas controladas. El interior de la cabeza (Figura II-4) se encuentra recubierto de PTFE (politetrafluoroetileno), que protege a la cabeza en caso de contacto con sustancias corrosivas.

La parte inferior de la cabeza posee tres orificios, dos de ellos permiten el acceso a los brazos de la balanza, donde cuelgan el platillo de contrapeso y el de la muestra. Por el tercero se alimenta el N_2 utilizado en la inertización de los elementos de medida de la balanza.

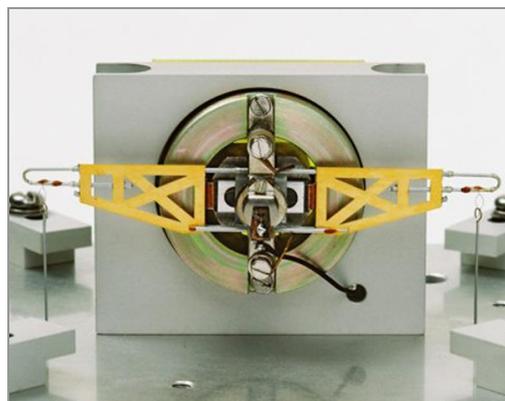


Figura II-4: Interior de la cabeza de la balanza.

El elemento de medida (brazo de la balanza), es un sistema de autocompensación, guiado con una célula fotoeléctrica que mide la desviación del brazo de la balanza respecto del punto de equilibrio, basándose en la diferencia de intensidad luminosa recibida por el detector. En el momento en el que se conecta el ordenador, que actúa como sistema de lectura y registro de datos, un fiel construido en ágata que se sitúa en el punto central del brazo, lo equilibra. Se dispone de un SAI (Sistema de Alimentación Ininterrumpida), al que se conecta el ordenador. De ese modo, en caso de fallo de la corriente eléctrica, la toma de datos no se ve interrumpida, y la balanza se encuentra equilibrada.

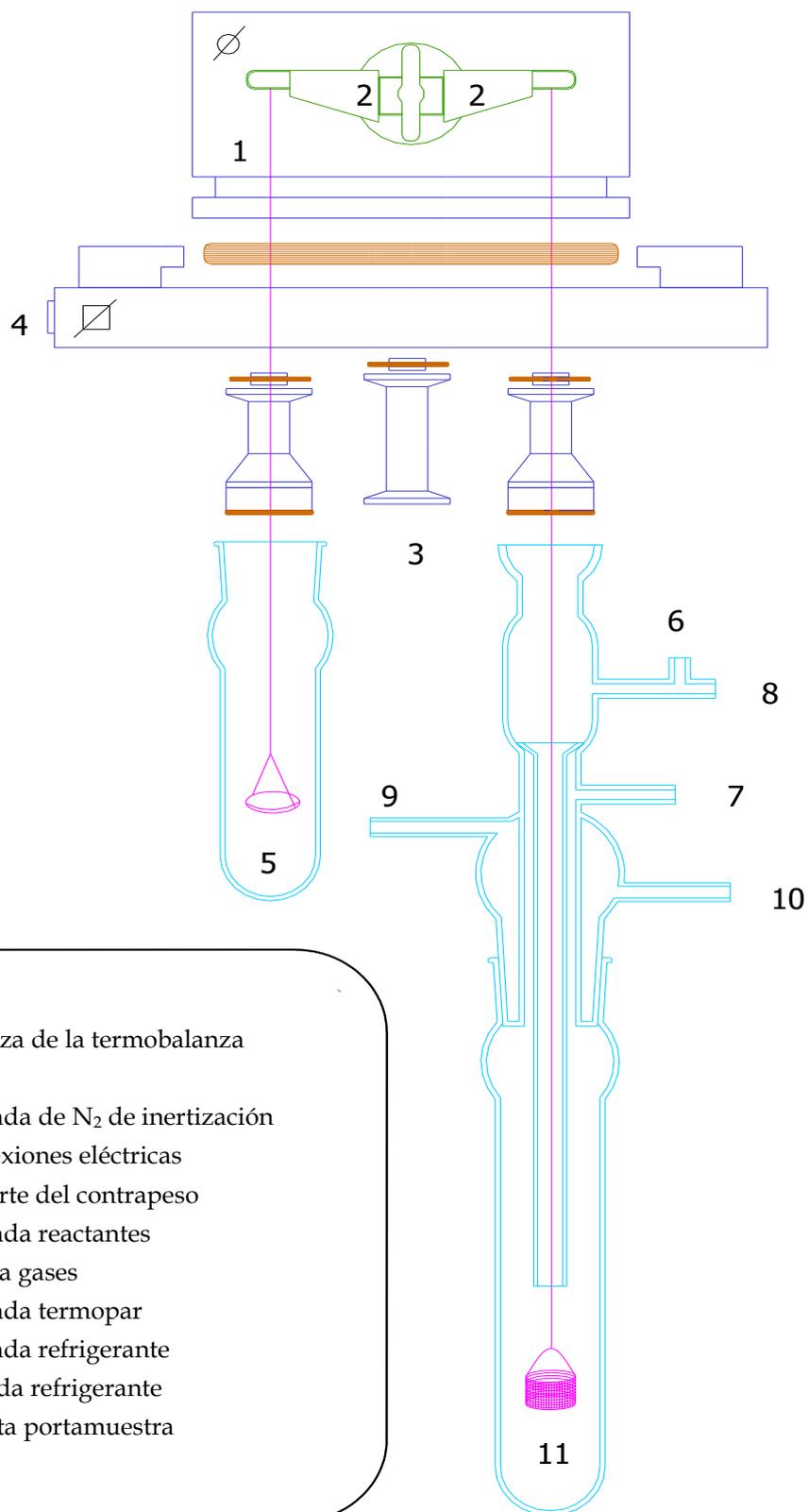
El equipo está diseñado para un peso máximo de muestra de 5 g y puede soportar una diferencia de peso máximo entre ambos brazos de 500 mg. Su sensibilidad es de 0,1 μg .

El contrapeso y la muestra están alojados en dos recipientes, que se acoplan a los orificios de la parte inferior de la cabeza de la balanza (Figura II-5). El recipiente que aloja el contrapeso está construido en vidrio, puesto que no debe soportar altas temperaturas. El contrapeso se sitúa en un soporte de cobre que cuelga del brazo izquierdo de la balanza por medio de una varilla de aluminio (parte nº 5 de la Figura II-5). La masa de contrapeso que se utiliza depende de la muestra que se colocará en el otro brazo, ya que, si se introduce una muestra de mayor peso, es necesario contrarrestarlo lo suficiente para que la medida no se vaya de escala.

El recipiente que contiene la muestra se construye en cuarzo, y está diseñado para soportar temperaturas de 1200 °C. Entre dicho recipiente y el orificio derecho de la cabeza de la balanza se sitúa otro elemento de vidrio que permite la entrada de reactivos y salida de productos del reactor que contiene la muestra. La entrada de reactivos (parte nº 6 de la Figura II-5) tiene lugar por la parte interior del tubo en forma de embudo, situado en el interior del reactor.

La salida de productos (parte nº 7 en la Figura II-5) se produce por el espacio anular que queda entre el tubo con forma de embudo y la pared externa del

recipiente. Además, existe un dispositivo de refrigeración por el que se puede hacer circular un líquido refrigerante si fuese necesario.



1. Cabeza de la termobalanza
2. Fiel
3. Entrada de N₂ de inertización
4. Conexiones eléctricas
5. Soporte del contrapeso
6. Entrada reactantes
7. Salida gases
8. Entrada termopar
9. Entrada refrigerante
10. Salida refrigerante
11. Cesta portamuestra

Figura II-5: Cuerpo de la termobalanza.

Del brazo derecho de la balanza, y a través del tubo interior en forma de embudo, cuelgan varias varillas de cuarzo que sostienen el soporte donde se coloca la muestra (parte nº 11 en la Figura II-5). Dichas varillas tienen un diámetro de 0,3 mm y longitud variable. En el extremo inferior de la última varilla se suspende el cabestrillo sobre el que se coloca la muestra. En esta investigación, se trabajó inicialmente con un cabestrillo de hilo de acero, y se comprobó que reaccionaba en los ensayos previos de descomposición de etano. Para evitar la interferencia en los resultados obtenidos, se consideró que el uso de hilo de Pt (inerte) era mucho más adecuado.

La naturaleza de los materiales con los que se trabaja, que son duros y maleables, permite colgar la muestra directamente en el cabestrillo, sin necesidad de cestilla adicional.

Las uniones entre todos los elementos de vidrio o cuarzo son de tipo esmerilado, y la estanqueidad queda garantizada gracias a una película de grasa de alto vacío dispuesta entre los elementos a sellar. Además, la parte de vidrio por donde entran los reactivos y sale el producto se encuentra unida al recipiente de cuarzo que contiene la muestra mediante dos muelles enganchados a unos pequeños salientes, lo que garantiza que la unión entre ambos elementos no se pierda a lo largo del ensayo. En caso contrario, el reactor podría deslizarse y soltarse.

II.1.1.2 Horno, sistema de medida y control de temperatura

El sistema de calentamiento usado es un horno cilíndrico Severn Furnace Limited modelo TF 38.3.1Z.F de 300×153 mm, provisto de un orificio interno de 38 mm, en cuyo interior se aloja el recipiente de cuarzo que contiene la muestra. El horno está diseñado para trabajar a una temperatura máxima de 1200 °C. Está montado entre dos plataformas de acero que deslizan sobre cuatro guías, lo que permite situar la zona central del horno al nivel de la muestra (Figura II-6).

La termobalanza y horno están anclados a la pared y al suelo del laboratorio (Figura II-6). Se dispone de un sistema de amortiguación de vibraciones, aspecto muy importante para que, durante el proceso de adquisición de datos, el equipo oscile lo menos posible, fenómeno que podría repercutir en la fiabilidad de los datos registrados.

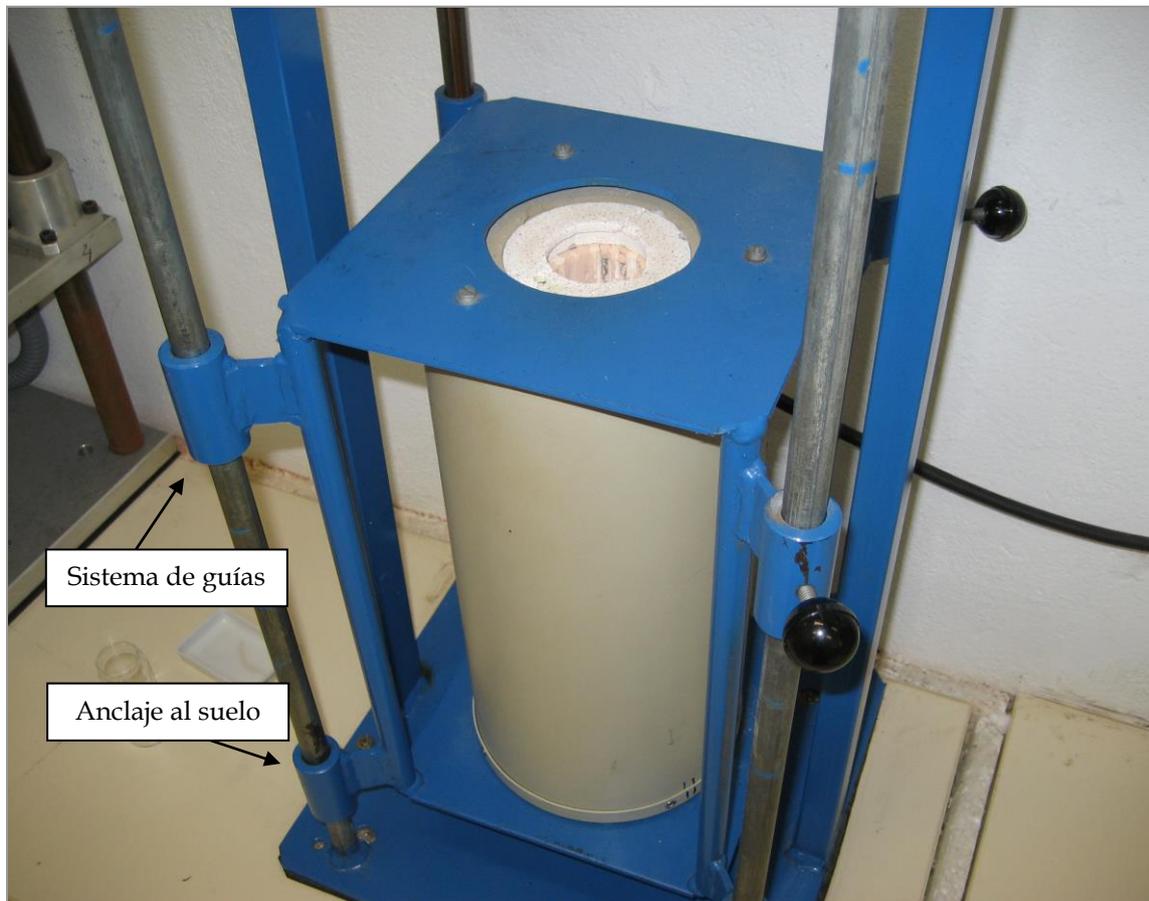


Figura II-6: Detalle del horno y sistema de guías para su elevación.

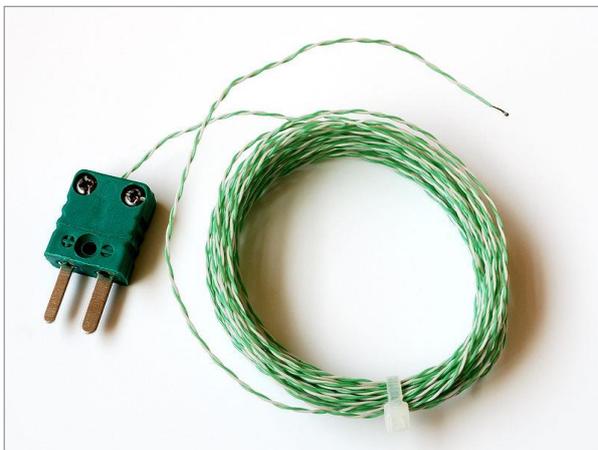


Figura II-7: Ejemplo de termopar tipo K.

La medida de la temperatura se realiza mediante un termopar de tipo K (Figura II-7), situado en el interior del recipiente de cuarzo que aloja la muestra, y próximo a ésta. En los estudios preliminares, el termopar se colocaba enrollándolo en torno al tubo interior que tiene forma de

embudo. Se comprobó que bajo atmósfera de etano, y a temperaturas de reacción elevadas (~ 800 °C) el termopar reaccionaba. Por ello se colocó en una vaina de cuarzo protectora, y el termopar se dispuso a lo largo del tubo en forma de embudo.

El elemento de control de temperatura es un controlador programador EURO THERM (U.K.) tipo 2404CP (Figuras II-8 y II-9), que permite establecer hasta dieciséis segmentos o escalones de calentamiento/enfriamiento.

En cada uno de estos segmentos es necesario establecer como consignas la velocidad de calentamiento (en °C/min), el nivel de temperatura del segmento (en °C) y el tiempo de permanencia en el nivel de temperatura (en minutos). De esta manera, el controlador regula la potencia de entrada con el objetivo de alcanzar los puntos de consigna preestablecidos a la velocidad fijada.

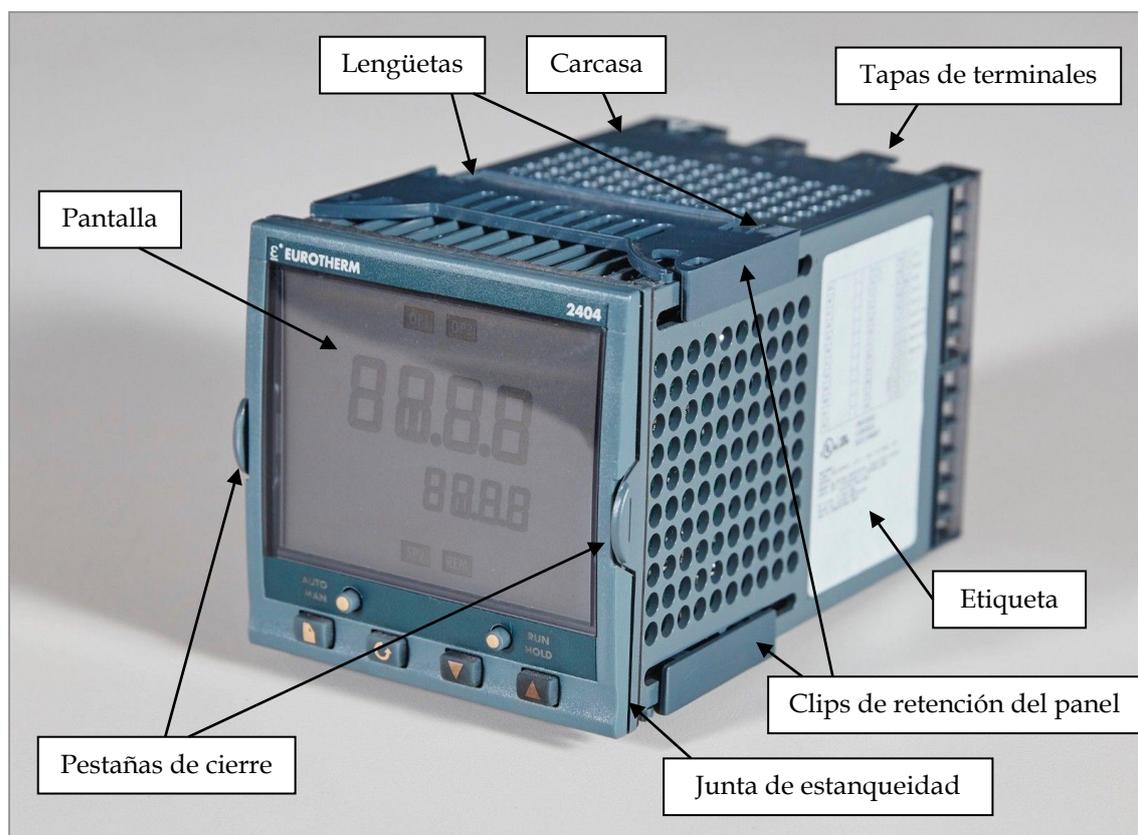


Figura II-8: Controlador programador EURO THERM 2404CP.

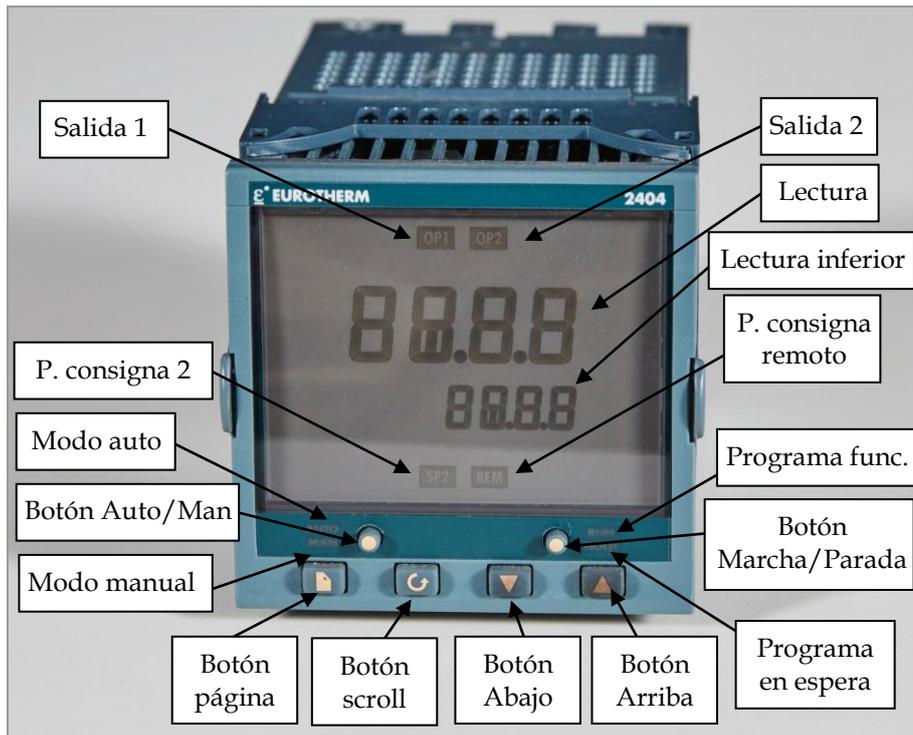


Figura II-9: Panel frontal del controlador programador EURO THERM 2404CP.

II.1.1.3 Sistema de adquisición y registro de datos

La medida y registro de peso (y de la temperatura) se realiza mediante un ordenador personal con procesador Intel Pentium II 200 Mhz, provisto de una tarjeta de adquisición de datos Multicard III (C.I. ELECTRONICS), que permite la lectura simultánea de datos de tiempo, peso y temperatura, a una velocidad entre 1 y 100 datos por minuto.



Figura II-10: Pantalla de trabajo.

La tarjeta permite la entrada de lectura de temperaturas a través de termopares tipo K, J, N ó R. El elemento de medida de la balanza está conectado a la tarjeta mediante un convertidor analógico/digital (puerto I/O). El conjunto de datos se almacena en el ordenador mediante el software

CI Labweigh en un fichero ASCII (Figura II-10).

En la Figura II-11 se muestra el equipo donde se realiza la adquisición de datos. En la bandeja superior se ubica el controlador de temperatura, que conecta tanto con el horno como con el ordenador.

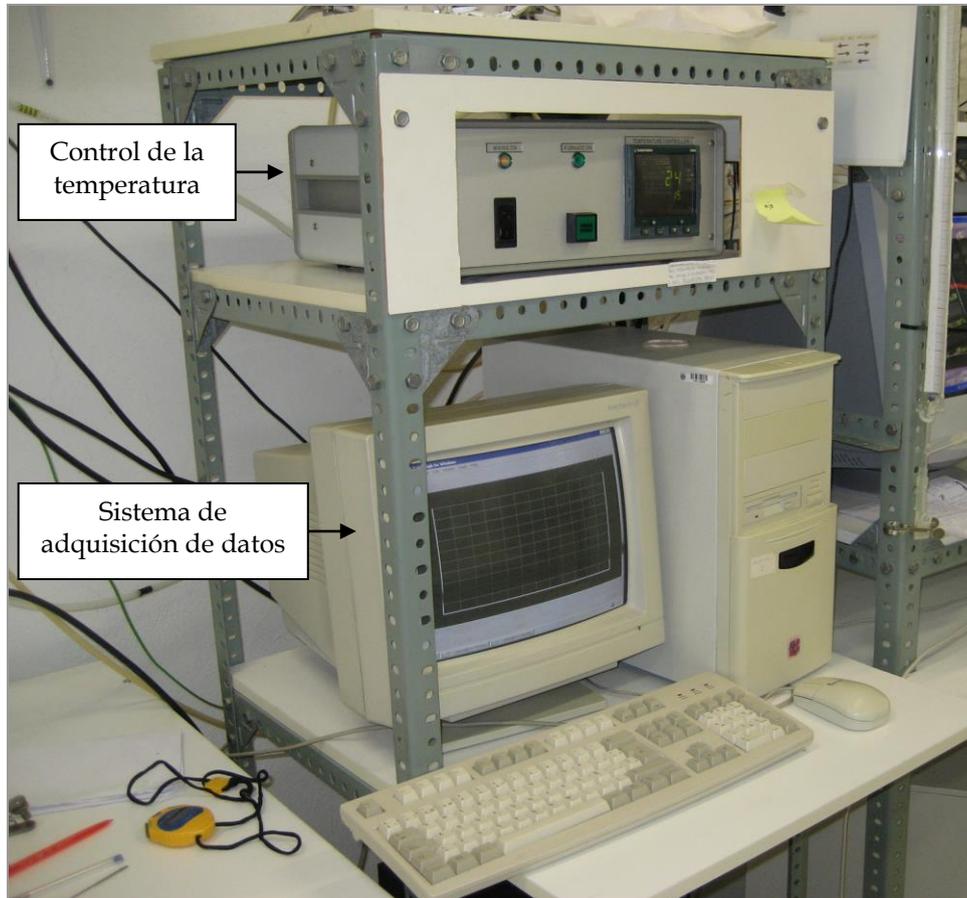


Figura II-11: Imágenes del sistema de adquisición de datos y control de temperatura.

II.1.1.4 Alimentación, control y medida del flujo de gases de entrada

El control y medida de flujos se realiza con medidores controladores de flujo másico de la marca BROOKS INSTRUMENTS B.V. (Rosemount, Holanda), modelo 5850TR (Figura II-12 A). Se dispone de un elemento de lectura y control (Brooks 5878 Mass Flow Controller), que permite trabajar simultáneamente con cuatro medidores.

En la Tabla II-1 se muestran los intervalos de caudales que permiten cada uno de los distintos medidores en función del gas controlado.

Tabla II-1: Intervalos de caudales y gas a controlar por los distintos medidores de flujo másico.

Gas controlado	Intervalo de caudal
MFM1: CH ₄ /C ₂ H ₆ /aire	0-0,1 N L/min
MFM2: H ₂	0-0,5 N L /min
MFM3: N ₂ cabeza	0-2,5 N L /min
MFM4: N ₂ reacción	0-0,5 N L /min

En los ensayos preliminares se comprueba que el rango de operación para el medidor MFM1 es algo limitado. Por este motivo se sustituye por un controlador medidor de flujo másico de la marca ALICAT SCIENTIFIC, modelo MC-250SCCM-D (Figura II-12 B), que viene precalibrado para diversos gases.

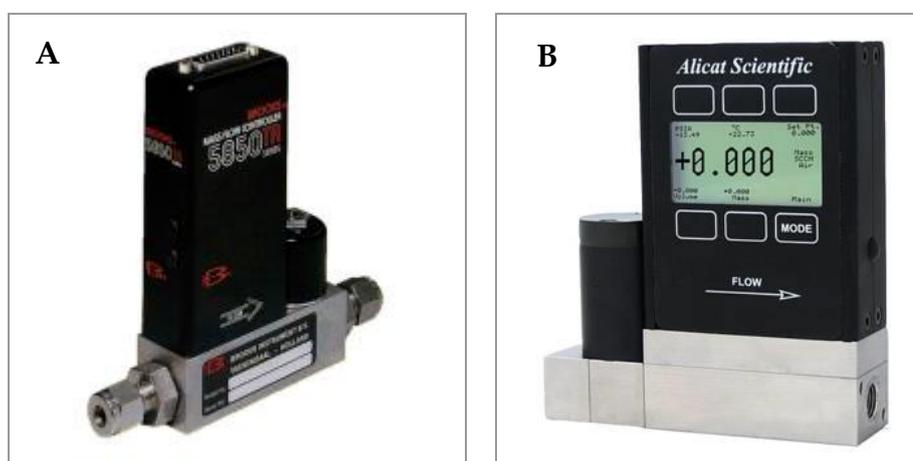


Figura II-12: Controlador 5850TR de Brooks Instruments (A), y controlador Alicat Scientific (B).

Antes de este controlador Alicat hay dos válvulas de tres vías, que permiten seleccionar el gas que se quiere circular hacia la termobalanza. Las diferentes combinaciones de estas válvulas permiten elegir el hidrocarburo (CH₄ o C₂H₆) para reacción, o aire para la etapa de oxidación. Cuando se cambia el gas que circula por el medidor es necesario seleccionarlo específicamente en el controlador Alicat.

Tras su paso por los controladores, las corrientes de aire/CH₄/C₂H₆ y H₂ provenientes de los medidores MFM1 (o medidor Alicat Scientific) y MFM2 respectivamente, se mezclan mediante una unión tipo "T". Esta mezcla se produce

antes de su paso por una válvula de cuatro vías, situada en el panel de control (Figura II-2).

Dicha válvula permite seleccionar la corriente de entrada a la termobalanza: N_2 desde el MFM4 para la inertización o mezcla reactante: aire para la oxidación, H_2 para la reducción, H_2/CH_4 (o C_2H_6) para la reacción. Los gases que no circulan hacia la termobalanza van a venteo. El medidor MFM3 se utiliza para introducir de manera continua durante todo el experimento (y posterior enfriamiento) un caudal determinado de N_2 en la cabeza de la termobalanza, lo que la mantiene exenta de reactivos. Dicha corriente se incorpora posteriormente a la cámara de reacción, lo que permite modificar la concentración de gases utilizados en los diferentes ensayos cinéticos llevados a cabo.

II.1.2 Modo de operación

Todos los ensayos siguen una metodología común. En primer lugar, se pesa la muestra que se va a introducir en la termobalanza. En la presente investigación, este peso varía en función del tipo de material analizado. Cuando se trabaja con un mismo material, se buscan unas dimensiones similares, y por lo tanto, un peso parecido. Además, se conecta el sistema de adquisición de datos (momento en el que el fiel de la balanza equilibra el brazo de la misma), y el controlador de los medidores de flujo másico. Se sueltan los muelles de seguridad del tubo de cuarzo, y se retira éste. Se coloca la muestra en el cabestrillo colgando de la última varilla, y se vuelve a colocar el tubo de cuarzo en su sitio, fijando nuevamente los muelles de seguridad. Por último, se eleva el horno manualmente hasta el límite superior del tubo de cuarzo.

A continuación, se realiza la calibración del sistema. Para ello, se gira la válvula de cuatro vías en la posición de nitrógeno, lo que implica que por el sistema pasará nitrógeno procedente de MFM4. Se establece el caudal de nitrógeno de inertización que va a utilizarse en el experimento. Este caudal es la suma de los caudales de hidrógeno y metano (o etano) utilizados en la reacción de

descomposición. Adicionalmente, se establece el caudal de nitrógeno de cabeza, procedente de MFM3, y que entra directamente en la cabeza de la termobalanza, utilizado en reacción. El calibrado se está realizando con el caudal total que se empleará en reacción. Se coloca en el soporte del contrapeso la pesa, normalmente de 100 mg, y se espera a que la señal de la balanza sea estable. Tras comprobar que la lectura es estable, se asigna el “cero” de peso. De la misma manera se fija el peso de tarado, una vez que se retira la pesa y se estabiliza nuevamente el valor.

Los experimentos que se llevan a cabo en la presente investigación constan de tres etapas diferenciadas: **oxidación, reducción y reacción**.

En la Figura II-13 se señalan las etapas de un experimento completo de descomposición catalítica de etano, siendo el material ensayado malla de acero inoxidable AISI 316L. En este caso, la oxidación se ha realizado a 800 °C, la reducción a 700 °C y la reacción a 800 °C, con un caudal de 600 N mL/min.

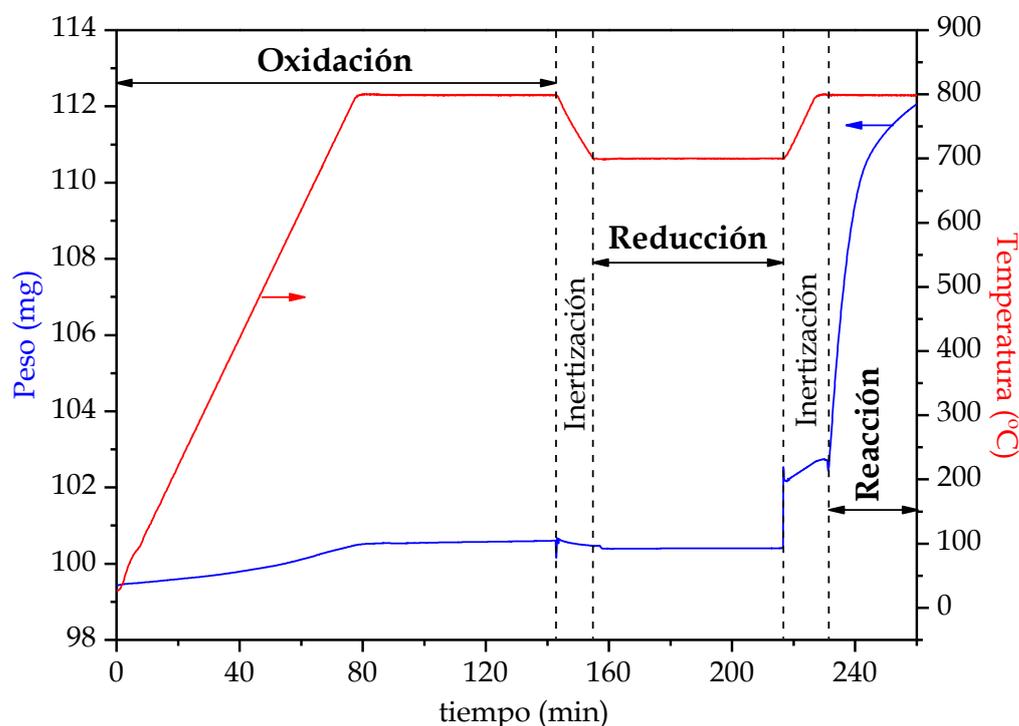


Figura II-13: Experimento completo de descomposición catalítica de etano. Material: malla de acero inoxidable AISI 316L. Caudal de reacción: 600 N mL/min. Alimentación: 1,67% H₂; 16,67% C₂H₆; 81,66% N₂.

Para comenzar un ensayo, es necesario fijar los caudales de la primera etapa (en este caso, oxidación), conmutar la llave de cuatro vías a posición reacción, para

que por la muestra pase el caudal de oxidación, y conectar el controlador de temperatura. Para cada etapa es necesario establecer los parámetros de velocidad de calentamiento, temperatura de consigna y tiempo.

En la Tabla II-2, mostrada a continuación, se exponen las condiciones experimentales de los experimentos cinéticos realizados, así como los materiales a los que se les aplican dichas condiciones.

Tabla II-2: Condiciones experimentales de los materiales ensayados.

Etapa		Caudal (N mL/min)	Tiempo (min)	% aire	% N ₂	% H ₂	% C _x H _y	Materiales
Oxidación	Estándar	200	60	50,0	50,0			Todos
	Súbita	200	60	50,0	50,0			Malla de filtración AISI 316L
Reducción		200	60		50,0	50,0		Todos
Reacción		210	30		47,6	4,8	47,6	Malla de filtración y malla de acero AISI 316L
		450	30		47,6	4,8	47,6	Malla de acero AISI 316L
					82,4	1,6	16,0	
600	30		82,4	1,6	16,0	Todos		

Estas condiciones experimentales se explican con mayor detalle en los siguientes párrafos:

La **oxidación** se realiza en todos los casos con un caudal de 100 N mL/min de N₂ de cabeza, y 100 N mL/min de aire de laboratorio. La temperatura de oxidación se alcanza en atmósfera oxidante siguiendo una rampa de 10 °C/min, y se mantiene durante una hora aproximadamente, con esos mismos caudales.

En los ensayos preliminares, la oxidación se realizaba como un ensayo adicional e independiente. En primer lugar, el material era oxidado en el reactor. Una vez finalizado el proceso, éste se enfriaba en atmósfera inerte hasta temperatura ambiente. A continuación, se procedía a la reducción y reacción, una etapa después de la otra.

No obstante, y tras verificar que los resultados alcanzados eran similares y que no afectaba al tipo de producto obtenido, se optó por realizar todas las etapas consecutivamente. Es decir, sin enfriamiento hasta temperatura ambiente entre oxidación y reducción, lo cual agilizaba en gran medida el proceso.

La etapa de oxidación es modificada para alguno de los materiales (mallas de filtración), y se experimentan dos tipos diferentes de oxidación:

- ✓ *Oxidación estándar*: la temperatura de oxidación se alcanza en atmósfera oxidante, tal y como se ha explicado en los párrafos precedentes.
- ✓ *Oxidación súbita (o alternativa)*: la temperatura de oxidación se alcanza en atmósfera inerte. Una vez alcanzada, se conmuta a flujo oxidante de manera súbita.

Tras la oxidación, se alcanza la temperatura de reducción en atmósfera inerte (si ambas temperaturas coinciden, el sistema se inertiza durante unos 5 minutos), con 100 N mL/min de N₂ de cabeza y con 100 N mL/min de N₂ de reacción, y a una velocidad de 10 °C/min. Para ello, es necesario conmutar de nuevo la válvula de 4 vías a la posición nitrógeno. Simultáneamente, se preparan los flujos de reducción. Alcanzada la temperatura de reducción, se vuelve a girar esta llave.

La **reducción** se lleva a cabo con un caudal de 200 N mL/min (50% de H₂ y 50% de N₂ de cabeza), normalmente durante una hora, o hasta que la variación de peso sea prácticamente nula. Finalizada la reducción, se gira la llave a nitrógeno.

Finalmente, se alcanza la temperatura de **reacción** en atmósfera inerte, a una velocidad de 10 °C/min, siendo el caudal el equivalente al de reacción. Se han utilizado los siguientes caudales:

- ✓ Un caudal total de 210 N mL/min (100 N mL/min de C₂H₆, 10 de H₂, 100 de N₂ de cabeza). La presión parcial de etano es de aproximadamente un 50%, y un 5% para el hidrógeno. Este caudal será el empleado con las mallas de filtración de AISI 316L y en el estudio de optimización del caudal para la malla de acero de la misma aleación.

✓ Un caudal total de 600 N mL/min (100 C₂H₆/10 H₂/490 N₂). La presión parcial de etano es de un 16% (1,6% para el H₂). Éste será el caudal habitual para los materiales restantes, con algún cambio en el contenido de etano.

✓ Un caudal total de 450 N mL/min, y con diferentes presiones parciales de etano (aprox. 50% y 16%), que coinciden con las presiones parciales de los caudales precedentes. Este ensayo se comparó con los anteriores para comprobar el efecto del caudal. Además, comparando entre sí los dos ensayos de 450 N mL/min, pero diferente porcentaje de hidrocarburo, es posible ver el efecto de la presión parcial de C₂H₆. Este procedimiento se realizó exclusivamente para la malla de acero AISI 316L, con objeto de profundizar el estudio del caudal óptimo.

La duración habitual de la etapa de reacción es normalmente de 30 minutos, aunque es posible prolongarla con el fin de obtener mayor cantidad de producto. También puede alargarse esta etapa con materiales muy reactivos, para posteriormente comprobar la adherencia del producto obtenido en cantidades elevadas.

Durante todo el ensayo el sistema de adquisición de datos ha estado registrando el peso de la muestra y la temperatura de la misma a lo largo del tiempo.

Finalizada la reacción, se detiene el proceso de adquisición de datos, se apaga el horno, y se gira la válvula de cuatro vías a nitrógeno, cortando el flujo de hidrocarburo e hidrógeno. De esta forma se deja la muestra en atmósfera inerte hasta que desciende la temperatura. Cuando la temperatura sea lo suficientemente baja se puede bajar el horno, y cuando la temperatura sea prácticamente ambiente, se pueden cortar todos los flujos y extraer la muestra.

En la Tabla II-3 se muestran los rangos experimentales utilizados en los ensayos cinéticos de todos los materiales considerados. Los caudales de oxidación y reducción son los mismos que los mostrados anteriormente en la Tabla II-2.

Tabla II-3: Rangos de las condiciones experimentales de los ensayos cinéticos.

Peso de la muestra	Variable, desde unos pocos mg hasta 2-3 g
Tipo de muestra	Malla de tamizado , espuma y malla de filtración (AISI 316L); espuma de Inconel, Fecralloy
T ^a de oxidación	500-900 °C
T ^a de reducción	500-900 °C
T ^a de reacción	500-900 °C
Caudal volumétrico de reacción	210-600 N mL/min
Composición de la mezcla de reacción	C _x H _y /N ₂ /H ₂ = Desde 4,17/0/95,83 hasta 41,67/33,33/25,00

En la Tabla II-4 se recoge el listado de los distintos materiales con los que se ha trabajado a lo largo de la presente tesis doctoral. Se utilizarán unas denominaciones específicas y acrónimos para facilitar la comprensión.

Tabla II-4: Materiales utilizados en los ensayos cinéticos.

Material	Descripción de los monolitos	Denominación
Malla de tamizado, acero AISI 316L, luz 111 µm	Tiras de 2 cm de ancho, y longitud variable, enrolladas sobre sí mismas para lograr diferente relación área/volumen, elaboradas con malla de tamizado de acero AISI 316L.	Malla de tamizado AISI 316L
Monolitos de discos apilados de AISI 316L, luz 111 µm	Discos de malla AISI 316L apilados unos sobre otros y envueltos en chapa 316L.	SMC 316L ("Stacked Mesh Cylinders")
Monolitos de discos apilados de AISI 304, luz 250 µm	Discos de malla AISI 304 apilados unos sobre otros y envueltos en chapa 304.	SMC 304-250
Monolitos de discos apilados de AISI 304, luz 530 µm	Discos de malla AISI 304 apilados unos sobre otros y envueltos en chapa 304.	SMC 304-530
Monolitos de malla corrugada AISI 316L, luz 111 µm	Láminas alternadas de malla AISI 316L lisa y corrugada, enrolladas sobre sí mismas.	CMM ("Corrugated Mesh Monoliths")
Monolitos de placa corrugada de 50 µm de AISI 304	Láminas alternas de chapa AISI 304 lisa y corrugada, enrolladas sobre sí mismas.	CFM 304 ("Corrugated Foil Monoliths")
Monolitos de placa corrugada de 50 µm de AISI 316	Láminas alternas de chapa AISI 316 lisa y corrugada, enrolladas sobre sí mismas.	CFM 316 ("Corrugated Foil Monoliths")
Espuma de acero AISI 316L	Estructura cúbicas de espuma de acero AISI 316L.	Espuma de acero

Tabla II-4 (cont.): Materiales utilizados en los ensayos cinéticos.

Material	Descripción de los monolitos	Denominación
Malla de filtración AISI 316L	Tiras de 4,2×1,2 cm, enrolladas sobre sí mismas, elaboradas con malla de filtración sinterizada de AISI 316L.	Malla de filtración AISI 316L
Espuma de Inconel	Cilindros, de 1,3 cm de diámetro y 1,5 cm de altura, elaborados de espuma de Inconel.	Espuma de Inconel
Malla de filtración no sinterizada de Fecralloy	Círculos elaborados de malla de filtración no sinterizada, aleación Fecralloy.	Fecralloy

II.1.3 Tratamiento de los datos

El software de la termobalanza recoge el peso de la muestra a lo largo de todo el experimento, así como la temperatura. Se atribuye toda la ganancia de peso en la etapa de reacción a la formación de carbón soportado sobre el material. Estos datos son manipulados en la hoja Excel.

A partir de los datos de peso registrados y del peso inicial de la muestra se determina la concentración de carbón depositado sobre el catalizador (C_C), con unidades de gramos de carbón/gramos de monolito. La derivada experimental de las curvas de concentración permite calcular la velocidad de reacción (r_C), expresada en gramos de carbón/gramos de monolito · minuto. Esta derivada se determina con ayuda del software Origin Pro 7.0. Estas curvas se mostrarán para los diferentes experimentos.

II.1.4 Reactivos gaseosos empleados

Los gases utilizados en la instalación se suministran en bombonas de acero de seguridad.

En la Tabla II-5 se muestran las purezas de los distintos gases empleados en los experimentos.

Tabla II-5: Reactivos gaseosos utilizados.

Gas	Fabricante y pureza	Usos
H ₂	Air Liquide S.A.- N50 (99,999%) Argón S.A.- Grado 5.0 (99,999%)	Reducción Reacción TPR
N ₂	Air Liquide S.A.- N50 (99,999%) Carburos Metálicos S.A.- C50 (99,999%) Argón S.A.- Grado 5.0 (99,999%)	Oxidación, reducción, reacción Inertización TPO/TPR
Aire	Carburos Metálicos S.A.- C45 (99,995%)	Oxidación TPO
C ₂ H ₆	Argón S.A.- Grado 2.6 (99,6%)	Reacción
CH ₄	Argón S.A.-Grado 2.6 (99,6%)	Reacción

II.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

El conocimiento de la composición global, superficial, estructural y morfológica del material es esencial para su posterior aplicación, debido a que finalmente su actividad será función de muchas de estas propiedades. Dado que la mayoría de las propiedades del sustrato varían según el tratamiento al que es sometido, la caracterización se convierte en una parte imprescindible para definir el tipo de material (composición química, estructural y morfológica) y para conocer el estado en el que se encuentra el producto en uso.

Por ello, si se desea conocer el mecanismo de una reacción, por qué un sustrato pierde actividad o la forma de mejorar sus propiedades, resulta imprescindible la correcta caracterización del material, para lo cual se utilizan diferentes técnicas de caracterización.

Adicionalmente, las técnicas empleadas permiten analizar la naturaleza del producto carbonoso obtenido en reacción, lo que permite un mayor conocimiento de la actividad, estabilidad y selectividad del sustrato.

En la Tabla II-6 adjunta se muestra un listado de los acrónimos correspondientes a las técnicas de caracterización utilizadas en los materiales

ensayados. En los siguientes párrafos se explicará en detalle una a una estas técnicas.

Tabla II-6: Técnicas de caracterización utilizadas.

Acrónimo	Nombre completo	Información proporcionada
AA	Espectrofotometría de Absorción Atómica	Composición
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Composición superficial
XRD	X-Ray Diffraction	Especies cristalinas
SEM	Scanning Electron Microscopy	Morfología
TEM	Transmission Electron Microscopy	Morfología
RAMAN	Espectroscopía RAMAN	Morfología
TPO	Thermal Programmed Oxidation	Grado de oxidabilidad
BET	Brunauer-Emmett-Teller	Área superficial
ULTRASONIDOS	Baño de ultrasonidos	Adherencia

II.2.1 Espectrofotometría de Absorción Atómica (AA)

La interacción de los átomos con varias formas de energía origina tres fenómenos espectroscópicos relacionados, que son la absorción, la emisión y la fluorescencia atómicas.

La **espectroscopía de absorción atómica** permite comprobar el porcentaje en el que se encuentran cada uno de los elementos metálicos que constituyen el material, y para ello se basa en la absorción de radiación por los átomos libres. Los resultados obtenidos se pueden comparar con los porcentajes teóricos proporcionados por el fabricante. La espectroscopía de emisión está basada en la medida de la radiación emitida por los átomos excitados (que han pasado de un estado a otro de mayor energía debido a la absorción), al igual que la fluorescencia atómica, aunque en esta última técnica la detección de la energía se efectúa con un ángulo de 90°. La luz alcanza el detector una vez que atraviesa la muestra previamente atomizada. La señal de salida proporcionada por el equipo se debe a

la diferencia de intensidad del haz luminoso antes y después de atravesar la muestra. Estas tres técnicas (absorción, emisión y fluorescencia) están relacionadas y utilizan en esencia la misma instrumentación (Aller, 1987).



Figura II-14: Espectrofotómetro de absorción atómica VARIAN.

El equipo utilizado para el análisis de los elementos que componen las aleaciones es el espectrofotómetro de absorción atómica VARIAN, modelo SPECTRAA 110 provisto de sistema SIPS de dilución automática (Figura II-14). La programación y control del equipo se realiza desde un ordenador personal provisto de una hoja de trabajo orientada a Absorción Atómica SPECTRAA 110 v.2.20, también de la casa VARIAN.

Para que los átomos del elemento a analizar puedan absorber la energía radiante es necesario que exista una abundante población de átomos de ese elemento en estado fundamental, y que la radiación de resonancia del elemento pase a través de los mismos. Este equipo está provisto de un sistema de atomización de llama premezclada, que permite producir la población de átomos necesaria, de un sistema óptico, que proporciona la fuente de energía radiante, y de un sistema de detección. La llama es un sistema dotado de simplicidad, de bajo coste y versátil, porque permite excitar elementos de naturaleza diferente. En una llama premezclada el combustible se mezcla con el comburente antes de la combustión, y la relación entre ambos determina la sensibilidad en las diferentes zonas de la llama (Aller, 1987).

Para poder analizar las muestras es necesario someterlas a un ataque ácido con agua regia (constituida por una parte de HNO_3 por cada tres partes de HCl , ambos concentrados), y en caliente, para lo que ha de llegarse a ebullición con continua agitación.

Tras el ataque, las muestras fueron diluidas hasta volúmenes conocidos, de tal forma que los porcentajes teóricos finales se situaran en el rango óptimo de medida del equipo. Esta estimación inicial es teórica y se basa en los porcentajes facilitados por el fabricante. Una vez medidas las concentraciones de las muestras diluidas, se calculan los porcentajes metálicos de la muestra original, y se comparan con los teóricos.

II.2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La resolución de una parte de los problemas relacionados con la superficie de los sólidos experimentó un impulso considerable en las décadas de los 70 y 80 debido a la introducción de nuevas técnicas para investigar este campo. Algunas de estas técnicas, según la radiación o partícula incidente, son las espectroscopías AES (Espectroscopía de electrones Auger), XPS y UPS (Espectroscopías de Fotoelectrones), en las que la magnitud que se mide es la energía cinética de los electrones extraídos. La **espectroscopía de XPS**, también conocida bajo las siglas ESCA (“Electron Spectroscopy for Chemical Analysis”) es la más útil para el estudio de sólidos policristalinos, ya que permite detectar los elementos presentes en un sólido y su estado de oxidación y tipo de coordinación.

Cuando un sólido se incide con un haz monocromático de rayos X se extraen electrones con una distribución muy amplia de energías cinéticas. Este fenómeno fue conocido y examinado a principios del siglo XX. Su aplicación como técnica analítica fue posterior, al requerirse sistemas de medida de la energía cinética de los electrones con una elevada resolución. Su uso permitió la detección de electrones con energías discretas, puestos de manifiesto por la aparición de picos superpuestos sobre el fondo continuo de los espectros de XPS. Estos picos pueden asociarse con determinados elementos químicos presentes en la muestra analizada y usualmente suelen referirse al átomo y nivel energético del que proceden.

Aunque la radiación X tiene un elevado poder de penetración en los sólidos, la técnica XPS es de superficie. Esto se debe al recorrido libre medio de los

electrones extraídos dentro de la matriz sólida examinada. Los fotoelectrones tienen una cierta probabilidad de chocar inelásticamente (es decir, perdiendo energía) con los átomos o iones de la red, siendo únicamente los electrones procedentes de las capas más superficiales los que en la práctica pueden salir del material sin perder su energía original, y por lo tanto, conservando la información sobre su nivel cuántico de procedencia (Rodríguez y Munuera, 1986).

Las muestras fueron analizadas, en este caso, en el equipo del Instituto de Nanociencia de Aragón (Figura II-15), suministrado por la empresa Kratos Analytical Ltd., que presenta las siguientes características:

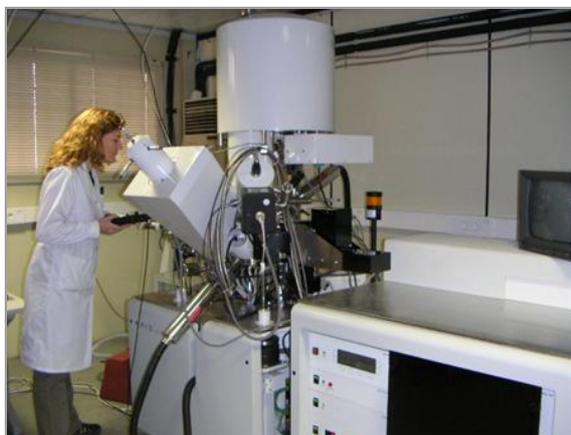


Figura II-15: Espectrofotómetro electrónico de ultra alto vacío, de altas prestaciones para XPS y espectroscopía Auger.

- Cámara de análisis de muestras UHV.
- Sistema Multi-Detector Analizador de Energía, incluyendo sistemas de imagen 2D paralelos.
- Sistema monocromador de Rayos X
- Sistema de haz de iones.
- Sistema de cañón de electrones para AES/SEM/SAM.
- "Flood gun" para neutralización de carga de electrones.
- Bomba turbomolecular para entrada de muestras.
- Bomba iónica.
- Sistema de entrada de muestras y manipulador de alta precisión de 4 ejes.
- Sistema "Load-lock" de entrada rápida incluyendo sistema de bomba y manómetro.
- Sistema porta muestras.
- Cámara para pretratamiento de muestras.
- Enfriador de agua y recirculador.
- Software para adquisición, control y análisis de datos.

Éste es un instrumento de caracterización superficial que típicamente proporciona información correspondiente a una profundidad de hasta 5 nm (4 - 20

capas atómicas). El área analizada corresponde a un diámetro entre 2 y 500 micras, y se pueden alcanzar sensibilidades de hasta el 0,1% de una monocapa, correspondiendo a unos 10^{12} - 10^{13} átomos/cm² o bien 10^{15} - 10^{16} g dentro del volumen analizado.

Se suele realizar un espectro general en energías de enlace ("survey"), típicamente de 0 a 1000 eV, que proporciona información sobre los elementos presentes en la muestra, realizando a continuación espectros más específicos en las regiones de energía de interés. Son estos últimos espectros los que permiten determinar la composición química de la superficie. Por otra parte, es posible realizar bombardeos de la superficies con iones de Argón (perfil en profundidad o "deep profiling"), lo que permite, controlando tiempo y potencia, analizar la composición en profundidad de la muestra.

II.2.3 Difracción de Rayos X (XRD)

La **difracción de Rayos X** constituye un método práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos.

Un cristal puede considerarse formalmente descrito por un sistema de motivos materiales (átomos, iones o moléculas), periódicamente ordenados en el espacio. Cada motivo, en cualquier parte del sistema, tiene un idéntico entorno de motivos, que pueden ser relacionados entre sí mediante sencillas operaciones de repetición. Alternativamente, un cristal es una sustancia homogénea, esencialmente anisótropa y que ordinariamente se manifiesta con formas externas poliédricas. Un sistema con estas características sólo es estrictamente homogéneo si la periodicidad matemática de la repetición se extiende hasta el infinito, lo que define un cristal ideal. Por el contrario, la homogeneidad del cristal real es necesariamente finita, es decir, la secuencia de motivos ordenados presenta distintas alteraciones o imperfecciones más o menos acusadas en distintos puntos del sistema (Bermúdez Polonio, 1981).

Cuando los átomos pertenecientes a un cristal son alcanzados por un haz de Rayos X, los difunden simultáneamente. Por lo general, las ondas disipadas interfieren unas con otras anulándose, pero en ciertas direcciones se refuerzan para formar un nuevo frente de onda. Este fenómeno de interferencia constructiva es el que se conoce como difracción. Estas direcciones privilegiadas están condicionadas únicamente por la geometría de la red cristalina, mientras que la intensidad de los haces difractados depende del tipo y forma de agruparse los átomos en el cristal. Por eso el estudio de la geometría y la intensidad de la difracción permiten la determinación de la estructura cristalina (Rodríguez-Gallego, 1982). El fundamento de esta técnica consiste en la incidencia de un haz de rayos X colimado, con una longitud de onda de 0,5 a 2 Å, sobre una muestra. La difracción resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos atómicos que configuran la estructura y el ángulo de difracción 2θ .

Esta técnica se ha aplicado en la caracterización de las distintas fases presentes en los soportes metálicos sin tratar, y tras una serie de etapas (oxidación, reducción y reacción). De este modo es posible seguir la evolución de la estructura cristalina de los materiales hasta la etapa posterior a reacción, para así establecer la relación de dicha estructura con la influencia de las etapas experimentales.

Para poder identificar las fases cristalinas presentes en las muestras se recurre a unos patrones de difracción extraídos de la base de datos cristalográfica ICDD "International Center for Diffraction Data". Los principales patrones utilizados en la resolución de los difractogramas adjuntos se reflejan en la Tabla II-7.

Los espectros de difracción que aparecen a lo largo de los siguientes capítulos han sido obtenidos en un difractómetro de la marca D-Max Rigaku. Este equipo está provisto de un ánodo rotatorio. El difractómetro funciona a 40 kV y 80 mA con un ánodo de Cu, y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha$ 1,2 del ánodo de cobre. Los datos han sido recogidos en un ángulo de barrido (2θ) entre 20 y 85-90°, con un paso de 0,03 y $t=1\text{s}/\text{paso}$. Este

equipo pertenece al servicio nacional de EXAFS y servicio de difracción de Rayos X en polvo, que es un servicio de apoyo a la investigación de la Universidad de Zaragoza. Las muestras que fueron analizadas no se encontraban en polvo, por lo que fue necesario recurrir a un molino de bolas para pulverizarlas y de ese modo analizarlas.

Tabla II-7: Patrones de difracción de Rayos X utilizados para la malla de acero AISI 316L.

FeCr_{0.29}Ni_{0.16}C_{0.06} (JCPDS: 33-0397)									
2θ	43,621	50,837	74,772	90,794	96,074	118,320			
I/I₀	100	45	26	30	12	3			
(h k l)	(1 1 1)	(2 0 0)	(2 2 0)	(3 1 1)	(2 2 2)	(4 0 0)			
CFe₃ (JCPDS: 89-2005)									
2θ	21,508	29,799	37,711	41,444	43,238	57,268	68,079	76,838	80,536
I/I₀	7	15	205	226	999*	139	123	101	11
(h k l)	(1 0 0)	(1 0 1)	(1 1 0)	(0 0 2)	(1 1 1)	(1 1 2)	(3 0 0)	(1 1 3)	(2 2 0)
2θ	82,939	84,155							
I/I₀	90	71							
(h k l)	(3 0 2)	(2 2 1)							
C_{0.08}Fe_{1.92} (JCPDS: 44-1292)									
2θ	44,022	44,842	62,723	65,304	80,385	82,122	97,101	99,441	111,392
I/I₀	100	47	7	11	11	20	6	3	5
(h k l)	(1 0 1)	(1 1 0)	(0 0 2)	(2 0 0)	(1 1 2)	(2 1 1)	(2 0 2)	(2 2 0)	(1 0 3)
2θ	116,430	117,068	134,889	161,185					
I/I₀	5	5	4	10					
(h k l)	(3 0 1)	(3 1 0)	(2 2 2)	(2 1 3)					
α-Fe₂O₃ (JCPDS: 89-0598)									
2θ	24,126	33,112	35,612	39,205	40,825	43,479	49,414	53,995	56,127
I/I₀	297	999*	689	22	191	25	296	403	2
(h k l)	(0 1 2)	(1 0 4)	(1 1 0)	(0 0 6)	(1 1 3)	(2 0 2)	(0 2 4)	(1 1 6)	(2 1 1)
2θ	57,490	57,490	62,383	63,964	65,966	69,487	71,800	72,154	75,409
I/I₀	64		225	225	1	20	78	18	46
(h k l)	(1 2 2)	(0 1 8)	(2 1 4)	(3 0 0)	(1 2 5)	(2 0 8)	(1 0 10)	(1 1 9)	(2 2 0)
2θ	77,654	78,718	79,437	80,595	80,595	82,801	84,288	84,864	88,465
I/I₀	17	9	1	28		39	2	56	52
(h k l)	(0 3 6)	(2 2 3)	(1 3 1)	(3 1 2)	(1 2 8)	(0 2 10)	(0 0 12)	(1 3 4)	(2 2 6)
Fe₃O₄ (JCPDS: 89-0951)									
2θ	18,081	29,736	35,021	36,633	42,554	46,587	52,774	56,250	61,753
I/I₀	134	999*	512	28	51	3	18	10	44
(h k l)	(1 1 1)	(2 2 0)	(3 1 1)	(2 2 2)	(4 0 0)	(3 3 1)	(4 2 2)	(5 1 1)	(4 4 0)
2θ	64,919	65,956	70,026	73,009	73,993	77,883	80,762	85,513	88,347
I/I₀	1	18	2	1	6	2	1	2	1
(h k l)	(5 3 1)	(4 4 2)	(6 2 0)	(5 3 3)	(6 2 2)	(4 4 4)	(7 1 1)	(6 4 2)	(5 5 3)

Tabla II-7 (cont.): Patrones de difracción de Rayos X utilizados para la malla de acero AISI 316L.

Carbón (JCPDS: 41-1487)									
2θ	26,380	42,220	44,390	50,450	54,540	59,690	77,240	83,180	86,820
I/I_0	100	2	6	<1	4	1	3	3	<1
(h k l)	(0 0 2)	(1 0 0)	(1 0 1)	(1 0 2)	(0 0 4)	(1 0 3)	(1 1 0)	(1 1 2)	(0 0 6)
2θ	93,590								
I/I_0	<1								
(h k l)	(2 0 1)								
Cr ₂₃ C ₆ (JCPDS: 89-2724)									
2θ	14,393	16,653	27,760	33,364	37,745	41,506	44,151	48,303	50,669
I/I_0	18	14	10	74	286	286	999*	183	238
(h k l)	(1 1 1)	(2 0 0)	(3 1 1)	(4 0 0)	(4 2 0)	(4 2 2)	(5 1 1)	(4 4 0)	(5 3 1)
2θ	51,440	54,445	56,626	57,314	62,199	70,708	73,230	75,720	77,567
I/I_0	129	24	41	63	23	40	59	156	87
(h k l)	(4 4 2)	(6 2 0)	(5 3 3)	(6 2 2)	(7 1 1)	(8 0 0)	(8 2 0)	(6 6 0)	(7 5 1)
2θ	80,620	82,439	87,256						
I/I_0	32	49	20						
(h k l)	(8 4 0)	(9 1 1)	(9 3 1)						

II.2.4 Técnicas de microscopía electrónica

La microscopía es la ciencia que se ocupa del examen de objetos muy pequeños con la ayuda del microscopio. Los microscopios ópticos permiten distinguir la textura de los objetos hasta un tamaño mínimo de aproximadamente 1/350 del límite de resolución a ojo desnudo. El descubrimiento del electrón, y la posterior experimentación con haces de electrones que se desviaban y concentraban por medio de campos eléctricos y magnéticos, permitieron la puesta a punto del microscopio electrónico. Los microscopios electrónicos en uso son capaces de mejorar el aumento útil de los microscopios ópticos en un factor que es aproximadamente igual al de éstos respecto al ojo desnudo. Adicionalmente, existen posibilidades de introducir ciertas mejoras que llevarían el poder separador de los microscopios electrónicos al dominio de las dimensiones atómicas (Hall, 1966).

II.2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El fundamento de este tipo de microscopía se basa en el envío de un fino haz de electrones sobre una muestra, registrando el resultado de dicha interacción

mediante un detector apropiado. El haz puede desplazarse sobre la muestra, estableciendo una correspondencia entre el lugar de la muestra en el que está el haz en un momento determinado y el brillo de una pantalla de televisión, que en cada punto es proporcional a la cantidad de información producida. El conjunto, para todos los puntos barridos, constituye la imagen que se quiere obtener.

De las formas de radiación resultantes de la interacción entre el haz de electrones primarios y la muestra hay dos fundamentales en el microscopio de barrido. Éstas son los electrones secundarios, con energías de hasta 50 eV, emitidos como consecuencia de choques inelásticos de los electrones del haz, y los electrones retrodispersados, producidos como consecuencia de choques elásticos o cuasi elásticos, con energías comprendidas entre la anterior y la de los electrones incidentes. Estas dos clases de electrones se recogen mediante detectores adecuados, y se usan para obtener imágenes. Los electrones secundarios contienen fundamentalmente información topográfica, y los retrodispersados contienen información acerca del número atómico de las diferentes fases que componen la muestra, la topografía, la cristalinidad, etc. En general los electrones retrodispersados aportan una información más rica y de mayor interés que la aportada por los electrones secundarios, aunque con menor resolución.

La señal que contiene más información analítica es la de rayos X. El fundamento de esta señal reside en la emisión de rayos X característicos de la muestra al bombardearla con el haz, y su posterior detección mediante uno o ambos de los sistemas disponibles: espectrómetros de dispersión de longitudes de onda, basados en cristales monocromadores, y espectrómetros de dispersión de energías, basados en detectores de estado sólido. Los rayos X se generan como consecuencia de choques inelásticos de los electrones incidentes que excitan los átomos de la muestra cediéndoles parte de su energía cinética. Cuando los átomos vuelven a su nivel fundamental emiten la radiación X característica.

Los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido, son: un cañón de electrones, que actúa como emisor; un sistema de lentes, encargado de focalizar el haz de electrones producido; un sistema de barrido, que lo hace

recorrer la superficie de la muestra; uno o varios sistemas de detección, que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra en forma de señal eléctrica, y diversos sistemas que permiten observar el resultado de la interacción en el proceso de barrido. Además, han de existir unos sistemas encargados de producir las condiciones de vacío necesarias (Aballe et al., 1996).

Para la obtención de las micrografías que se presentan a lo largo de la presente investigación se ha utilizado un Microscopio Electrónico de Barrido de la marca JEOL, modelo JSM 6400 (Figura II-16).



Figura II-16: Ejemplo de un equipo JSM-6400.

Este microscopio puede generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados con tensiones desde 0,2 hasta 40 kV y permite observaciones hasta 3,5 nm de resolución. Lleva acoplado un sistema computerizado de análisis de la energía de los rayos X dispersados eXL-10 de LINK ANALYTICAL. El sistema permite la posibilidad de realizar microanálisis de Rayos X (EDX). Se han utilizado portamuestras de carbono. La preparación de

las muestras se ha realizado por electrodeposición de una delgada película de oro sobre las mismas, operando a alto vacío.

II.2.4.2 Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

La microscopía de transmisión electrónica permite la obtención a escala nanométrica de la morfología de la muestra: textura, grado de porosidad y diámetro de las partículas. Permite producir micrografías de mayor aumento con respecto a las obtenidas mediante SEM, lo que proporciona una información más detallada de la estructura de la muestra. Fundamentalmente se recurre a esta técnica con objeto de determinar la morfología y características del material carbonoso depositado sobre la superficie durante el período de reacción. Así, mientras la técnica SEM proporciona información sobre la distribución del producto sobre la superficie metálica, la técnica TEM informa de la tipología de producto depositado: nanofibras, nanotubos, carbón amorfo...

En esta técnica se produce la interacción con la muestra a analizar de un haz de electrones monocromático, acelerado bajo una diferencia de potencial de varios cientos de kV, que es colimado, enfocado y manejado por distintas lentes electromagnéticas. Debido a la dualidad onda-corpúsculo, este haz de electrones lleva asociado una longitud de onda del orden de décimas de Armstrong, que depende del voltaje de aceleración y que determinará la resolución espacial alcanzable en las imágenes. El paso de este haz de electrones a través de la muestra de bajo espesor da lugar al haz transmitido y también a varios haces difractados. El enfoque de estos haces difractados por la lente objetivo en el plano focal trasero origina un diagrama de difracción de electrones, mientras que su enfoque en el plano imagen permite obtener una proyección en dos dimensiones de la porción de metal observado.

La microscopía electrónica de transmisión se ha llevado a cabo en un microscopio Philips CM30 (Figura II-17) que opera a un vacío de 10^{-9} Torr. Las muestras fueron preparadas por dispersión ultrasónica en una solución de etanol. Una vez que las muestras se han preparado en suspensión de etanol, se introducen

en el baño de ultrasonidos a 50 W durante unos 10 minutos, y se introduce por unos instantes una rejilla de cobre. Cuando se ha evaporado el etanol, la muestra pasa al interior del microscopio para ser analizada, habiendo comprobado previamente, mediante un microscopio óptico, que existe muestra depositada sobre la rejilla. La malla de acero AISI 316L se analizó directamente sin necesidad de esta preparación previa, siendo previamente sometida a agitación manual para eliminar el exceso de producto.



Figura II-17: Ejemplo de un microscopio Philips CM30.

Mediante esta técnica es posible observar y medir directamente las partículas discretas en el espacio real y la obtención de sus correspondientes diagramas de difracción en el espacio recíproco. También se verifica la naturaleza de las fibras obtenidas, apreciando su estructura, grosor, y se puede hacer una estimación del número de capas de nanotubos que las constituyen.

II.2.5 Espectroscopía Raman

El físico Chandrasehra Venkata Raman expuso el efecto Raman a la comunidad científica en 1928, y ese mismo año se publicó el primer trabajo sobre espectros del benceno y tolueno en la revista Nature.

Las espectroscopía Raman, junto con la infrarroja, que la complementa, conforman la espectroscopía vibracional, y como tal se relacionan con las vibraciones moleculares. Ambos efectos producen transiciones entre niveles vibracionales cuantizados. En la espectroscopía infrarroja (IR), la molécula absorbe energía y salta de un nivel vibracional a otro. En el efecto Raman no se produce absorción, es un fenómeno de dispersión de luz.

Si un haz de luz altamente colimado y monocromático incide sobre una muestra perfectamente transparente y se analizan las frecuencias de la luz dispersada en un monocromador, se determinará que la mayor parte de la luz ha sido dispersada sin cambios (su frecuencia es la misma antes y después de atravesar la muestra). Este proceso se conoce como el efecto Rayleigh. Una pequeña fracción de la luz incidente se dispersa con cambios en su frecuencia original, y estas nuevas frecuencias son denominadas Raman.

El modelo de transferencia de energía permite explicar ambos fenómenos. Se parte de un haz de luz incidente consistente en un paquete de fotones de energía $h\nu_0$, y estos fotones chocan con la molécula. Si el choque es elástico, no se producirá ni pérdida ni ganancia de energía por parte del fotón o de la molécula. El fotón es dispersado con la misma energía $h\nu_0$ dando lugar a la línea Rayleigh.

Si el choque entre el fotón y la molécula es inelástico y la molécula se encuentra en su estado vibracional base o fundamental, el fotón perderá energía que será transferida a la molécula, lo que producirá el salto a un estado excitado de mayor energía. Si la molécula se encuentra en un estado excitado, perderá energía al colisionar con el fotón, y éste será dispersado con una energía determinada.

El espectro Raman es característico de la especie dispersante y de los niveles de energía involucrados en las transiciones vibracionales y/o rotacionales. Se puede usar como una técnica identificativa, puesto que el conjunto de vibraciones atómicas es específico para cada fase de un compuesto (Contreras, 1987).

Un espectrómetro Raman está compuesto básicamente de las siguientes partes (Contreras, 1987):

1. **Fuente de radiación monocromática** (fuente de excitación). Por lo general se emplea un láser. Los láseres poseen intensidades muy grandes, y por tanto la energía transferida a la muestra es muy elevada.

2. **Cámara de iluminación de la muestra.** La mayoría de los sistemas de iluminación son del tipo extra-cavidad. El método clásico consiste, de este modo, en irradiar la muestra en ángulo recto con respecto a la dirección de observación.

3. **Portamuestras** o celda de tratamiento.

4. **Monocromador.** Permite seleccionar una banda estrecha de longitudes de onda a partir de un rango ancho de ellas.

5. **Espectrómetro.**

6. **Sistema de detección y amplificación.** Puede ser fotográfico o fotoeléctrico según la naturaleza del material a analizar. En cualquier caso, es necesario dada la baja intensidad de la señal Raman.

7. **Registro del espectro.** Normalmente se utiliza un registrador tipo XY.

Las medidas Raman se llevaron a cabo en un espectrómetro DILOR XY equipado con array detector de diodo. El haz de luz proviene de un láser de Ar⁺ con una frecuencia de 514,5 nm dirigido hacia la muestra a través de una lente de un microscopio de 50 aumentos. La potencia calorífica dirigida hacia la muestra es menor que 10 nw y la resolución espectral es de 3 cm⁻¹. Las frecuencias Raman eran calibradas mediante líneas de un plasma de Ar⁺ con una precisión aproximada de ± 0,5 cm⁻¹.

Mediante esta técnica se ha podido obtener información adicional del producto formado durante la reacción.

II.2.6 Oxidación a temperatura programada (TPO)

Algunas de las muestras obtenidas tras reacción (malla de acero AISI 316L, por ejemplo), han sido sometidas a ensayos de oxidación a temperatura programada. De esta forma se pretende determinar la temperatura a la que se produce la oxidación, es decir, la combustión de los distintos tipos de carbón presentes en la muestra tras reacción.

Mediante esta técnica, la muestra sólida resultante de la etapa de reacción es sometida a un aumento de temperatura de manera programada, a la vez que pasa un flujo oxidante a través de ella, en este caso aire diluido en nitrógeno, de tal forma que haya una concentración de oxígeno de aproximadamente un 10%. El soporte metálico supone una fracción importante del peso de las muestras de la presente investigación. Por eso es necesario introducir fracciones de muestra adecuadas con objeto de tener suficiente producto nanocarbonoso susceptible de ser quemado. La velocidad de oxidación es medida continuamente por análisis de las composiciones del gas a la salida del equipo de TPO.

El equipo utilizado para llevar a cabo estos análisis es un ChemBET PULSAR™ TPR/TPD (Figura II-18), de Quantachrome Instruments. Es un analizador semiautomático diseñado para caracterización de catalizadores mediante Reducción a Temperatura Programada (TPR), Desorción a Temperatura programada (TPD), Oxidación a Temperatura Programada (TPO), Valoración por pulsos y determinación de área BET y tamaño de poro. Los análisis de área BET y tamaño de poro no se han analizado en este equipo puesto que se dispone de otro específico (apartado II.2.7).

El ChemBET utiliza métodos de análisis de flujo. El programa TPRWin para PC permite la programación de secuencias automatizadas para el análisis, controlando qué gases pasan por la muestra, y en qué momento comienza el

análisis y adquisición de datos. Por otra parte, la temperatura del reactor puede ser programada para calentar en diferentes rampas. El reactor dispone de ventilación forzada en la parte inferior, lo que agiliza el proceso de enfriamiento. El equipo también viene equipado con un detector TCD útil para oxidación, resistente al amoniaco, con un control muy estable. La celda utilizada para introducir la muestra en el horno es de cuarzo, y de pequeño diámetro, por lo que la muestra a analizar se corta en trozos más pequeños.

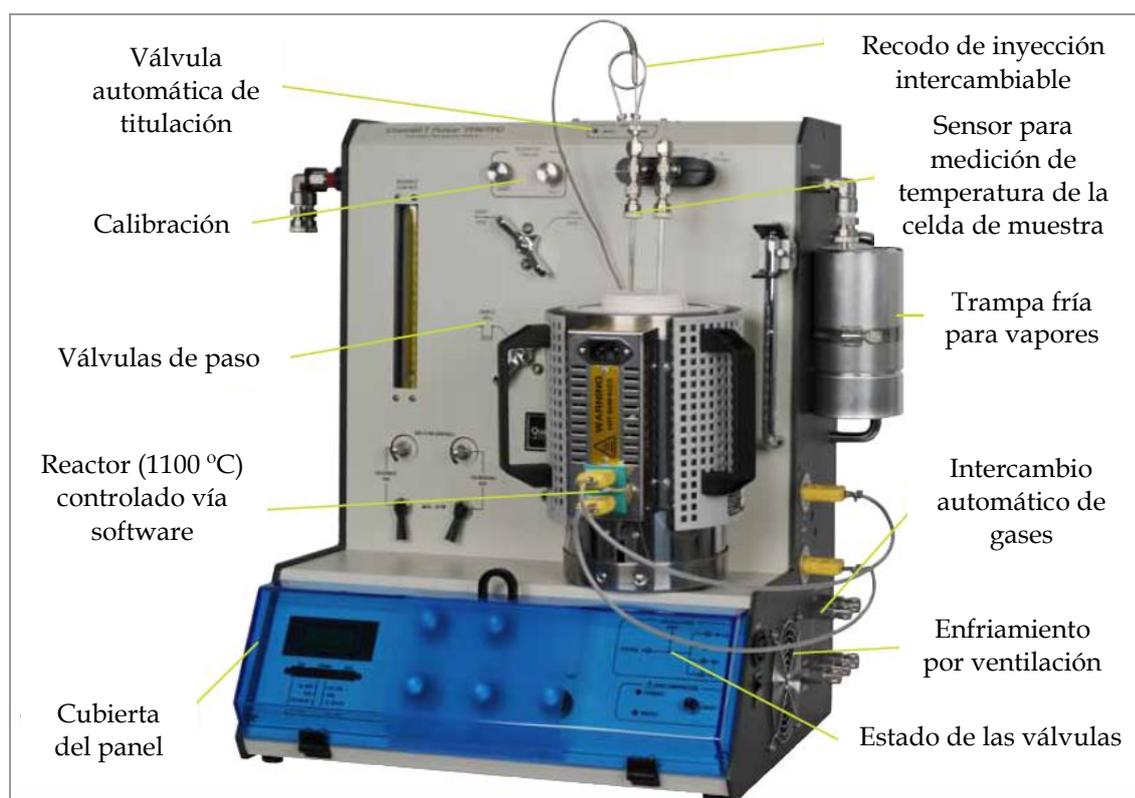


Figura II-18: ChemBET PULSAR™ TPR/TPD.

II.2.7 Determinación de superficies específicas por adsorción de N₂ (BET)

Cuando se prepara un catalizador normalmente interesa que éste posea un área superficial adecuada, para favorecer la presencia de metal activo en la superficie, lo que incrementa su actividad. En esta investigación se parte de superficies metálicas estructuradas ya definidas, y la superficie disponible es algo más limitada. Por este motivo se ha analizado la superficie específica del conjunto producto material carbonoso-soporte metálico. De ese modo se calibra el potencial

del producto obtenido para posteriores impregnaciones en soluciones metálicas, por ejemplo.

La técnica más extendida, y que se ha utilizado para la medida de áreas superficiales totales, se basa en la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.). Debido a que los sólidos considerados son inertes frente al gas introducido, que consiste en mezclas de nitrógeno y helio, se produce una mera adsorción física o fisisorción. Se determina la cantidad de gas que se adsorbe en forma de monocapa en toda la superficie del soporte catalítico. El proceso tiene lugar a 77 K, refrigerado con nitrógeno líquido. El área superficial total se determina mediante la cantidad de gas requerida para la formación de la monocapa.

El método de cálculo está basado en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, mostrada en la Ec. II-1:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[\frac{(C-1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_o} \quad \text{Ec. II-1}$$

donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mm Hg y 273,15 K) a una presión parcial de adsorbato P, P_o es la presión de saturación del N₂ a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área superficial S de la muestra (área BET) una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene mediante la Ec. II-2:

$$S = \frac{V_m AN}{M} \quad \text{Ec. II-2}$$

donde A es el número de Avogadro, M el volumen molar del gas y N el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida.

Para determinar la isoterma de adsorción se ha recurrido a la técnica multipunto, determinando el volumen adsorbido en el intervalo de presiones parciales de adsorbato (N₂ en una mezcla N₂/H₂) comprendidas entre el 5 y el

20%. Se representa P/P_0 frente a $P/[V(P-P_0)]$, y a partir de un ajuste lineal y considerando la Ec. II-1, se obtienen la pendiente y la ordenada en el origen que son, respectivamente, $(C-1)/V_m C$ y $1/(V_m C)$, que permiten determinar los valores de V_m y C . El área superficial, en unidades de m^2/g , se obtiene de la ec. II-2 sustituyendo el valor de V_m calculado y considerando un valor de $0,162nm^2$ para la sección de la molécula de N_2 .



Figura II-19: Pulse Chemisorb 2700.

Para la determinación de las áreas BET se utilizaron dos equipos. El primero de ellos es un equipo de la marca Micrometrics Instrument Co. (USA), modelo Pulse Chemisorb 2700 (Figura II-19), que dispone de una unidad de control y medida de caudal masivo para las corrientes de nitrógeno y helio. La metodología que se sigue es la expuesta anteriormente. Antes de realizar el análisis, la muestra se desgasifica haciendo pasar un flujo constante de gas inerte y calentando por medio de una manta calefactora, fijando el punto de consigna de temperatura a $200\text{ }^{\circ}C$. Se deja en desgasificación el tiempo necesario, que depende de la muestra. Puede variar entre 2 y 12 horas. El equipo está provisto de una unidad adicional para la preparación de las muestras (Desorb 2300^o) de la misma marca.

Este equipo fue sustituido posteriormente por un NOVA 2200e (Figura II-20), de Quantachrome Instruments, que permite generar un análisis completo de BET multi-punto en 8 minutos, y no requiere de Helio gracias al método "NO Void Analysis" (NOVA). Estos análisis pueden ser de hasta 200 puntos (100 de adsorción y 100 de desorción).

Existe la opción de interrupción del análisis ("Analysis Interrupt") para acceder a los puertos de desgasificación y así restablecer o cortar el flujo o el vacío. Por otra parte, se puede utilizar con diferentes adsorbatos no corrosivos como argón, CO_2 e hidrocarburos ligeros en un amplio rango de temperaturas, y se

pueden medir dos muestras simultáneamente, siendo independiente el tipo de análisis para cada puerto.

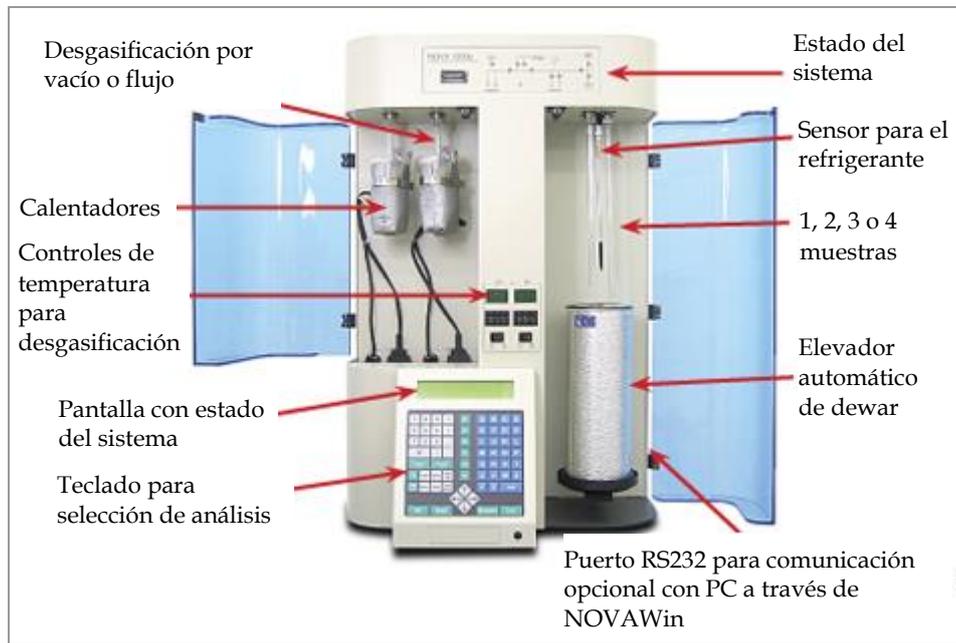


Figura II-20: Partes principales del NOVA 2200e.

II.2.8 Baño de ultrasonidos

Por lo general, los baños de ultrasonidos están diseñados para acciones de limpieza profunda, como la necesaria para el instrumental odontológico. No obstante, en este caso será muy útil para la realización de pruebas de adherencia del material nanocarbonoso formado sobre los soportes metálicos.



Figura II-21: Baño de ultrasonidos.

El equipo utilizado para ello es un baño de ultrasonidos J.P. SELECTA S.A. código de modelo 3001732 (Figura II-21), que dispone de una cubeta de 5 litros de capacidad, 100W de potencia de generador y 200W de calefactor. Permite obtener baños desde temperatura ambiente hasta 80 °C.

Para realizar los ensayos de adherencia se colocan las muestras, previamente pesadas, en viales con agua destilada o etanol, y estos viales son introducidos en el

interior del baño de ultrasonidos, cuyo nivel de agua deberá alcanzar una altura adecuada para cubrir los viales hasta el nivel de la muestra. Se programa el baño para que alcance 50 °C, durante 60 minutos. Transcurridos los 60 minutos, se sacan los viales, y se extraen las muestras de su interior, las cuales deberán secarse adecuadamente. Para ello se puede recurrir a una estufa.

Una vez secas, puesto que se conoce el dato de peso de la muestra antes y después del crecimiento en termobalanza, se podrá calcular el porcentaje de pérdida de producto por diferencia de pesada.

CAPÍTULO III

Modelo cinético de formación de nanofibras y nanotubos de carbono

Capítulo III. Modelo cinético de formación de nanofibras y nanotubos de carbono

III.1 Mecanismo de formación de filamentos de carbón

III.2 Modelo cinético de formación de carbón

III.2.1 Descomposición del hidrocarburo o fuente de carbono sobre la superficie catalítica

III.2.2 Formación de carburo superficial y nucleación de los nanotubos de carbono

III.2.3 Velocidad de crecimiento de los nanotubos de carbono

III.2.4 Desactivación del catalizador

III.2.5 Impedimento estérico

III.2.6 Casos particulares

III.2.6.1 Caso 1. Cese de crecimiento de CNTs únicamente por desactivación del catalizador

III.2.6.2 Caso 2. Cese del crecimiento de CNT únicamente por impedimento estérico

III.2.6.3 Caso 3. No hay efecto del impedimento estérico o de la desactivación del catalizador

III.2.7 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales.

III.3 Resumen y conclusiones

En este capítulo se muestra el desarrollo de un Modelo Cinético Fenomenológico, el cual incluye todas las etapas relevantes involucradas en el crecimiento de nanotubos de carbono mediante CCVD, que son la descomposición de la fuente de carbono, la carburización de las nanopartículas superficiales, la difusión del carbono, la nucleación, el crecimiento de los nanotubos, y finalmente el cese del crecimiento debido a la desactivación del catalizador o por efecto de impedimentos estéricos. Se enfatiza la importancia de usar una descripción cinética adecuada para todas las etapas, particularmente para la carburización-nucleación inicial y para el cese del crecimiento. Además, se discuten los diferentes mecanismos propuestos para explicar la etapa crítica de carburización-nucleación, y se ha usado un modelo cinético autocatalítico para describirlo. Los dos parámetros involucrados en esta expresión autocatalítica permiten un ajuste muy bueno del período inicial de inducción, que se observa habitualmente en el crecimiento de nanotubos de carbono. También se proponen formulaciones rigurosas para las principales causas de cese del crecimiento (desactivación del catalizador por diversas causas e impedimento estérico). El modelo desarrollado es una herramienta versátil con potenciales aplicaciones genéricas. De hecho, no sólo es posible aplicar este modelo a los datos obtenidos aquí recogidos, sino que también se pueden aplicar a datos experimentales de crecimiento de VA-SWNT publicados en literatura. En todos los casos, los valores obtenidos para los diferentes parámetros cinéticos tienen un significado físico realista, lo cual está en concordancia con el mecanismo de formación de CNT.

III.1 MECANISMO DE FORMACIÓN DE FILAMENTOS DE CARBÓN

Gracias al desarrollo de la microscopía electrónica en la década de los 50, que permitió el descubrimiento de la formación de los diferentes tipos de carbono depositados, comenzó a desarrollarse el estudio de la deposición de materiales carbonosos en catalizadores. Este tipo de materiales carbonosos ya fue descrito a finales del siglo XIX (Hughes y Chambers, 1889); no obstante, el impulso espectacular se produjo realmente a mediados de la década de los años 80, con el

descubrimiento de los fullerenos (Kroto et al., 1985), y posteriormente, de los nanotubos de carbono (Iijima, 1991). Las publicaciones científicas dedicadas a este tema se incrementaron notablemente y se produjo un importante desarrollo de nuevas aplicaciones científicas y tecnológicas, con el consiguiente impacto socio-económico a nivel mundial. Los estudios relacionados con la formación de carbón se realizaban al principio con el fin de prevenir su formación, debido a que se producía la desactivación de los catalizadores y se generaban múltiples daños en las partículas de catalizador y también en las paredes de los reactores (Figuereido et al., 1990; De Jong y Geus, 2000). A partir de ese momento, comenzaron a publicarse numerosos trabajos acerca del mecanismo de crecimiento de los filamentos de carbono.

El primer mecanismo propuesto en los estudios iniciales implica una serie de etapas: i) adsorción del hidrocarburo sobre la superficie del catalizador, dando lugar a consecutivas reacciones de descomposición y generando especies quimisorbidas, ii) disolución del carbón y difusión a través de la partícula metálica y iii) precipitación del carbón en forma de filamento. Esto produce que la partícula sea arrastrada de la superficie del catalizador y transportada a la punta del filamento (De Jong y Geus, 2000). Posteriores trabajos de investigación han apoyado este mecanismo.

Posteriormente, Baker et al. (1972) realizaron un estudio de descomposición de acetileno sobre catalizadores de Ni, Fe, Co y Cr soportados en sílice o grafito, donde determinaron tres tipos diferentes de depósitos carbonosos: grafito, carbón amorfo y filamentos de carbono. Analizaron las condiciones de reacción necesarias para la formación de cada tipo de depósito y calcularon las energías de activación del proceso, siendo muy cercanas a los valores teóricos de difusión de carbono a través de los correspondientes metales. Por ello apuntaban a un mecanismo de crecimiento controlado por difusión.

En 1977 se realizó una revisión de todos los trabajos de la época, y se verificó que este mecanismo basado en la difusión era la hipótesis más extendida (Rostrup-Nielsen y Trimm, 1977). En 1980 Cooper y Trimm son los primeros en

hablar de la posibilidad de la formación de un carburo metálico en la superficie de la partícula metálica, aunque no poseen suficientes evidencias experimentales que apoyen dicha teoría. Posteriormente, Alstrup, en 1988, desarrolló un nuevo mecanismo, aceptado actualmente, para explicar la mayoría de las evidencias experimentales, y que consta de las siguientes etapas: i) reacción de descomposición del hidrocarburo (u otra fuente de carbono como por ejemplo el CO), lo que genera átomos de carbono en la superficie del metal, ii) migración de los átomos de carbono hacia el interior de la partícula metálica, permitiendo la sobresaturación del metal y la formación de un carburo metaestable (Trimm, 1977; Alstrup y Tavares, 1993; Snoeck et al., 1997a y b; De Jong y Geus, 2000; Rodríguez-Manzo et al., 2007), iii) descomposición del carburo en el metal y el carbón, que segrega formando la primera parte del filamento (período de inducción) y iv) crecimiento del filamento mediante la segregación del carbono de manera continua a partir de la difusión del carburo residual, lo que se considera el estado estacionario del proceso.

El mecanismo de reacción considerado en el desarrollo del modelo cinético utilizado en esta investigación se basa en las consideraciones anteriores, pero además tiene en cuenta la formación en reacción de diferentes tipos de carbón, así como de otro tipo de residuos carbonosos que pueden producir la desactivación del catalizador.

Aunque, tal y como se ha indicado, los mecanismos de formación y crecimiento de nanotubos de carbono mediante CCVD han sido extensamente estudiados en el pasado (Baker et al., 1972; Rostrup-Nielsen, 1972; Rostrup-Nielsen y Trimm, 1977; Trimm, 1977; Boellaard et al., 1985; Alstrup, 1988; Baker, 1989; Alstrup y Tavares, 1993; Snoeck et al., 1997a y b; De Jong y Geus, 2000; Rodríguez-Manzo et al., 2007), no existe un acuerdo generalizado por lo que respecta a cuáles son las etapas críticas.

Este proceso de formación de filamentos y fibras de carbono no lleva asociado a priori una descomposición del catalizador. No obstante, a pesar de que esta forma de acumulación de carbón permite al catalizador mantener su actividad

durante un largo período de tiempo, manteniendo una actividad residual, se puede producir la desactivación del catalizador debido a la formación de coque encapsulante sobre la superficie de las partículas metálicas y llenado del volumen de poros (De Jong y Geus, 2000; Helveg et al., 2004). El fenómeno de desactivación puede ser reversible como consecuencia de la gasificación de este tipo de carbón mediante oxígeno (Futaba et al., 2005), agua (Yamada et al., 2008; Li et al., 2006; Pint et al., 2009; Wen et al., 2010) o hidrógeno (Demichelli et al., 1991; Toebe et al., 2002; Villacampa et al., 2003; Pérez-Cabero et al., 2004), los cuales pueden añadirse, o estar presentes, en la alimentación. En el 2009, Amama et al. mostraron que otra causa de desactivación podría ser la sinterización de las nanopartículas metálicas mediante un mecanismo de envejecimiento de Ostwald. Estos autores demuestran también que la presencia de vapor de agua inhibe la sinterización, y por lo tanto el ciclo de vida del catalizador se extiende. Además de la desactivación del catalizador, se han tenido en consideración otras causas que provocan el cese del crecimiento de carbón, tales como impedimentos estéricos (Monzón et al., 2008), defectos difusionales del frente de crecimiento (Vinten et al., 2009), o cuando los nanotubos de carbono que se están formando no son capaces de crear nuevos enlaces por encontrarse muy próximos entre ellos, y no hay más sitios disponibles para la incorporación de más moléculas de hidrocarburo (Eres et al., 2009). Otros fenómenos como la activación inicial del catalizador pueden también ocurrir si, antes de reacción, el catalizador no es reducido (Agorreta et al., 1991; Monzón et al., 2008).

En conclusión, la secuencia en la que se produce el crecimiento del filamento de carbono en un centro activo consta de las siguientes etapas (Figura III-1):

1. Una vez comenzada la reacción de descomposición del hidrocarburo, en los primeros instantes, sobre los centros activos se empieza a formar carburo del metal. La partícula de metal todavía se encuentra anclada directamente sobre el soporte.

2. Comienza la segregación del carbón desde la superficie hacia el seno de la partícula metálica.

3. El carbón, una vez que se encuentra dentro de la partícula metálica, segrega hacia el soporte. Es decir, se produce la difusión del carbón en la partícula metálica.

4. Una vez que el carbón llega al límite de la partícula metálica con el soporte, comienza a acumularse entre la partícula metálica y el soporte. Se produce la nucleación de los filamentos de carbón.

5. Los filamentos de carbono crecen sobre el soporte "elevando" la partícula metálica. La reacción continúa sobre el catalizador.

6. Conforme avanza la reacción, el catalizador puede estar desactivándose de forma simultánea. Sobre la partícula metálica puede acumularse coque que no es capaz de difundir a través de la partícula sino que la cubre y la encapsula.

7. Finalmente, si la cantidad de coque encapsulante es suficiente, el catalizador llegará a perder su actividad. No obstante, este coque encapsulante puede ser gasificado por el hidrógeno presente en la reacción regenerando parte de la actividad del catalizador.

La descripción físico-química de las etapas involucradas en el proceso de crecimiento de los CNTs ha sido normalmente abordada desde modelos cinéticos que tienen en cuenta únicamente algunas de dichas etapas, como por ejemplo, nucleación y crecimiento inicial (Louchev et al., 2003). Otros modelos propuestos describen el proceso en estado estacionario (Alstrup y Tavares, 1993; Snoeck et al., 1997b; Tavares et al., 1996) sin considerar que es fuertemente dependiente del tiempo. Estos modelos se usan normalmente para ajustar datos experimentales de: i) velocidad de formación de carbón estacionario en función de las condiciones de operación (Demichelli et al., 1991; Tavares et al., 1996; Snoeck et al., 1997b; Toebes et al., 2002); ii) evolución a lo largo del tiempo de la velocidad de formación de carbón (Kushinov et al., 1998; Zhang y Smith, 2005; Švrček et al., 2006), y iii) evolución a lo largo del tiempo de la masa (o longitud de los filamentos) de carbón acumulado (Murakami et al., 2003; Maruyama et al., 2005; Einarsson et al., 2008a y

b; Villacampa et al., 2003; Pérez-Cabero et al., 2004; Amama et al., 2009; Monzón et al., 2008; Poretzky et al., 2005).

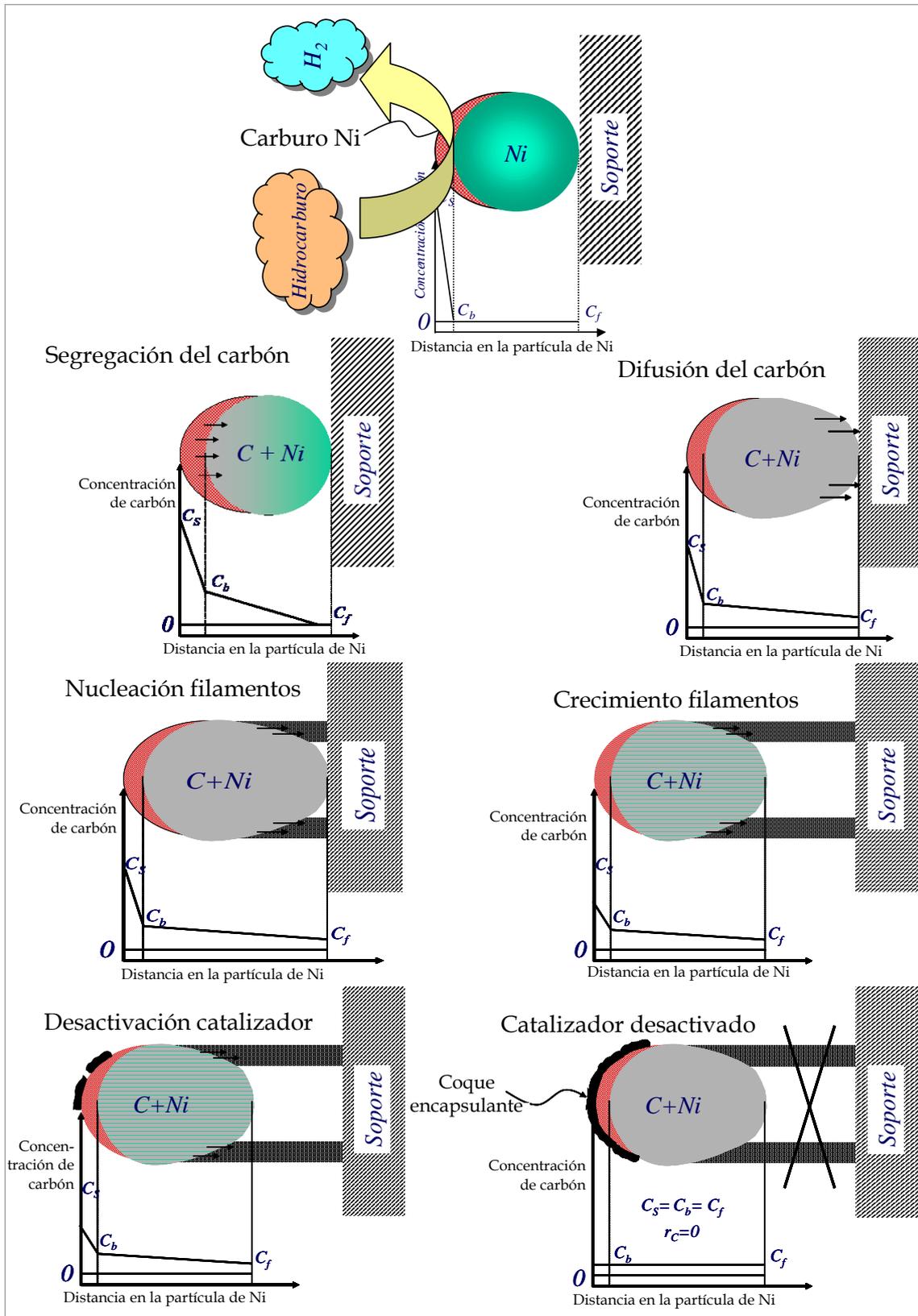


Figura III-1: Mecanismo detallado de formación de filamentos de carbón según el modelo de transporte difusivo de carbón.

Una descripción rigurosa de todas estas etapas implica necesariamente la obtención de modelos matemáticamente muy complejos, con un gran número de parámetros, que eventualmente dificultan su aplicación en el análisis de los datos experimentales. Por otra parte, los modelos más sencillos son usados frecuentemente debido a su fácil aplicación y entendimiento, aunque dichos modelos son incapaces de describir el proceso completo de manera precisa. La forma de llegar a un compromiso entre un caso y otro es encontrar modelos que tengan en consideración las etapas críticas principales del proceso sin incrementar excesivamente su complejidad matemática y, en consecuencia, el número de parámetros.

En cualquier caso, es necesario tener una cantidad suficiente de datos experimentales precisos, para lo cual son especialmente adecuadas las técnicas *in situ*. Dentro de estas técnicas *in situ*, las más utilizadas comúnmente para el seguimiento del crecimiento de los filamentos de carbón son: (i) HR-TEM medioambiental (Rodríguez-Manzo et al., 2007; Helveg et al., 2004; Lin et al., 2006; Poretzky et al., 2005; Sharma e Iqbal, 2004; Sharma et al., 2005 y 2007); (ii) absorbanza óptica (Murakami et al., 2003; Maruyama et al., 2005; Einarsson et al., 2008a y b; Vinten et al., 2009); (iii) dispersión Raman (Chiashi et al., 2004 y 2007; Picher et al., 2009) y GRI (Global Raman Imaging) (Kaminska et al., 2007; Finnie et al., 2009); (iv) reflectividad de tiempo resuelto (TRR) de haces láser (Poretzky et al., 2005; Kim et al., 2003; Geohegan et al., 2003; Meshot y Hart, 2008), (v) análisis de gas mediante espectrometría de masas de gases evolucionados en el tiempo (Monzón et al., 2008; Mora y Harutyunyan, 2008); (vi) técnicas termogravimétricas (Villacampa et al., 2003; Pérez-Cabero et al., 2004; Švrček et al., 2006; Chen et al., 2005; Dussault et al., 2007); (vii) videografía mediante el uso de microscopía óptica (Vinten et al., 2010; Poretzky et al., 2008) y (viii) DMA (Differential Electrical Mobility), aplicable al método CVD de catalizador flotante (Moisala et al., 2005; Kim et al., 2006). Adicionalmente, las imágenes SEM tomadas a diferentes tiempos de reacción han sido utilizadas para el seguimiento de la cinética de crecimiento de nanotubos de carbono de pared simple verticalmente alineados (VA-SWCNT) (Zhang et al., 2006 y 2008).

Nuestro grupo ha desarrollado modelos cinéticos para investigar el crecimiento de los nanotubos de carbono. Estos modelos fueron aplicados en el estudio de los datos obtenidos mediante sistemas termogravimétricos in situ en reacciones con diferentes fuentes de carbono y diferentes catalizadores (Villacampa et al., 2003; Pérez-Cabero et al., 2004; Chen et al., 2005; Dussault et al., 2007; Benito et al., 2009). En los diferentes ejemplos analizados, se han considerado las etapas de desactivación-regeneración (Pérez-Cabero et al., 2004; Vinten et al., 2010), activación del catalizador (Monzón et al., 2008), o cese del crecimiento por impedimentos estéricos (Monzón et al., 2008).

No obstante, no se ha podido alcanzar una descripción adecuada del período de inducción inicial crítico. De hecho, la evolución del resto de las etapas está determinada por este período inicial de tiempo, cuando tiene lugar algo de carburización superficial de las nanopartículas metálicas y nucleación de los nanotubos de carbono. Se ha observado que este período de tiempo es fuertemente dependiente de las condiciones de operación (Villacampa et al., 2003; Chiashi et al., 2007). De este modo, se ha encontrado que el período de inducción es mayor conforme disminuye la presión parcial de la fuente de carbono (Villacampa et al., 2003; Chiashi et al., 2007; Mora y Harutyunyan, 2008; Dussault et al., 2007), indicando que la etapa inicial de carburización-nucleación está controlada por la alimentación de átomos de carbono.

A continuación se presenta el modelo que se ha aplicado en los ajustes cinéticos de los datos experimentales, modelo que abarca las consideraciones mencionadas anteriormente, y especialmente tiene en cuenta la etapa inicial de carburización-nucleación y el cese de crecimiento de producto, debido a la desactivación del catalizador y/o por efecto de los impedimentos estéricos. No obstante, se ha intentado reducir el número de ecuaciones empíricas usando parámetros con un significado físico-químico.

III.2 MODELO CINÉTICO DE FORMACIÓN DE CARBÓN

En la Figura III-2 se representa un esquema simplificado de las interfases desarrolladas en el sistema “fase gas/catalizador/CNT” durante el crecimiento de los filamentos de carbono.

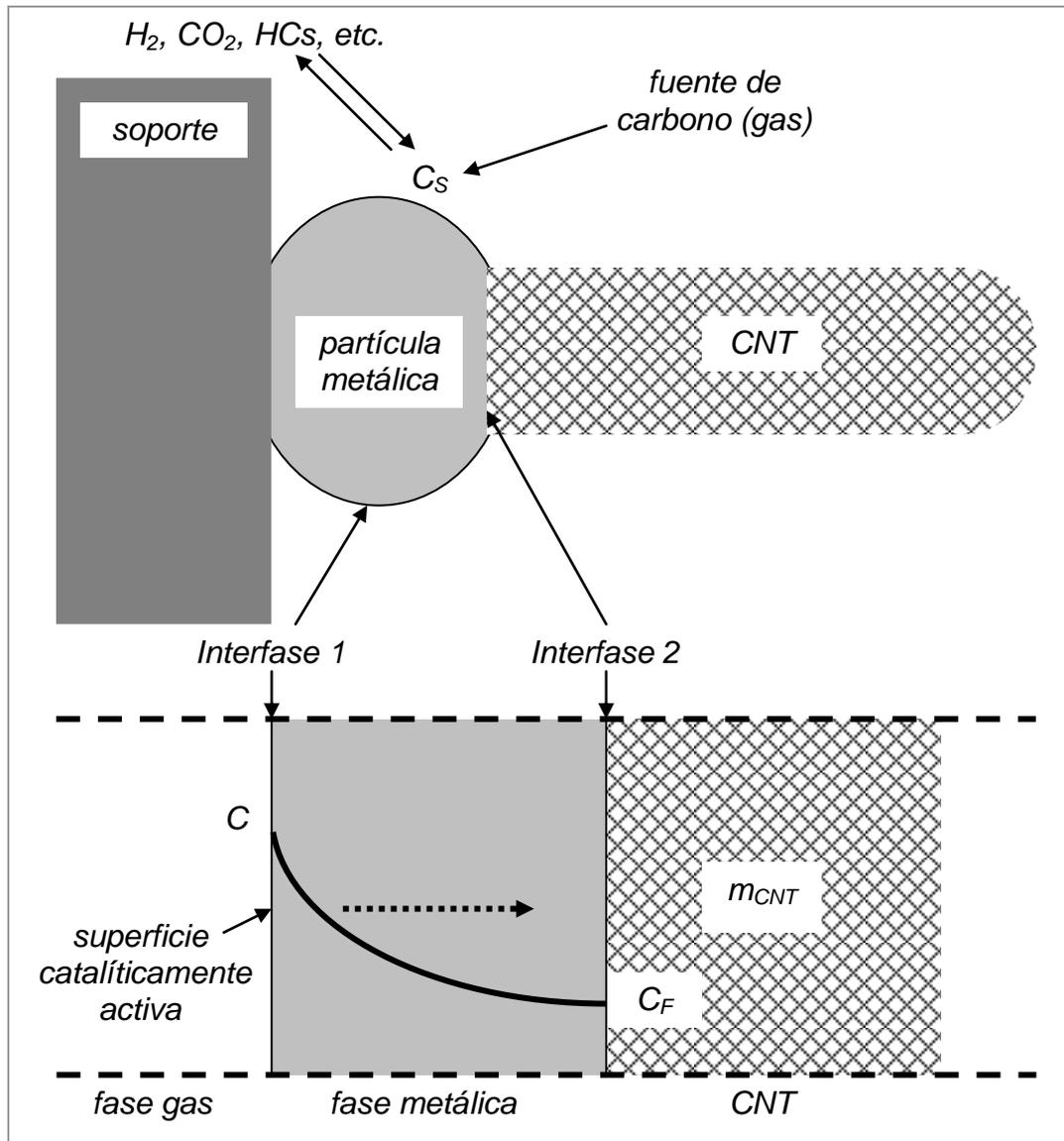


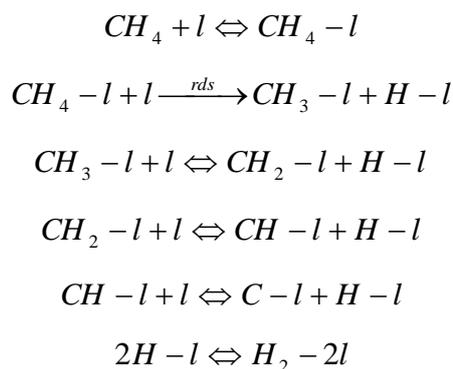
Figura III-2: Esquema de las interfases desarrolladas en el sistema fase gas/catalizador/CNT durante el crecimiento de los CNT.

Después de la descomposición del hidrocarburo (u otra fuente de carbono), los ad-átomos de carbono y el hidrógeno gaseosos (o CO_2) y otros hidrocarburos, son depositados sobre la superficie de las nanopartículas metálicas. Dichos ad-átomos difunden desde la *interfase 1* hasta la *interfase 2* donde, después de la

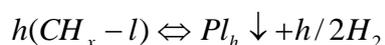
nucleación, se incorporan a los nanotubos de carbono. Adicionalmente, otros fenómenos como la desactivación del catalizador o impedimento estérico pueden ocurrir simultáneamente disminuyendo e incluso finalizando el crecimiento de fibras. En los siguientes párrafos se presenta la descripción cinética de todas estas etapas.

III.2.1 Descomposición del hidrocarburo o fuente de carbono sobre la superficie catalítica

A modo de ejemplo, se ha tomado el caso de la descomposición catalítica del metano, uno de los procesos más comúnmente usados. Pueden considerarse otras fuentes de carbono en el mismo sentido. El mecanismo de descomposición de metano puede expresarse a través de las siguientes etapas individuales (Snoeck et al., 1997a y b):



Los átomos de carbono y el hidrógeno gaseoso son entonces liberados sobre la superficie del catalizador. En este caso se asume que el número de sitios activos l involucrados es la etapa limitante (denominada como m por la descomposición del metano, siendo su valor 2 (Snoeck et al., 1997a y b)). La etapa de formación reversible de coque encapsulante, el cual desactiva el catalizador, discurre a través de reacciones paralelas de condensación-oligomeración, y pueden expresarse como (Zhang et al., 2008):



P_h es el coque encapsulante y h es el número de sitios activos involucrados en la ecuación de formación de coque (Cavani et al., 1991; Borgna et al., 1994; Rodríguez et al., 1995; Monzón et al., 2003a; Zhang et al., 2008).

III.2.2 Formación de carburo superficial y nucleación de los nanotubos de carbono

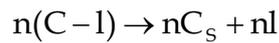
De acuerdo con el mecanismo propuesto por Alstrup en 1988, después de la descomposición del hidrocarburo los átomos remanentes de carbono reaccionan con las nanopartículas metálicas en la superficie, formando un carburo metaestable, que en las condiciones de reacción se descompone liberando átomos de carbono en la sub-superficie metálica. Después de esta etapa de descomposición-segregación, los átomos de carbono se introducen dentro de las partículas metálicas (Alstrup, 1998), determinando en este sentido el valor de la concentración de carbón en la interfase carburo-nanopartículas metálicas.

No obstante, Puretzki et al. (2005) consideran para esta etapa que los átomos de carbono se disuelven en las nanopartículas metálicas, formando una capa fluida y altamente desordenada sobre la superficie de dichas nanopartículas. Debido a que la difusividad del carbono en la capa desordenada es mucho mayor que en la fase sólida y ordenada, los átomos de carbono difunden a lo largo de esta capa y precipitan en un nanotubo. Helveg et al. (2004), basándose en cálculos teóricos funcionales de densidad y en observaciones TEM "in situ", proponen que el crecimiento de nanofibras de carbono en un catalizador Ni-Mg-Al abarca la difusión superficial tanto de los átomos de carbono como de los de níquel. Por tanto, la nucleación y crecimiento de la capa de grafeno se explica como una formación dinámica y reestructuración de los límites escalonados monoatómicos en la superficie del níquel.

En el caso de crecimiento de nanotubos de carbono de pared simple, en el artículo de Monzón et al. (2008) se considera que los átomos de carbono penetran en las nanopartículas metálicas a través de la superficie limpia (interfase 1), y que abandonan la fase metálica a través de la interfase 2 cuando forman los SWNT. La

fuerza impulsora para la difusión superficial o de volumen desde la interfase 1 hasta la interfase 2 es la diferencia de potencial químico entre las dos interfaces. Comparando estos dos caminos de difusión, Lin et al. (2006) consideran que la difusión superficial es dominante debido a su barrera de activación, que es inferior, como consecuencia de su número de coordinación menor. Una vez que la concentración de carbón ha alcanzado un determinado umbral, tiene lugar la nucleación de formas de carbón ordenadas (e.g., hexágonos), formando núcleos de tapones de grafeno (Yamada et al., 2008; Zhao et al., 2005; Ding et al., 2006). El desarrollo de estos topes se debe a la necesidad de minimizar la energía asociada con la nucleación de una capa de grafeno cuando es forzada a crecer y formar un nanotubo (Lin et al., 2006).

En cualquier caso, la etapa de nucleación puede expresarse como:



donde C_s es la concentración de carburo superficial, y tiene unidades de $(g \cdot C/g \cdot \text{catalizador})$. Suponiendo que el proceso de nucleación sigue una cinética autocatalítica (Monzón et al., 2008; Soman y Giorgio, 2009), la velocidad de carburización-nucleación puede expresarse como:

$$r_s = \frac{dC_s}{dt} = \Psi_s (1 + K_s C_s) (C_{s_m} - C_s) \quad \text{Ec. III-1}$$

En esta ecuación, la contribución autocatalítica puede relacionarse con un proceso de autoensamblado (Soman y Giorgio, 2009) que, por ejemplo, ocurre durante la formación de los topes de los SWNT (Yamada et al., 2008; Zhao et al., 2005; Ding et al., 2006). El término Ψ_s representa la función cinética de carburización intrínseca, y para un catalizador dado, su valor depende de las condiciones de reacción. Ψ_s tiene unidades de tiempo^{-1} . C_{s_m} representa la concentración de carburo superficial máxima que se puede alcanzar en la superficie de las partículas metálicas en el lado de la fase gas (interfase 1), y su valor determina el espesor de la capa de carburo. Este espesor ha sido asociado (Poretzky et al., 2005) al número de capas de MWNT que precipitan de las

partículas metálicas. Por otra parte, el valor del parámetro K_S determina el peso del efecto autocatalítico en la cinética de carburización, y tiene unidades de (g · catalizador/g · C).

Asumiendo que el reactor opera bajo condiciones diferenciales, por lo que Ψ_S y K_S son constantes en todas las posiciones del reactor, la integración de la expresión anterior proporciona la evolución de C_S a lo largo del tiempo en términos de grado de carburización, θ_S , como sigue:

$$\theta_S = \frac{C_S}{C_{S_m}} = \frac{S_0 - \exp(-\Psi_C t)}{S_0 + K'_S \exp(-\Psi_C t)} \quad \text{Ec. III-2a}$$

Donde los términos Ψ_C , K'_S , θ_{S_0} y S_0 vienen dados por:

$$\begin{aligned} \Psi_C &= \Psi_S(1 + K'_S); K'_S = K_S C_{S_m} \\ \theta_{S_0} &= \frac{C_{S_0}}{C_{S_m}}; S_0 = \frac{1 + K'_S \cdot \theta_{S_0}}{(1 - \theta_{S_0})}; 1 < S_0 < \infty \end{aligned} \quad \text{Ec. III-2b}$$

K'_S es un parámetro adimensional, y Ψ_C representa la función cinética global de carburización, que tiene unidades de tiempo⁻¹. El término S_0 es un parámetro adimensional global relacionado con el grado inicial de carburización. C_{S_0} es la concentración inicial de carburo superficial, y consecuentemente el término θ_{S_0} es el grado inicial de carburización. Normalmente, θ_{S_0} es cero o insignificante, entonces $S_0=1$, y la ecuación III-2a se simplifica a

$$\theta_S = \frac{C_S}{C_{S_m}} = \frac{1 - \exp(-\Psi_C t)}{1 + K'_S \exp(-\Psi_C t)} \quad \text{Ec. III-2c}$$

En términos de evolución con el tiempo, la velocidad de carburización superficial puede expresarse también de la siguiente forma:

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = \frac{C_{S_m} S_0 \cdot \Psi_C (1 + K'_S) \exp(-\Psi_C t)}{(S_0 + K'_S \exp(-\Psi_C t))^2} \quad \text{Ec. III-3}$$

De esta última expresión se deduce que r_s atraviesa un máximo, $(r_s)_{\max}$, a un tiempo, t_s , igual a:

$$t_s = \frac{\ln(K'_s / S_0)}{\Psi_s(1 + K'_s)}; (r_s)_{\max} = \frac{C_{S_m} S_0 \Psi_s (1 + K'_s)^2}{2 K'_s} \quad \text{Ec. III-4}$$

Teniendo en cuenta esta expresión, la ecuación III-2a puede ser reescrita como:

$$\theta_s = \frac{C_s}{C_{S_m}} = \frac{\left(1 - \frac{1}{K'_s} \exp(-(t - t_s)/\tau_s)\right)}{(1 + \exp(-(t - t_s)/\tau_s))}; \tau_s = \frac{1}{\Psi_c} \quad \text{Ec. III-5}$$

El término τ_s puede ser considerado como el tiempo de vida del proceso de carburización. Considerando la ecuación III-1 como el modelo cinético de carburización, pueden tenerse en cuenta diversos casos particulares. De este modo, si el valor de K'_s es cero, o si dicho valor es muy bajo en comparación con Ψ_s , la contribución autocatalítica es despreciable, y entonces la cinética de carburización se describe mediante una expresión de primer orden:

$$\frac{dC_s}{dt} = \Psi_s(C_{S_m} - C_s) \Leftrightarrow \theta_s = \frac{C_s}{C_{S_m}} = 1 - (1 - \theta_{s_0}) \exp(-\Psi_s t) \quad \text{Ec. III-6}$$

En este caso, r_s no atraviesa un máximo, decreciendo de manera monótona a lo largo del tiempo. En el caso opuesto, si la contribución autocatalítica es el efecto dominante, esto es, K'_s es muy elevado en comparación con Ψ_s , entonces la función cinética global de carburización se simplifica a $\Psi_c = \Psi_s K'_s$, y la cinética de carburización será:

$$\frac{dC_s}{dt} = \Psi_s K'_s C_s (C_{S_m} - C_s) \Leftrightarrow \theta_s = \frac{C_s}{C_{S_m}} = \frac{1}{1 + \beta \exp(-\Psi_c t)} \quad \text{Ec. III-7}$$

$$\beta = (1 - \theta_{s_0}) / \theta_{s_0}$$

En este caso particular, θ_{s_0} ha de tener un valor distinto de cero para que el proceso de carburización pueda seguir adelante. Finalmente, si la carburización de las nanopartículas metálicas ocurre de manera muy rápida, el valor de Ψ_s será

muy elevado, y C_S alcanzará el valor de C_{Sm} casi instantáneamente, por lo que $C_S=C_{Sm}$, y $\theta_S=1$.

La influencia de los parámetros de carburización, Ψ_S y K_S' , sobre la evolución de la velocidad y del grado de carburización se presenta en la Figura III-3. Los resultados de la simulación en la Figura III-3A indican que conforme aumenta el valor de la función cinética, por ejemplo, debido a un aumento en la concentración del hidrocarburo y/o a un aumento de la temperatura de reacción, la etapa de carburización superficial tiene lugar antes y de manera más rápida. Además, tal y como se deduce de la ecuación III-4, la velocidad de carburización máxima, $(r_S)_{max}$, aparece a tiempos más cortos y alcanza valores superiores.

Si se cambian las condiciones de operación (composición de la alimentación, temperatura de reacción, etc.), además de Ψ_S , el resto de los parámetros cinéticos también cambiarán y el efecto global en la velocidad de crecimiento de los nanotubos de carbono estaría enmascarado. Sin embargo, en el caso de que se comparen dos catalizadores diferentes operando bajo las mismas condiciones, probablemente sus funciones de carburización intrínsecas serán diferentes.

En último término, la afinidad de cada catalizador a carburizarse dependerá de sus propiedades físico-químicas. Estas consideraciones son válidas para todos los parámetros que aparecen en el modelo cinético. El objetivo final en el desarrollo de modelos más fundamentales es establecer la relación entre las propiedades físico-químicas del catalizador, y los parámetros cinéticos intrínsecos que aparecen en cada una de las etapas del crecimiento del material nanocarbonoso.

Por lo que respecta al efecto de K_S' , conforme su valor aumenta, la carburización tiene lugar a tiempos más avanzados, y el valor de $(r_S)_{max}$ se dispara notablemente, según la Figura III-3B. Por ello, K_S' puede considerarse como una medida de la resistencia a la que el efecto autocatalítico tiene lugar durante la etapa de carburización. Cuanto mayor es este parámetro, aparentemente es más

difícil de llevar a cabo esta etapa, y por tanto, el crecimiento de los nanotubos de carbono se ve retrasado; ver Figuras III-4 y III-5.

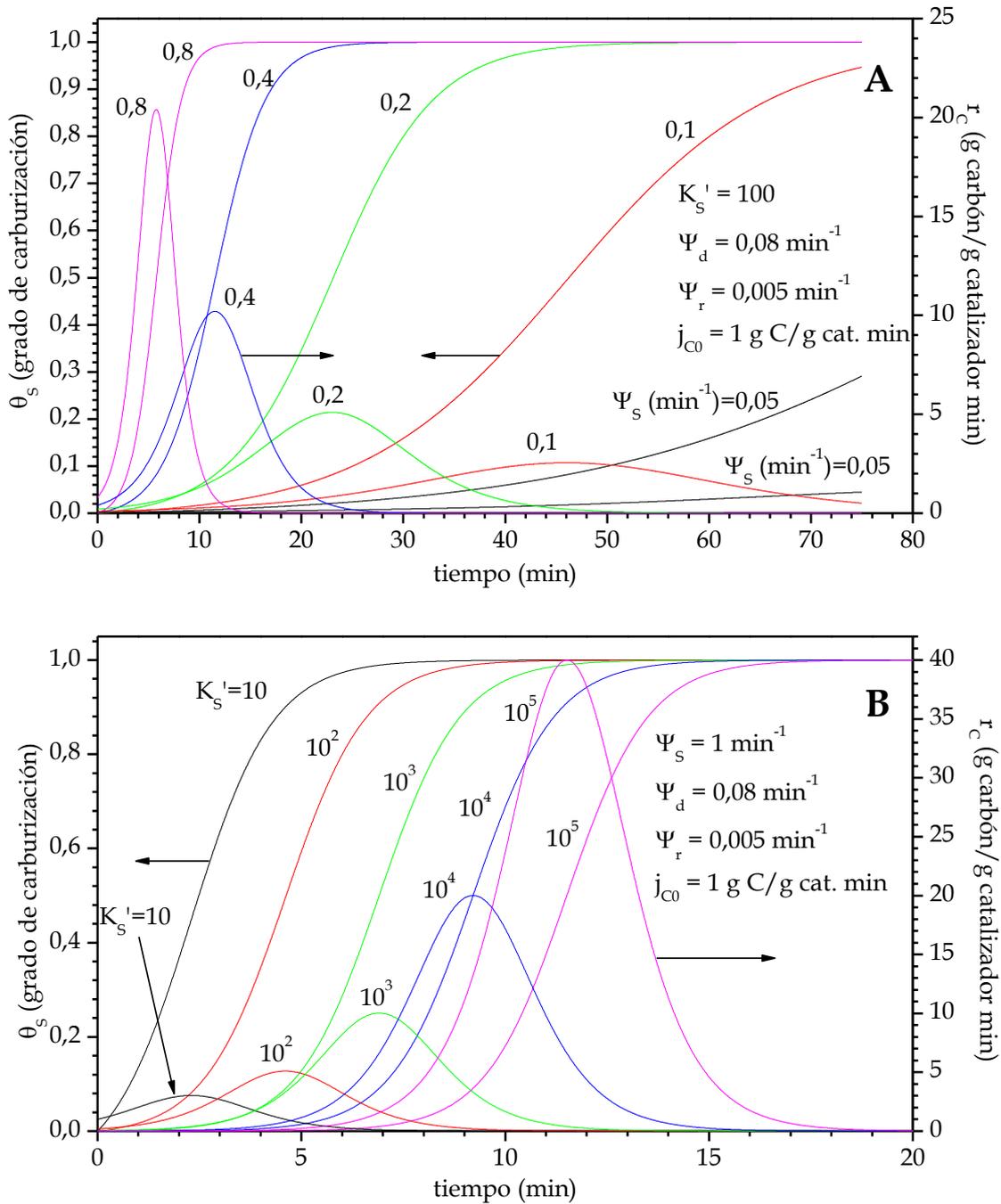


Figura III-3: Efecto de los parámetros Ψ_s (A) y K_s' (B) sobre el grado y la velocidad de carburización. Los valores de r_c en la figura de abajo han sido divididos por los siguientes factores: curva 1, factor = 1; curva 2, factor = 5; curva 3, factor = 25; curva 4, factor = 125 y curva 5, factor = 625.

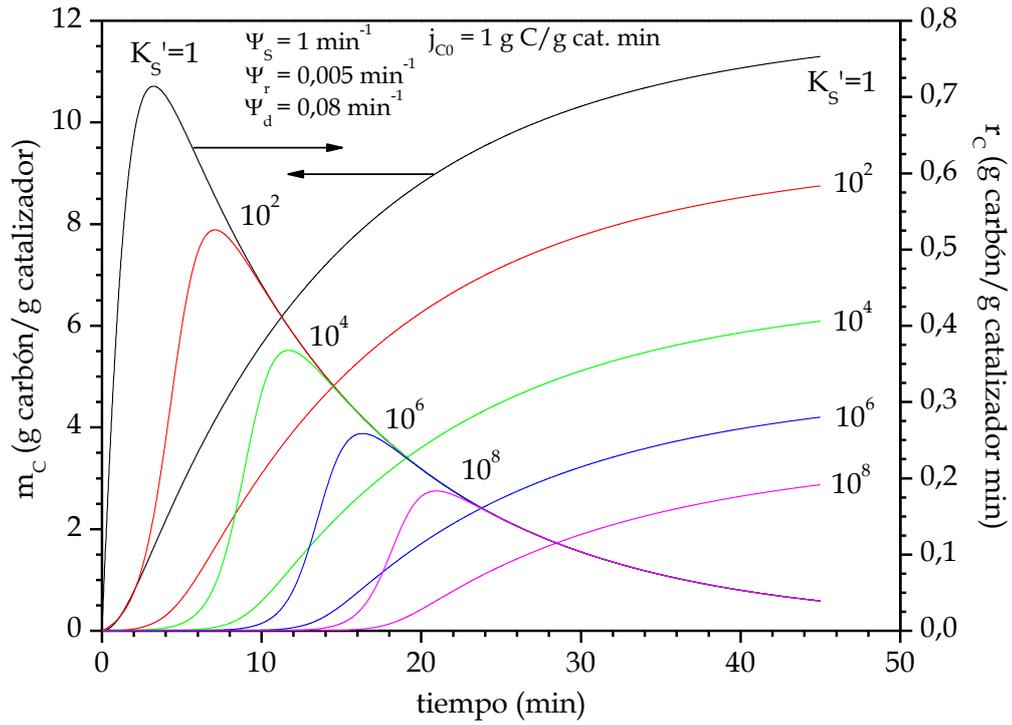


Figura III-4: Efecto del parámetro K_s' sobre la velocidad de reacción y la concentración de carbono. Caso con desactivación del catalizador.

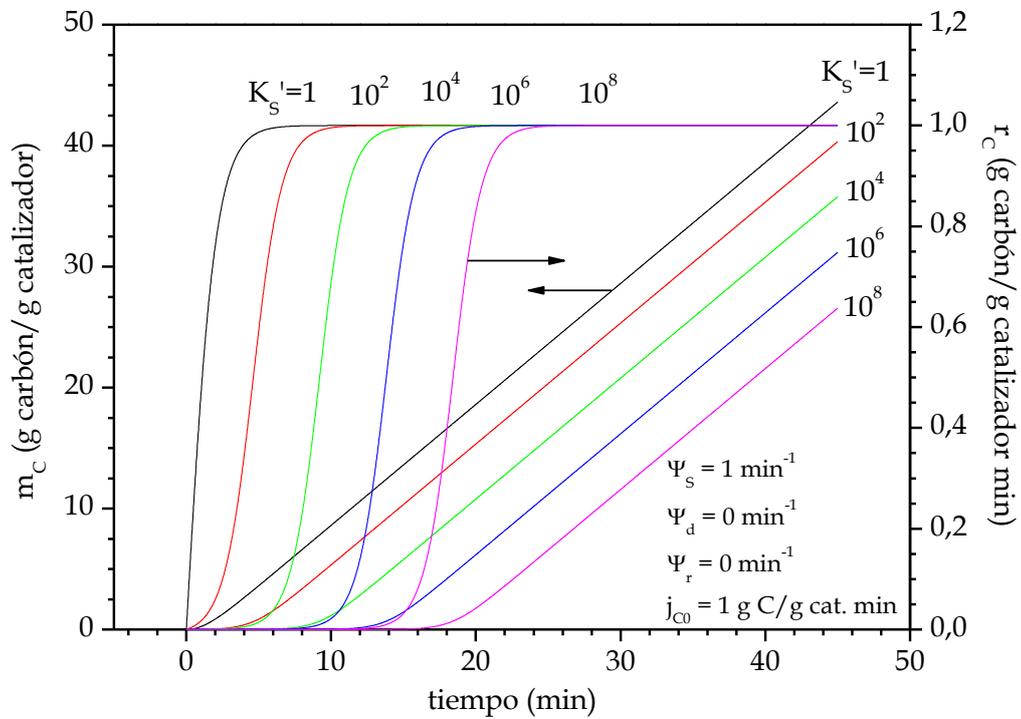


Figura III-5: Efecto del parámetro K_s' sobre la velocidad de reacción y la concentración de carbono. Caso sin desactivación del catalizador ni impedimentos estéricos.

III.2.3 Velocidad de crecimiento de los nanotubos de carbono

Esta etapa comienza con la formación-precipitación de los nanotubos de carbono en la interfase 2. Cuando la concentración ha alcanzado un determinado umbral, se produce la nucleación formando capas de grafeno (Yamada et al., 2008; Zhao et al., 2005; Ding et al., 2006). Este hecho genera la interfase CNT-metal, interfase 2, y el flujo de carbono se mantiene porque la estructura del nanotubo proporciona un sumidero termodinámico para el carbono, y como resultado, la concentración de carbón en la interfase 2 se mantiene bajo. La velocidad del proceso de difusión-precipitación determina la velocidad de formación de los nanotubos de carbono.

Adicionalmente, teniendo en consideración el posible efecto de desactivación del catalizador, la velocidad de formación de los nanotubos de carbono puede expresarse en términos de la actividad catalítica, a , tal y como sigue (Corella y Asua, 1982; Szépe y Levenspiel, 1971):

$$(r_C)_t = (r_C)_0 a; a = (r_C)_t / (r_C)_0 \quad \text{Ec. III-8}$$

El término $(r_C)_0$ corresponde a la velocidad de crecimiento del material nanocarbonoso en ausencia de cualquier fenómeno de desactivación, y puede ser expresado en términos de diferencia de fuerza potencial química entre las interfases 1 y 2 de esta forma (Le Normand et al., 2009):

$$(r_C) = \frac{\partial m_C}{\partial t} = D_{Ce} \nabla C_C \quad \text{Ec. III-9}$$

En esta ecuación, m_C representa la masa del material nanocarbonoso acumulado sobre los catalizadores, y tiene unidades de $(g \cdot C / g \cdot cat)$. El término D_{Ce} es la difusividad efectiva del carbón y depende del tipo de fenómeno difusional (masa, superficie o subsuperficie) que tiene lugar en las nanopartículas metálicas de la interfase 1 a la interfase 2.

Asumiendo difusión unidireccional, esta expresión puede ser simplificada obteniendo

$$(r_C)_0 = \left. \frac{dm_C}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = k_C \cdot (C_S - C_F) \quad \text{Ec. III-10}$$

El término k_C es el coeficiente efectivo de transporte de carbono, tiene unidades de tiempo⁻¹, y depende del tamaño medio de las cristalitas metálicas, del área metálica expuesta y de la difusividad de los átomos de carbono en las nanopartículas metálicas (Rostrup-Nielsen, 1972; Rostrup-Nielsen y Trimm, 1977; Snoeck et al., 1997a y b; Monzón et al., 2008). C_F es la concentración de carbón en la interfase CNT-metal.

En el caso de la descomposición del metano, la estequiometría es:



Por tanto, las velocidades de conversión del metano, de formación de CNTs y producción de hidrógeno están directamente relacionadas de la siguiente manera:

$$(-r_{\text{CH}_4})_t = (r_C)_t = (r_{\text{H}_2})_t / 2 \quad \text{Ec. III-11}$$

Adicionalmente, el balance de materia para el reactivo, metano en este caso concreto, para un reactor de flujo pistón, asumiendo estado pseudo-estacionario, puede expresarse como:

$$\frac{dX_{\text{CH}_4}}{d(W / (F_{\text{CH}_4})_0)} - (r_{\text{CH}_4})_t = 0 \quad \text{Ec. III-12}$$

En esta expresión, X_{CH_4} representa la conversión de metano, $(F_{\text{CH}_4})_0$ el flujo másico de metano que alimenta al reactor y W el peso de catalizador. La solución de esta ecuación diferencial permite el cálculo de la conversión de metano, la producción de hidrógeno y la cantidad total de nanotubos de carbono formados a lo largo del reactor y del tiempo. Considerando que la desactivación producía la formación de coque encapsulante, esta ecuación puede expresarse en términos de la actividad del catalizador, a , (Corella y Asua, 1982; Szépe y Levenspiel, 1971):

$$-(r_{\text{CH}_4})_t = \frac{dX_{\text{CH}_4}}{d(W/(F_{\text{CH}_4})_0)} = (r_c)_0 \cdot a ; a = (r_c)_t / (r_c)_0 \quad \text{Ec. III-13}$$

III.2.4 Desactivación del catalizador

Las principales causas por las que el catalizador se desactiva son la contaminación debido al coque encapsulante, sinterización (o envejecimiento térmico), y envenenamiento (Szépe y Levenspiel, 1971). Es por eso que el ratio de desactivación, $r_d = -da/dt$, ha de ser descrito de acuerdo a un modelo cinético de desactivación adecuado y relacionado con las causas de desactivación (Szépe y Levenspiel, 1971; Bartholomew, 1993 y 2001; Monzón et al., 2003a). De este modo, si la formación de coque encapsulante es parcialmente reversible, el catalizador no sufre una desactivación completa, manteniendo un nivel de actividad residual en estado estacionario. En estas condiciones, la velocidad neta de variación de la actividad puede expresarse como (Rodríguez et al., 1995)

$$r_d = -\frac{da}{dt} = \psi_d \cdot a^d - \psi_r (a^{d_m} - a) \quad \text{Ec. III-14}$$

Los términos Ψ_d y Ψ_r son, respectivamente, las “funciones cinéticas de desactivación y regeneración”, y ambas dependen de las condiciones de operación durante el proceso CCVD. Si la caída de actividad es irreversible, entonces $\Psi_r = 0$, y la velocidad de desactivación equivale a (Corella y Asua, 1982; Szépe y Levenspiel, 1971)

$$r_d = -\frac{da}{dt} = \psi_d \cdot a^d \quad \text{Ec. III-15}$$

Ha de tenerse en consideración que, en estas expresiones, los valores de los órdenes cinéticos d y d_m dependen del mecanismo de reacción, y por tanto, del número de sitios activos involucrados en las etapas controlantes de la reacción principal (m) y de la desactivación (h) (Corella y Asua, 1982; Rodríguez et al., 1995): $d = (m+h-1)/m$ y $d_m = (m+1)/m$. Por ello, sólo valores con un significado físico real para m y h , es decir, 1 o 2, son evaluados. De hecho, casos que

involucren 3 o más sitios activos en una etapa elemental no se consideran ya que son bastante poco probables (Vannice, 2005). Esto significa que m y h no son parámetros de ajuste, y en consecuencia sus valores han de ser seleccionados antes del ajuste de los datos.

Para el caso de desactivación debida a sinterización del metal, Bartholomew (1993, 2001) mostró que la siguiente ecuación empírica describe la mayoría de los casos:

$$r_d = -\frac{da}{dt} = k_{ds} (a - a_s)^n; n=1 \text{ ó } 2 \quad \text{Ec. III-16}$$

El término a_s es la actividad residual del catalizador. k_{ds} es la constante cinética de desactivación por sinterización, y n es el orden de desactivación cinético. Monzón et al. (2003b) mostraron que cuando $n=1$, esta última ecuación es un caso particular de la Ec. III-14 para un proceso reversible de sinterización-redispersión.

III.2.5 Impedimento estérico

Para el caso particular de nanotubos de carbono de pared simple se ha considerado además que el crecimiento en catalizadores porosos puede disminuir como consecuencia del impedimento estérico (Amama et al., 2009; Monzón et al., 2008). De este modo, para los típicos catalizadores porosos de elevada área superficial, este impedimento puede aparecer cuando la longitud de las nanofibras o nanotubos de carbono es comparable al diámetro de los poros del catalizador, el cual puede ser del orden de docenas de nanómetros o incluso más pequeño. En esta situación, el proceso de crecimiento es finalmente obstaculizado debido a la falta de espacio para el desplazamiento dentro de los poros, y debido a las interacciones entre los tubos (Monzón et al., 2008). El grado de interacción de un SWNT creciente con el soporte catalítico y/o con otros nanotubos depende del tamaño de poro del catalizador. Cuanto mayor sea el espacio disponible sobre el catalizador, la inserción de nuevos átomos de carbono en la interfase se verá

menos dificultada. Se han hecho consideraciones similares para explicar la desactivación de materiales carbonosos catalíticos utilizados en la producción de hidrógeno mediante descomposición de metano (Lázaro et al., 2008; Serrano et al., 2009). En otros casos, como por ejemplo en el crecimiento de VA-SWNT, Amama et al. (2009) sostienen que el fin del crecimiento tiene lugar como resultado de un acoplamiento químico-mecánico de la superficie de la parte superior de la alfombra de nanotubos, lo que provoca una barrera energética al desplazamiento relativo entre nanotubos vecinos. Meshot y Hart (2008) hicieron consideraciones similares, y averiguaron que el cese del crecimiento está acompañado de una pérdida del alineamiento entre los CNTs. Vinten et al. (2010) averiguaron que para el caso de bosques altos de CNTs, el fin del crecimiento es un efecto combinado entre la tensión creciente en los nanotubos individuales y las fuerzas presentes en el bosque que mantienen a los nanotubos fijados al sustrato y unos a otros.

Todas estas observaciones pueden considerarse como fenómenos de impedimento estérico que retrasan la inserción de nuevos átomos de carbono en la interfase metal-SWNT. Aquí se asume que este efecto de impedimento estérico puede expresarse con una función potencial de la masa acumulada de carbón:

$$C_F = \xi_H m_C^p \quad \text{Ec. III-17}$$

En esta ecuación, ξ_H es el "factor de impedimento". Por otra parte, el valor del orden cinético de impedimento, p , determina si este efecto es progresivo con el tiempo ($p > 1$), o decae con el tiempo ($p < 1$). Los valores de ambos parámetros dependen de la textura del catalizador.

Finalmente, combinando las Ec III-2a, III-8, III-10 y III-17, puede calcularse la velocidad de formación de CNTs mediante la siguiente expresión

$$\frac{dm_C}{dt} + \xi_{HC} \cdot m_C^p \cdot a = \frac{j_{C_0} (S_0 - \exp(-\psi_C t))}{(S_0 + K'_S \exp(-\psi_C t))} \cdot a \quad \text{Ec. III-18}$$

donde los términos ξ_{HC} y j_{C_0} se definen como:

$$\xi_{HC} = \xi_H \cdot k_C; j_{C_0} = C_{S_m} \cdot k_C \quad \text{Ec. III-19}$$

j_{C_0} tiene unidades de (g C/g cat · min) y puede ser considerado como la velocidad de crecimiento de nanotubos de carbono intrínseca para el catalizador fresco. De manera similar, el término ξ_{HC} representa la velocidad constante intrínseca del impedimento estérico, y tiene unidades de (g cat^(1-p)/g C^(1-p) · min).

En resumen, las ecuaciones diferenciales III-14 (o III-16) y III-18 pueden considerarse como un modelo cinético general para el estudio del crecimiento y de la cantidad de nanotubos de carbono formados en el tiempo de reacción, en función de las condiciones de operación y de los efectos potenciales de la desactivación del catalizador y/o impedimentos estéricos. Los parámetros involucrados son ξ_{HC} y p , por lo que respecta al impedimento estérico, Ψ_d y Ψ_r (o k_{as} y a_s) relativos a la desactivación del catalizador, y j_{C_0} , que es la velocidad de crecimiento intrínseca. Este modelo general puede simplificarse para muchos casos particulares, algunos de los cuales se describirán a continuación.

Uno de los aspectos más relevantes de este modelo es la descripción, mediante los parámetros Ψ_s y K_s' en las Ec. III-1 y III-2, de la etapa de carburización. En las Figuras III-4 y III-5 se puede observar que conforme aumenta el valor del parámetro K_s' , el período de inducción se alarga, indicando que cuanto más demande el efecto autocatalítico, mayor es el tiempo necesario para alcanzar el estado inicial de nucleación. En contraste, si K_s' es cero o toma valores bajos, el período de inducción es apenas apreciable porque la carburización tiene lugar muy rápidamente.

Por lo que respecta a los efectos de la desactivación del catalizador, la comparación entre las Figuras III-4 y III-5 pone de manifiesto que ésta causa una disminución en la velocidad de reacción y por tanto, en la cantidad de material nanocarbonoso acumulado sobre el catalizador. Es más, la velocidad de reacción máxima aparece a tiempos superiores, y con un valor inferior (Figura III-4). En relación a la evolución de m_C , un incremento en K_s' provoca una disminución en la cantidad de CNTs que se forman debido a que la desactivación del catalizador

tiene lugar antes de que la etapa de carburización haya sido completada y de que las nanopartículas puedan transportar los átomos de carbono. Por otro lado, si no existe desactivación del catalizador, después del período inicial de inducción la velocidad de reacción aumenta hasta que alcanza un valor final constante (Figura III-5). En consecuencia, el período de inducción m_C aumenta de manera lineal a lo largo del tiempo.

En la Figura III-6 se presentan los resultados relativos al impacto del parámetro Ψ_S , y en la Figura III-7 se hace lo mismo pero considerando que no existe desactivación del catalizador.

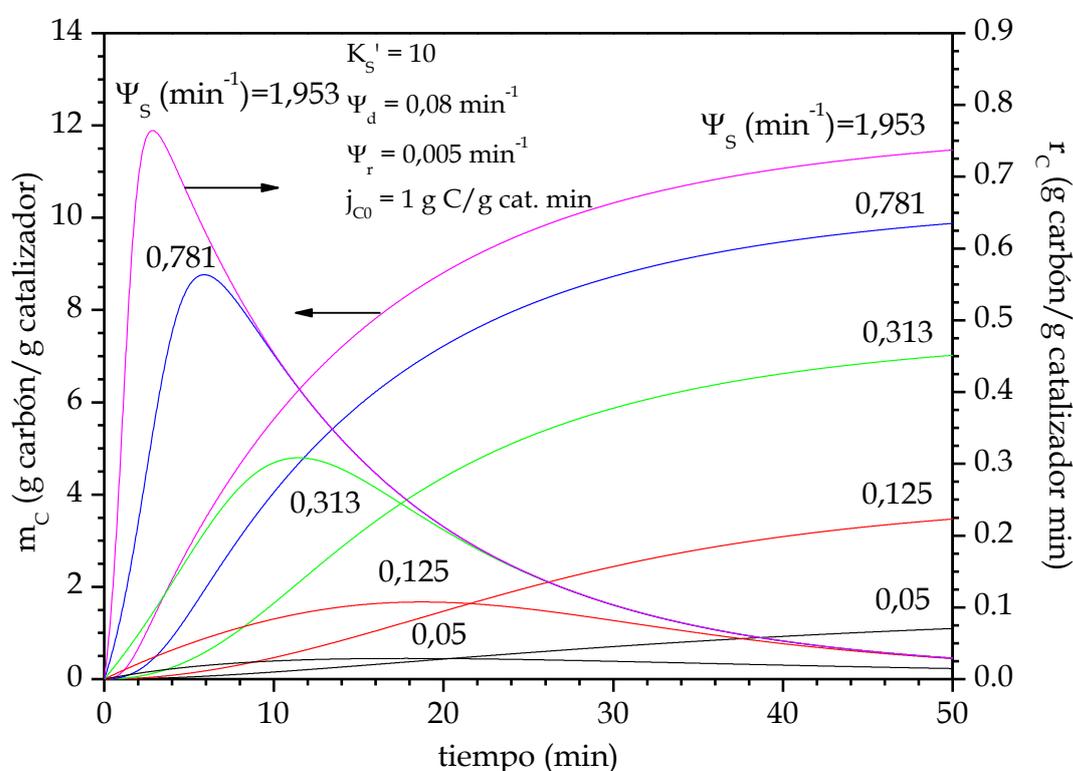


Figura III-6: Efecto del parámetro Ψ_S sobre la concentración de carbono y la velocidad de reacción. Caso con desactivación del catalizador.

Así, un incremento en el valor de Ψ_S causa un acortamiento del período de inducción y simultáneamente un incremento en la velocidad de reacción máxima. Ambos fenómenos son el resultado de que el fin de la etapa de carburización tenga lugar antes de que la desactivación del catalizador esté avanzada. Los resultados en las Figuras III-3 a III-5 corresponden al caso en el que no existe efecto del impedimento estérico ($\xi_{HC}=0$). Sin embargo, se obtendrán resultados similares

cuantitativamente hablando si el cese del crecimiento se produce por el impedimento estérico, o por ambas causas actuando simultáneamente.

A continuación se van a mostrar las ecuaciones correspondientes a una serie de casos particulares del modelo general expuesto.

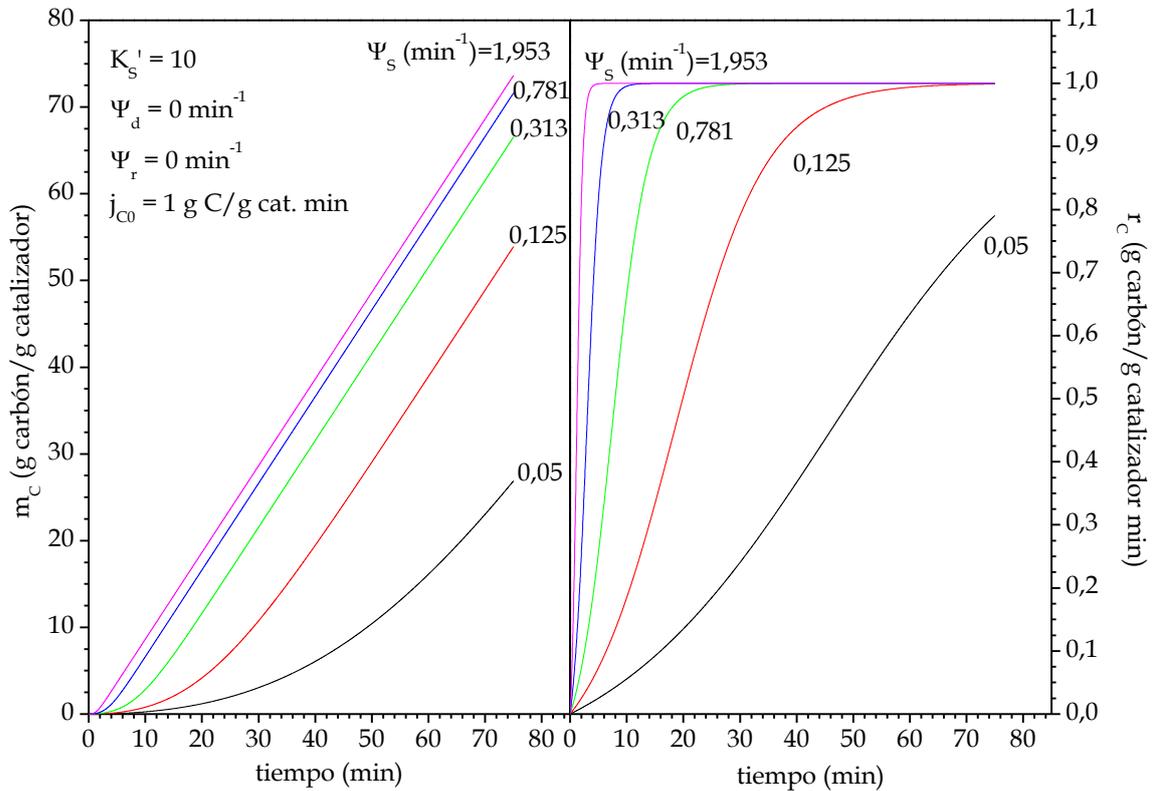


Figura III-7: Efecto del parámetro Ψ_s sobre la concentración de carbono y la velocidad de reacción. Caso sin desactivación del catalizador.

III.2.6 Casos particulares

III.2.6.1 Caso 1. Cese de crecimiento de CNTs únicamente por desactivación del catalizador

Si el crecimiento de los nanotubos de carbono no está limitado por ningún impedimento estérico, $\xi_{HC}=0$, o si el valor de C_F es muy bajo en comparación con el valor de C_S , la Ec. III-18 puede quedar simplificada así:

$$r_c = \frac{dm_c}{dt} = \frac{j_{c_0} (S_0 - \exp(-\psi_c t))}{(S_0 + K'_s \exp(-\psi_c t))} a \tag{Ec. III-20}$$

El valor de la actividad del catalizador, a , se calcula a partir de la Ec. III-14 o III-17 dependiendo de la causa de desactivación, y entonces los parámetros de ajuste, en este caso, son Ψ_d , Ψ_r (o k_{dS} y a_S), j_{C_0} , K_S' y Ψ_S . El descenso de la actividad está causado por la formación reversible de coque encapsulante, la ecuación explícita para la relación entre actividad y tiempo depende de los valores de m y h . Por ejemplo, en el caso más simple, $m=h=1$, la velocidad de desactivación y la actividad del catalizador se determinan a partir de las siguientes expresiones:

$$r_d = -\frac{da}{dt} = \Psi_d a - \Psi_r \cdot (1-a) \Leftrightarrow a = a_S + (1-a_S) \exp(-(\Psi_d + \Psi_r)t)$$

$$a_S = \Psi_r / (\Psi_d + \Psi_r) \quad \text{Ec. III-21}$$

El término a_S representa la actividad residual del catalizador. También se ha utilizado esta expresión para describir otras causas de desactivación, como la sinterización-redispersión de catalizadores soportados (Monzón et al., 2003b), que podría incluir el caso de sinterización por envejecimiento mediante el mecanismo de Ostwald (Amama et al., 2009).

A continuación, m_C puede calcularse integrando numéricamente la siguiente ecuación:

$$\frac{dm_C}{dt} = \frac{j_{C_0} (S_0 - \exp(-\Psi_C t))}{(S_0 + K_S' \exp(-\Psi_C t))} (a_S + (1-a_S) \exp(-(\Psi_d + \Psi_r)t)) \quad \text{Ec. III-22}$$

Si la desactivación es irreversible, $\Psi_r=a_S=0$, y la etapa de carburización se produce muy deprisa, es decir, $K_S' \rightarrow 0$ y Ψ_S es muy elevado, entonces $C_S=C_{S_m}$. En estas condiciones la Ec. III-22 termina siendo el caso más sencillo:

$$\frac{dm_C}{dt} = j_{C_0} \exp(-\Psi_d t) \quad \text{Ec. III-23a}$$

Tras la integración, se obtiene que

$$m_C(t) = \frac{j_{C_0}}{\Psi_d} (1 - \exp(-\Psi_d t)) \quad \text{Ec. III-23b}$$

La Ec. III-23b es formalmente igual a la usada para describir muchos estudios de la producción de capas de nanotubos de carbono de pared simple alineados verticalmente, VA-SWNT, incluyendo el llamado proceso de súper crecimiento (Einarsson et al., 2008a y b; Futaba et al., 2005; Vinten et al., 2009; Picher et al., 2009; Zhang et al., 2008):

$$H(t) = \gamma_0 \tau_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right) \quad \text{Ec. III-24}$$

La equivalencia entre los parámetros cinéticos de ambos modelos viene dada por

$$H(t) \propto m_C(t); \gamma_0 \propto j_{C_0}; \tau_0 = 1/\psi_d \quad \text{Ec. III-25}$$

Si los VA-SWNT no son totalmente rectos, la relación real masa~altura podría ser medida y correlacionada experimentalmente, y entonces usar esa correlación como calibrado.

En resumen, la Ec. III-24 puede ser considerada como un caso particular del modelo general descrito. Es obvio que para los casos descritos mediante las Ec. III-18, III-23a y III-23b, hay otros muchos que pueden ser fácilmente deducidos y aplicados para cada estudio particular. Por ejemplo, si $\theta_{S0}=0$, y la etapa de carburización se describe mediante la Ec. III-6, en lugar de considerar que $C_S=C_{Sm}$, se obtiene el siguiente caso intermedio:

$$m_C = j_{C_0} \left(\frac{(1 - \exp(-(\psi_d + \psi_s)t))}{\psi_d + \psi_s} - \frac{(1 - \exp(-\psi_s t))}{\psi_s} \right) \quad \text{Ec. III-26a}$$

$$r_C = j_{C_0} (1 - \exp(-\psi_s t)) \exp(-\psi_d t) \quad \text{Ec. III-26b}$$

Estas ecuaciones pueden ser aplicadas en el análisis de los datos de supercrecimiento de VA-SWNT.

III.2.6.2 Caso 2. Cese del crecimiento de CNT únicamente por impedimento estérico

Si el catalizador no sufre desactivación, por lo que $a=1$, y el cese del crecimiento se debe únicamente al impedimento estérico, r_C se calcula como:

$$\frac{dm_C}{dt} + \xi_{HC} m_C^p = \frac{j_{C_0} (S_0 - \exp(-\Psi_C t))}{(S_0 + K_S' \exp(-\Psi_C t))} \quad \text{Ec. III-27}$$

En esta expresión, los parámetros de ajuste son ξ_{HC} , p , j_{C_0} , K_S' y Ψ_S . Al igual que en el caso precedente, si $p=1$, la etapa de carburización-nucleación transcurre rápidamente, $K_S' \rightarrow 0$, Ψ_S es muy elevado y $C_S = C_{Sm}$; en consecuencia, la Ec. III-27 queda simplificada a:

$$\frac{dm_C}{dt} + \xi_{HC} m_C = j_{C_0} \quad \text{Ec. III-28a}$$

La solución analítica a esta ecuación es:

$$m_C(t) = \frac{j_{C_0}}{\xi_{FC}} (1 - \exp(-\xi_{FC} t)) \quad \text{Ec. III-28b}$$

Estas expresiones son idénticas a las Ec. III-23a y 23b, reemplazando Ψ_d por ξ_{HC} . Este resultado indica además que mediante únicamente estudios cinéticos, no es fácil distinguir cuál es la verdadera razón o razones subyacentes para el cese del crecimiento de CNTs. De hecho, las causas aquí consideradas pueden actuar simultáneamente, complicando de manera notoria la explicación de los parámetros y requiriendo el diseño previo de un cuidadoso estudio experimental para obtener dichos parámetros.

III.2.6.3 Caso 3. No hay efecto del impedimento estérico o de la desactivación del catalizador

Este caso corresponde a la situación más sencilla, en la que la velocidad de crecimiento se mantiene a lo largo de la reacción (Yamada et al., 2008; Louchev et al., 2003). En esta situación la Ec. III-18 queda simplificada de la siguiente manera

$$(r_c)_t = \frac{dm_c}{dt} = j_{c_0} \left(\frac{S_0 - \exp(-\psi_c t)}{S_0 + K'_s \exp(\psi_c t)} \right) \quad \text{Ec. III-29a}$$

Integrando analíticamente esta expresión, se obtiene

$$m_c(t) = j_{c_0} \left[t + \left(\frac{K'_s + 1}{\psi_c K'_s} \right) \ln \left(\frac{(S_0 + K'_s \exp(-\psi_c t))}{S_0 + K'_s} \right) \right] \quad \text{Ec. III-29b}$$

Esta solución está representada en las curvas correspondientes a la evolución de m_c en la Figura III-5.

III.2.7 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales

En las Figura III-8 se muestran dos ejemplos tomados de un estudio cinético de crecimiento de VA-SWCNT, sintetizados mediante deposición catalítica en fase vapor de etanol (Einarsson et al., 2008b). En él, los autores analizan el efecto de la presión parcial de etanol y de la temperatura de síntesis sobre la evolución con el tiempo del espesor de los VA-SWCNT. El análisis cinético de los resultados obtenidos se ha efectuado usando un modelo cinético que corresponde a la Ec. III-24, y que aquí se denomina el Modelo Exponencial. Dicho modelo es un caso particular del Modelo Fenomenológico descrito mediante la Ec. III-18. Las simplificaciones implícitas contenidas en la Ec. III-24 no permiten, por ejemplo, una explicación de la presencia de un máximo en la velocidad de crecimiento, tal y como se muestra en la Figura III-8A, B.

No obstante, normalmente se observa este máximo en este tipo de ensayos (Einarsson et al., 2008b; Villacampa et al., 2003; Pérez-Cabero et al., 2004, Amama et al., 2009; Monzón et al., 2008; Poretzky et al., 2005; Mora y Harutyunyan, 2008). Además, otro fenómeno que se suele observar es la presencia de un período inicial de inducción que el Modelo Exponencial es incapaz de predecir.

Con el fin de conseguir mayor consistencia estadística, se han realizado las estimaciones de los parámetros ajustando simultáneamente tanto la cantidad de

CNT acumulado, como la velocidad de crecimiento. De este modo, las funciones objetivo minimizadas se definen de esta manera:

$$SSR_{\text{Total}} = SSR_1 + SSR_2 \quad \text{Ec. III-30a}$$

$$SSR = \frac{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}})^2}{y_{\text{exp}}} \quad \text{Ec. III-30b}$$

En el caso de SSR_1 , los valores de la variable “ y_{exp} ” corresponden a los datos de porcentaje de nanotubos de carbono formados (o para los ejemplos mostrados, espesor de la capa de VA-SWCNT o intensidad de la banda G), mientras que para SSR_2 “ y_{exp} ” corresponde a los datos de velocidad de crecimiento.

Tal y como se observa en la Figura III-8, los ajustes obtenidos con el Modelo Fenomenológico son más realistas que los obtenidos con el Modelo Exponencial, debido a que éste último no es capaz de explicar la presencia de un valor máximo en la velocidad de reacción. De acuerdo a nuestro modelo, inicialmente la velocidad de crecimiento es cero y conforme la etapa de carburización discurre, la velocidad de reacción aumenta rápidamente alcanzando un máximo. Entonces la velocidad disminuye como consecuencia de la desactivación del catalizador o por impedimentos estéricos. El diferente comportamiento observado en la Figura III-8 es consecuencia de las distintas condiciones de operación utilizadas en ambos casos (Einarsson et al., 2008a). De este modo, la etapa de carburización es muy rápida en la Figura III-8B, $\Psi_5=890 \text{ min}^{-1}$, y la velocidad de reacción máxima aparece muy pronto, en concordancia con la tendencia presentada en la Figura III-6. En este caso, la Ec. III-21 puede ser simplificada como la Ec. III-24 como consecuencia de los valores obtenidos de los parámetros cinéticos, similares para ambos modelos. El número de parámetros usados con nuestro modelo, en este caso 3, es mayor que con el Modelo Exponencial, 2. No obstante, la inclusión de este parámetro adicional, Ψ_5 , está totalmente justificada desde un punto de vista físico.

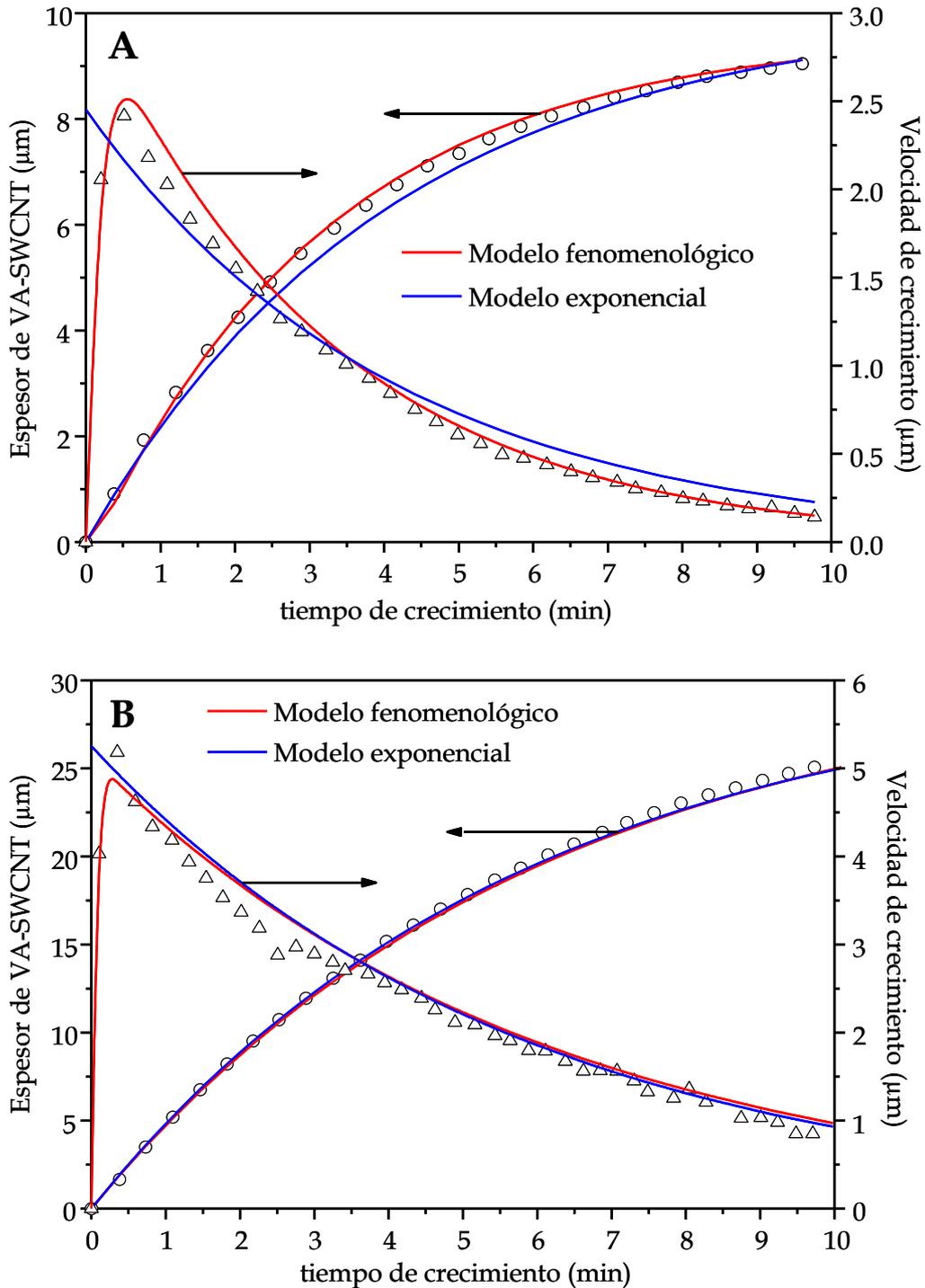


Figura III-8: Comparación entre los ajustes para el espesor de una capa de VA-SWCNT y para la velocidad de crecimiento, datos tomados de la Fig. III-3A, B (Einarsson et al., 2008b). Panel A, datos correspondientes a $\gamma_0=2,7 \mu\text{m}/\text{min}$ y $\tau=3,6 \text{ min}$; panel B, datos correspondientes a $\gamma_0=5,2 \mu\text{m}/\text{min}$ y $\tau=6 \text{ min}$.

Los datos en la Figura III-9 corresponden a un estudio de síntesis de SWNT mediante CCVD, seguido de espectroscopía RAMAN in situ (Chiasi et al., 2007), también llevado a cabo por el grupo de Maruyama. Como se puede observar, la evolución de la intensidad de la señal de la banda G, proporcional a la cantidad de

SWNT formados, muestra un largo período de inducción debido al valor tan bajo de presión parcial de etanol (0,1 Torr) usado durante el experimento. Bajo estas condiciones experimentales, la velocidad de carburización de las partículas metálicas es baja, y por lo tanto el tiempo necesario para completar la nucleación es más elevado, causando un alargamiento del período de inducción. De la Figura III-9 (y de los valores de la Tabla III-1) se deduce que el ajuste obtenido mediante el Modelo Exponencial es claramente peor que el obtenido con el Modelo Fenomenológico.

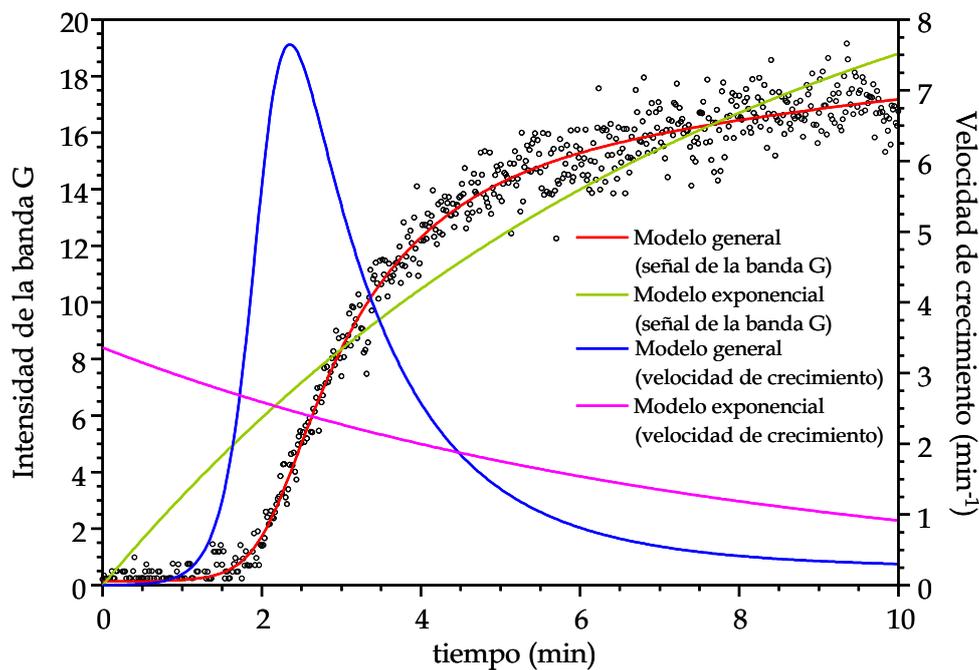


Figura III-9: Comparación entre los ajustes de los datos de intensidad de la banda G obtenidos con los modelos fenomenológico y exponencial. Datos experimentales de Chiasi et al., 2007.

Con respecto a los valores de los parámetros, el ajuste del período de inducción elevado se resuelve mediante el presente modelo proporcionando un valor bajo para el parámetro Ψ_s y un valor elevado para K_s' , en concordancia con las tendencias presentadas en las Figuras III-3 y III-4. La Figura III-9 también muestra la evolución del crecimiento de los nanotubos y la carburización, calculadas mediante los valores paramétricos estimados tras la aplicación del Modelo Fenomenológico. La velocidad inicial de crecimiento tan baja es una consecuencia de la necesidad de una carburización previa de las partículas catalíticas. De este modo, el máximo en la velocidad de crecimiento únicamente es

alcanzado después de que el catalizador esté prácticamente carburizado por completo. Este resultado únicamente se explica mediante nuestro modelo, mientras que el Modelo Exponencial predice que inicialmente la velocidad de reacción es la más elevada.

Tabla III-1: Parámetros cinéticos correspondientes a los datos experimentales de crecimiento de VA-SWCNT. Comparación entre los distintos modelos.

	Modelo Fenomenológico		
	Datos en Figura III-8A	Datos en Figura III-8B	Datos en Figura III-9
j_{CO} (a)	$3,118 \pm 0,041$	$5,131 \pm 0,046$	$0,505 \pm 0,085$
Ψ_S (min ⁻¹)	$7,333 \pm 0,767$	$890,01 \pm 12,45$	$0,00021 \pm 0,00012$
K_S'			$456,4 \pm 338,75$
Ψ_d (min ⁻¹)	$0,311 \pm 0,005$	$0,167 \pm 0,003$	$0,015 \pm 0,001$
Ψ_r (min ⁻¹)			$0,0015 \pm 0,0002$
SSR_{Total}	0,38	1,18	283,8 (b)
	Modelo Exponencial		
	Datos en Figura III-8A	Datos en Figura III-8B	Datos en Figura III-9
$\gamma_0 \propto j_{CO}Z$ (a)	$2,453 \pm 0,111$	$5,252 \pm 0,133$	$0,094 \pm 0,002$
$\tau_0 = 1/\Psi_d$ (min)	$4,111 \pm 0,304$	$5,766 \pm 0,300$	$204,5 \pm 5,8$
SSR_{Total}	7,86	13,19	999,8 (b)

a. Unidades correspondientes a las figuras de donde los datos fueron tomados.

b. En este caso SSR_2 es cero puesto que no hay datos de velocidad de crecimiento.

En líneas generales, se ha mostrado que el modelo cinético fenomenológico puede aplicarse en el análisis de una amplia variedad de estudios cinéticos experimentales de crecimiento de nanotubos mediante CCVD. Así, como propuesta futura, podrá establecerse, gracias a este modelo, la dependencia específica entre los parámetros cinéticos y las diferentes fuentes de carbono, condiciones de operación, tipo y composición del catalizador. Una vez establecida esta relación, es posible seleccionar las condiciones de operación óptimas que maximizan la producción de CNT evitando, o minimizando, la desactivación catalítica.

En los capítulos IV y V se exponen numerosos ejemplos de aplicación del modelo cinético para cada uno de los materiales, obteniendo una serie de parámetros cinéticos que serán comentados.

III.3 RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un modelo cinético que incluye todas las etapas relevantes involucradas en el crecimiento de nanotubos de carbono. Se ha hecho especial hincapié en la importancia de una descripción adecuada de la carburización, nucleación, crecimiento y cese, intentando mejorar los modelos ya existentes. Además, se ha considerado que el cese del crecimiento puede deberse a diferentes razones como por ejemplo la desactivación del catalizador y el efecto del impedimento estérico.

Se han presentado unos ejemplos que indican que el Modelo Fenomenológico presentado es una herramienta de gran utilidad. La estructura modular del modelo propuesto permite tener en consideración de manera directa la influencia de todos estos fenómenos, permitiendo simultáneamente discriminar la influencia de cada etapa. De esta forma, y constituyendo un resultado de gran relevancia, se ha descubierto que la longitud del período inicial de inducción observado durante el crecimiento de las estructuras nanocarbonosas puede ser modulado si se modifican las condiciones de operación, en especial la presión parcial de la fuente de carbono. La longitud de este período puede ser cuantificada a través de los parámetros Ψ_s , K_s' y j_{CO} . En todos los casos los valores obtenidos para los parámetros cinéticos tienen un significado realista desde el punto de vista fisicoquímico derivado del mecanismo de formación de nanotubos de carbono.

Por último, el modelo desarrollado puede simplificarse, y aplicarse con éxito a diferentes situaciones como, por ejemplo, el súper crecimiento de bosques de VA-SWCNT mediante CCVD. La aplicación rigurosa del Modelo Fenomenológico a este tipo de cinéticas permitirá alcanzar una descripción más realista del proceso, lo que constituye el primer paso necesario en la optimización de la producción de este tipo de materiales. En los próximos capítulos se aplicará el presente modelo a los datos experimentales obtenidos a lo largo del presente trabajo, y se discutirán los parámetros cinéticos obtenidos.

CAPÍTULO IV

Malla de acero

AISI 316L

Capítulo IV. Malla de acero AISI 316L

IV.1 Introducción

IV.2 Resultados experimentales

IV.2.1 Caracterización físico-química del material

IV.2.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA)

IV.2.1.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

IV.2.1.3 Difracción de Rayos X (XRD)

IV.2.2 Estudio cinético del material

IV.2.2.1 Selección del número de ciclos e hidrocarburo

IV.2.2.2 Optimización del grado de empaquetamiento del monolito

IV.2.2.3 Selección del caudal de reacción

IV.2.2.4 Influencia de las etapas de pretratamiento del material

IV.2.2.4.1 Pretratamiento ácido

IV.2.2.4.2 Eliminación de la oxidación y/o reducción

IV.2.2.4.3 Temperatura de oxidación

IV.2.2.4.4 Temperatura de reducción

IV.2.2.5 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD

IV.2.2.5.1 Temperatura de reacción

IV.2.2.5.2 Composición de la alimentación

IV.2.2.5.2.1 Presión parcial de hidrógeno

IV.2.2.5.2.2 Presión parcial de etano

IV.2.2.6 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales

IV.2.2.6.1 Influencia del pretratamiento del material

IV.2.2.6.2 Influencia de la temperatura de oxidación

IV.2.2.6.3 Influencia de la temperatura de reducción

IV.2.2.6.4 Influencia de la temperatura de reacción

IV.2.2.6.5 Influencia del porcentaje de hidrógeno en la alimentación

IV.2.2.6.6 Influencia del porcentaje de etano en la alimentación

IV.2.3 Caracterización de las muestras después de reacción

IV.2.3.1 Oxidación a temperatura programada (TPO)

IV.2.3.2 Superficie específica (BET)

IV.2.3.3 Ensayos de adherencia

IV.3 Resumen y conclusiones

IV.3.1 Resumen

IV.3.2 Conclusiones

IV.3.2.1 Hidrocarburo y número de ciclos

IV.3.2.2 Grado de empaquetamiento y caudal de reacción

IV.3.2.3 Pretratamiento del material

IV.3.2.4 Condiciones de operación del proceso

En este capítulo se exponen los principales resultados experimentales obtenidos con la malla de acero de tamizado, que es el material principal de la investigación. Se hará una breve introducción para describir brevemente las características de los aceros inoxidable.

IV.1 INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable son resistentes a la corrosión y al calor; su respuesta al tratamiento térmico depende de la composición, y generalmente se distingue entre aceros martensíticos, ferríticos y austeníticos. La resistencia a la corrosión se consigue gracias a la presencia de una delgada película, adherente y estable de óxido de cromo (o de níquel) que protege al acero contra muchos medios corrosivos. Esta propiedad se da sólo cuando el contenido en cromo supera el 10%.

La presente tesis centra su estudio en los aceros austeníticos. Para designarlos se recurre a un sistema de numeración de tres dígitos, y el primero indica el grupo al que pertenece.

Los aceros austeníticos inoxidable son aceros al cromo-níquel (serie 300) y al cromo-níquel-manganeso (serie 200). Son esencialmente no magnéticos en la condición de recocido y no endurecen por tratamiento térmico. No pueden ser templados, revenidos ni recocidos en la forma ordinaria, debido a que en cualquier estado y a cualquier temperatura están constituidos fundamentalmente por austenita, que tiene una gran estabilidad y no se transforma por enfriamiento rápido en otros constituyentes. El contenido de níquel y cromo total es de al menos un 23%. El acero más típico de este grupo contiene aproximadamente un 18% de cromo y un 8% de níquel, cuya composición es muy similar a la del aquí utilizado; otros contienen 12% de cromo y 12% de níquel, 25% Cr-20% Ni, etc. El acero 18-8 resiste sin oxidarse hasta 800 °C y otros aceros del mismo grupo con 3% de silicio resisten bien hasta 950 °C. El acero 25-20 resiste sin oxidarse temperaturas de hasta 1150 °C. El cromo proporciona la inoxidable, y el níquel tiene por objeto obtener un estado austenítico homogéneo a temperatura

ambiente, donde el acero presenta una resistencia química a la corrosión muy elevada hacia numerosos reactivos. Un grave inconveniente de los aceros inoxidable 18-8 con 0,10% de carbono es que están en el límite de la austenita estable. Cuando se calientan entre 500 y 850 °C, particularmente cuando se quiere soldar, se deposita carburo de cromo en el contorno de los granos. El carbono y cromo necesarios para la formación de una partícula de carburo provienen de las partes adyacentes de la austenita, que quedan empobrecidas de cromo, y si dicho contenido queda por debajo del 12%, puede sufrir corrosión intergranular. Para prevenirlo, una opción es disminuir la proporción de carbono hasta un 0,02%. Por otra parte, los aceros cromo-níquel 18-8, con un 2-4% de molibdeno resisten mejor cierta clase de corrosión química (Lasheras y Esteban, 1978).

Estos aceros pueden trabajarse de manera sencilla en caliente o en frío tomando precauciones para que endurezcan rápidamente por trabajo. El trabajo en frío les desarrolla una amplia variedad de propiedades magnéticas; en esa condición, el acero puede llegar a mostrar cierto magnetismo. Son además aceros resistentes al impacto y difíciles de maquinarse, salvo que contengan azufre y selenio (los del tipo 303 y 303Se). Por otra parte, muestran la mejor resistencia a altas temperaturas y a la formación de escamas de los aceros inoxidables. Su resistencia a la corrosión es mejor que la de los aceros martensíticos o ferríticos (Avner, 1979; Apraiz Barreiro, 1975).

La aleación base de este grupo de aceros es la 302, empleada para adornos, equipos para manejo de alimentos, cubiertas para aviones, antenas, resortes, productos arquitecturales y en loza. El acero tipo 316 muestra una mayor resistencia a la corrosión que el 302 o 304 debido al contenido en molibdeno. Además, tiene alta resistencia a la fluencia, y se utiliza para equipos químicos, de manejo de carne, fotográfico y de alimentos.

El material utilizado mayoritariamente en esta investigación es **malla metálica industrial de acero inoxidable** (AISI 316L, Filtra®, luz = 111 μm , diámetro de hilo = 63 μm), de la serie fuerte (Figura IV-1). Por tanto, tal y como se ha indicado en los párrafos precedentes, se trata de un acero austenítico, del tipo

17-12-3 (17% de cromo, 12% de níquel y 3% de molibdeno). Es una modificación al bajo carbono del acero 316.

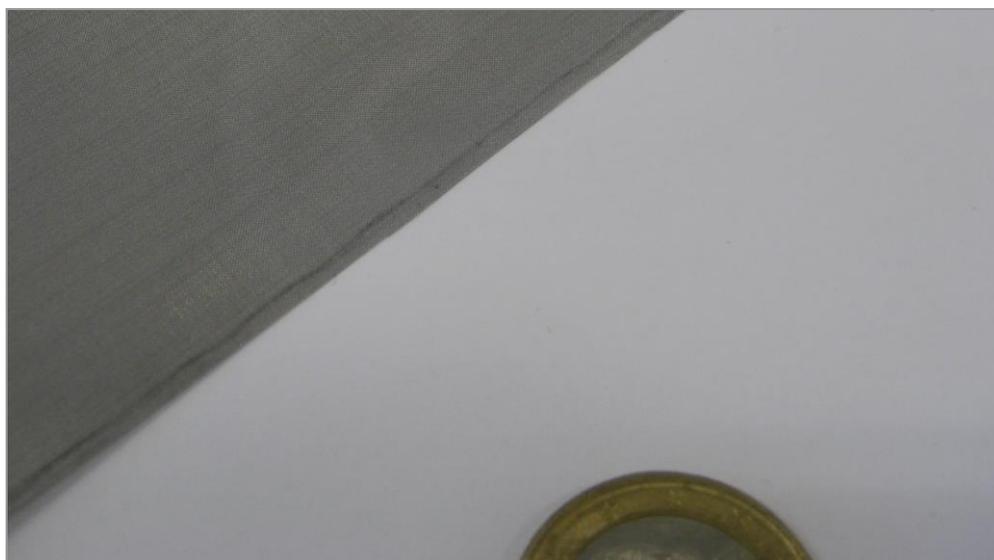


Figura IV-1: Lámina de malla de acero inoxidable AISI 316L.

La composición típica del acero inoxidable 316L se muestra en la Tabla IV-1 (Lasheras y Esteban, 1978). Algunos de los porcentajes se fijan como valor máximo admisible.

Tabla IV-1: Composición típica del acero inoxidable 316L.

% Fe ^a	% Cr	% Ni	% C	% Mn	% Si	% P	% S	% N	% Mo
60-70	16-18	10-14	0,03 máx.	2 máx.	0,75 máx.	0,045 máx.	0,03 máx.	0,10 máx.	2,0-3,0

^a Balance.

El contenido metálico de esta malla hace factible su uso como soporte metálico estructurado.

Para la realización de los ensayos, este material se corta en piezas de tamaño variable y posteriormente se enrollan sobre sí mismas, lo que permite la construcción de monolitos con diferente relación área superficial externa/volumen del monolito. De manera adicional, la malla se somete a un ataque ácido con HCl al 37%, durante media hora, y posterior limpieza con agua destilada y secado, con objeto de preparar la superficie del material para la posterior reacción.

En los siguientes apartados se analizará la influencia de la presencia o ausencia de dicho tratamiento ácido, así como la de otros tipos de pretratamiento.

IV.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este apartado se exponen las características físico-químicas del material, los principales resultados experimentales obtenidos y también la caracterización del material después de reacción.

IV.2.1 Caracterización físico-química del material

La caracterización físico-química del material permite establecer la relación entre las características de éste y su comportamiento en los experimentos posteriores. La malla de acero inoxidable de tipo AISI 316L se ha caracterizado mediante AA (Absorción Atómica), XPS (Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X) y XRD (Difracción de Rayos X).

IV.2.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA)

En la Tabla IV-1 se ha mostrado la composición típica de la aleación AISI 316L. Dada la variabilidad de composición de unas muestras a otras, se comprueban los contenidos de los principales metales mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Para ello, se disuelven pequeñas porciones de malla en agua regia, constituida por HCl y HNO₃ concentrados y calientes, en proporción 3 a 1. Este procedimiento se aplica a malla sin tratar y a malla previamente tratada con ácido clorhídrico al 37%, con el fin de comprobar la influencia de este tratamiento en la composición final del material. En la Tabla IV-2 se recogen los resultados obtenidos en el análisis químico.

Tabla IV-2: Composición real de la malla de acero AISI 316L.

	Malla sin tratar	Malla tratada
% Fe	58,76	59,52
% Cr	17,32	17,00
% Ni	13,17	13,17
% Mn	1,70	1,80

Como se puede apreciar, la composición no varía de manera significativa debido al tratamiento ácido, y todos los valores se sitúan dentro de los intervalos de la Tabla IV-1.

IV.2.1.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Mediante esta técnica se determina la composición química de la superficie de la malla tras cada etapa experimental (Belin y Epron, 2005). Los diagramas aparecen en la Figura IV-2.

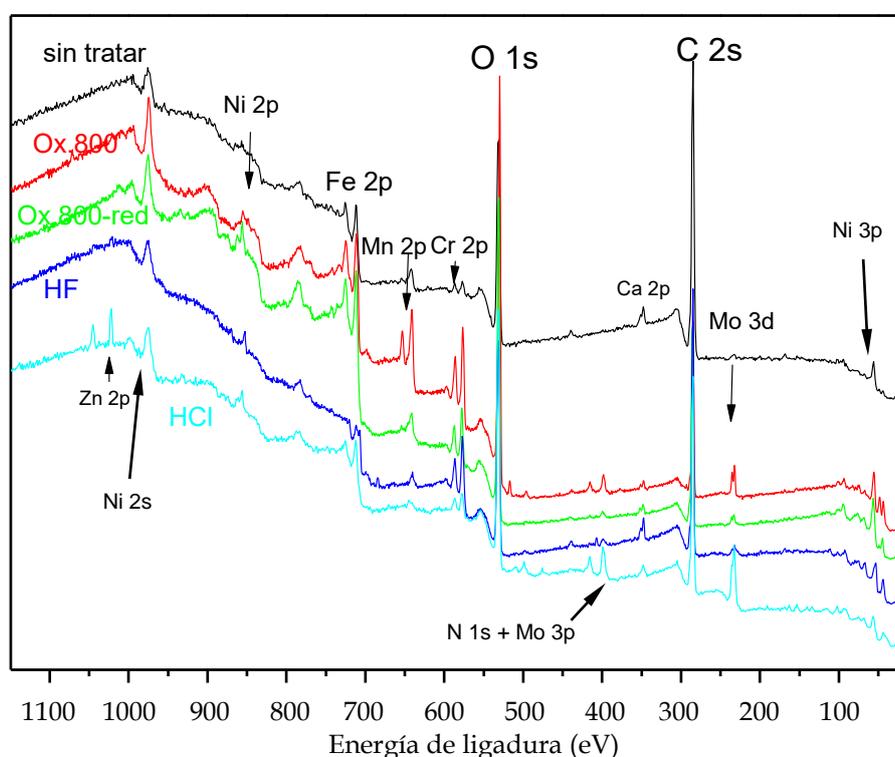


Figura IV-2: Diagrama XPS de la malla de acero AISI 316L tras una serie de tratamientos.

En la Tabla IV-3 se muestran los valores de la energía de ligadura en eV ("binding energy", B.E.) y el porcentaje atómico superficial. Estos porcentajes son únicamente de la superficie, a diferencia de los porcentajes de composición másica mostrados en el apartado IV.2.1.1.

Se han recalculado excluyendo el porcentaje de carbono y de oxígeno, debido a que presentan unos valores elevados derivados de la manipulación de las muestras, enmascarando al resto de elementos.

Para poder interpretar adecuadamente los resultados, ha de tenerse en cuenta que la señal del Mo 3d se superpone casi con la señal del S 2s (230,9 eV) para la malla sin tratar, por lo que probablemente haya azufre, debido a que el S 2p sí que se ha cuantificado. La señal correspondiente a Mo 3p (411,6 eV) se superpone con la del N 1s (409,9 eV), por lo que el pico obtenido es una suma de los dos elementos. Por último, es muy complicado cuantificar el níquel 2p (858,7 eV), ya que se superpone con la señal del hierro 2s (844,6 eV); además, como el níquel detectado superficialmente es bajo, no es posible cuantificar ni el Ni 2s (1008,6 eV) ni el 3p (68,0 eV).

Tabla IV-3: Energía de ligadura (eV) y porcentaje atómico superficial de la malla de acero AISI 316L tras una serie de tratamientos.

Malla	Fe 2p	Cr 2p	Mn 2p	Ni 2p	Ca 2p	S 2p	Mo 3d	Zn 2p
Sin tratar	711 37,55%	577 11,45%	642 15,98%	856 5,46%	348 16,64%	168 10,12%	232 2,80%	-
Tratada con HCl	711 35,42%	577 15,16%	645 3,95%	856 8,41%	348 6,68%	-	233 23,13%	1022 7,26%
Tratada con HF	709 19,05%	577 52,99%	641 5,59%	857 3,03%	347 13,74%	-	232 5,59%	-
Oxidada a 800°C	711 41,12%	576 25,78%	641 22,17%	855 5,04%	347 1,72%	-	232 4,17%	-
Oxidada y reducida a 800°C	711 60,78%	577 17,93%	641 10,48%	856 6,15%	348 2,60%	-	233 2,05%	-

A la vista de estos resultados, se observa que el porcentaje de hierro superficial disminuye tras los diferentes tratamientos ácidos, pero vuelve a aumentar, superando el valor inicial, tras la oxidación y especialmente después de la etapa de reducción (Figura IV-3).

En cuanto al cromo, el tratamiento con HF hace que aumente superficialmente con respecto al valor de la malla sin tratar, mientras el valor del hierro disminuye, como si aparentemente dicho tratamiento afectara en mayor medida al hierro superficial.

Por lo que respecta al manganeso, tiene un valor inicial en superficie de un 16%, y disminuye tras ambos tratamientos ácidos, pero su valor se recupera tras la etapa de reducción. Los porcentajes de níquel obtenidos no son elevados, aunque tal y como se ha comentado previamente, su cuantificación se ve dificultada por la superposición de las señales. Para el calcio, los valores iniciales se mantienen en el tratamiento con HF, pero decrecen después del ataque con HCl, oxidación y reducción. No obstante, es un elemento que no forma parte de los aceros, por lo que su presencia probablemente se deba al proceso de análisis.

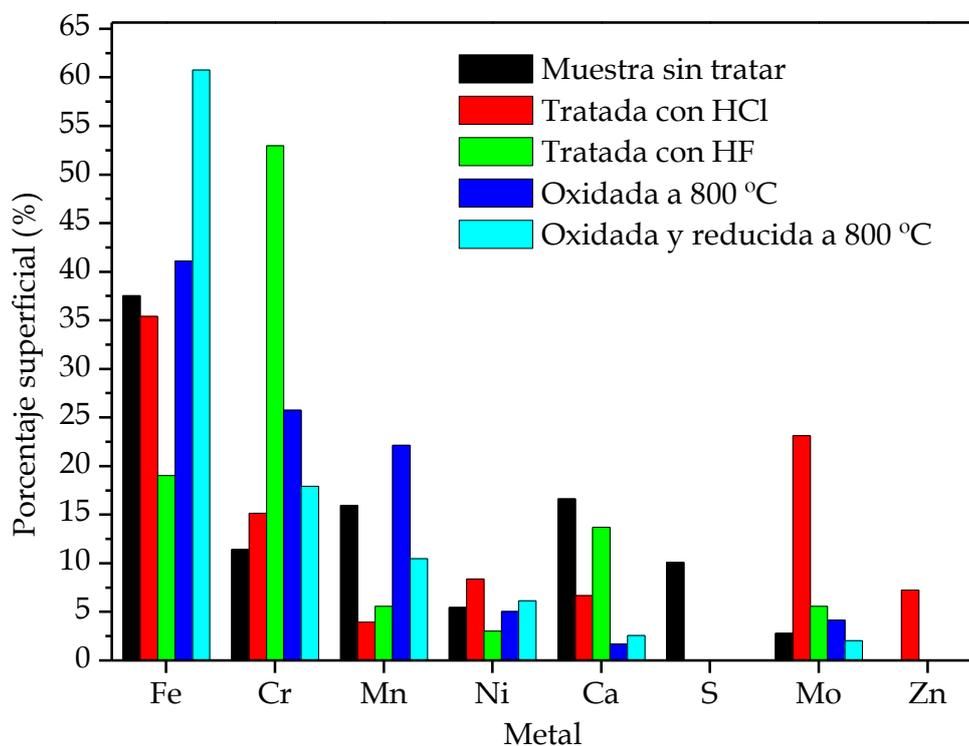


Figura IV-3: Porcentajes metálicos superficiales de la malla de acero AISI 316L tras una serie de tratamientos.

El azufre, que es una impureza, desaparece superficialmente después de tratar la malla con ácido (tanto HCl como HF), y no vuelve a apreciarse tras oxidación y/o reducción.

También se observa que, tras el tratamiento con HCl, el porcentaje de molibdeno superficial aumenta, pero tras la oxidación, y después reducción, disminuye. Por último, el zinc se detecta en la superficie únicamente tras el tratamiento con HCl.

IV.2.1.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Con objeto de determinar su estructura cristalina, la malla de tamizado se somete a análisis por Difracción de Rayos X después de cada etapa experimental. Los resultados se recogen en la Figura IV-4.

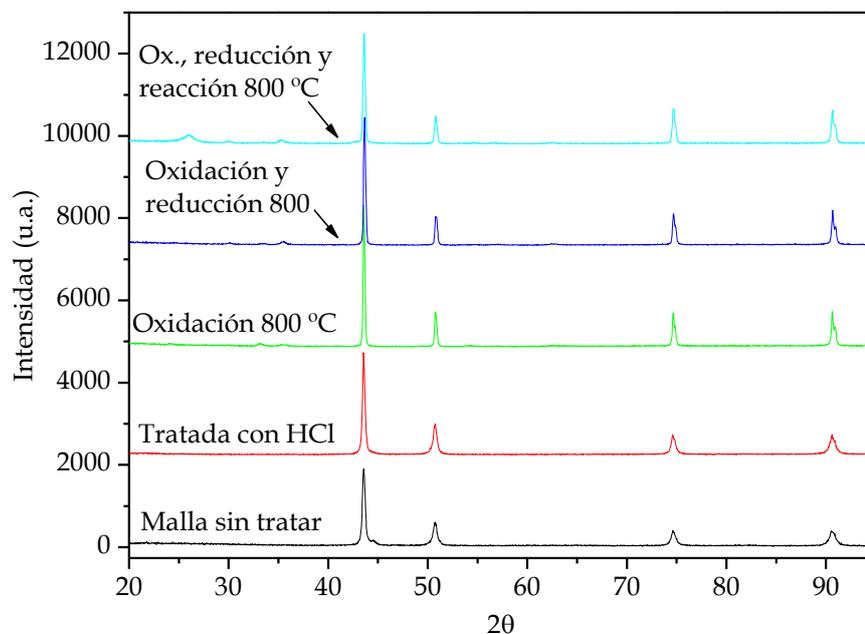


Figura IV-4: Difractograma de Rayos X para la malla AISI 316L, tras distintas etapas fundamentales.

Se observan unas líneas de mayor intensidad en torno a los siguientes valores de 2θ : 43,6, 50,8, 74,7 y 90,8°. Esto podría asignarse a una fase cristalina tipo **austenita** (patrón JCPDS 33-0397), de estructura cúbica y fórmula $\text{FeCr}_{0.29}\text{Ni}_{0.16}\text{C}_{0.06}$. Se trata del material base, en todos los casos. Se observan ligeros corrimientos en las líneas de difracción de los picos principales, en función del tratamiento de la malla, lo que sugiere cambios en la estructura. Por otra parte, las relaciones de intensidades de los planos (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) con respecto al plano (1 1 1) cambian según el tratamiento (Borgioli et al., 2006; Park et al., 2010).

En la Figura IV-5 se reflejan en detalle los picos del difractograma centrado en torno a 43,5 y 50,8°. El ligero corrimiento, especialmente en 43,5°, es notorio, sobre todo a partir de la reducción de la malla (Borgioli et al., 2006; Park et al., 2010).

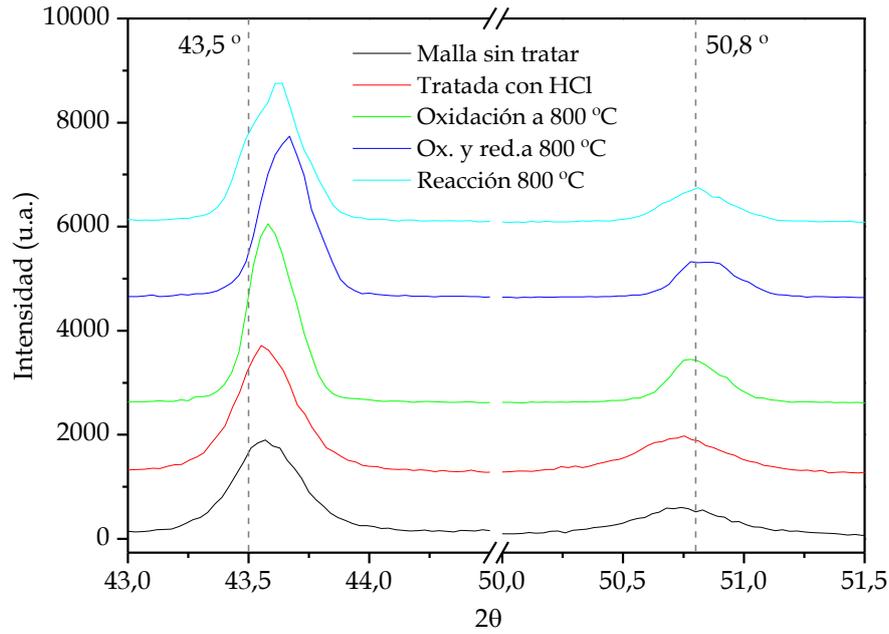


Figura IV-5: Detalle ($43,5$ y $50,8^\circ$) del difractograma de Rayos X para la malla AISI 316L, tras distintas etapas experimentales.

En la Figura IV-6 se observan los picos a $74,7$ y $90,8^\circ$ con mayor detalle. Se puede apreciar una especie de hombro en los picos, especialmente una vez que la malla ya ha sido sometida a oxidación, y corresponden a emisiones $K\alpha$, que se producen cuando los electrones saltan de un nivel a otro (Rodríguez-Gallego, 1982).

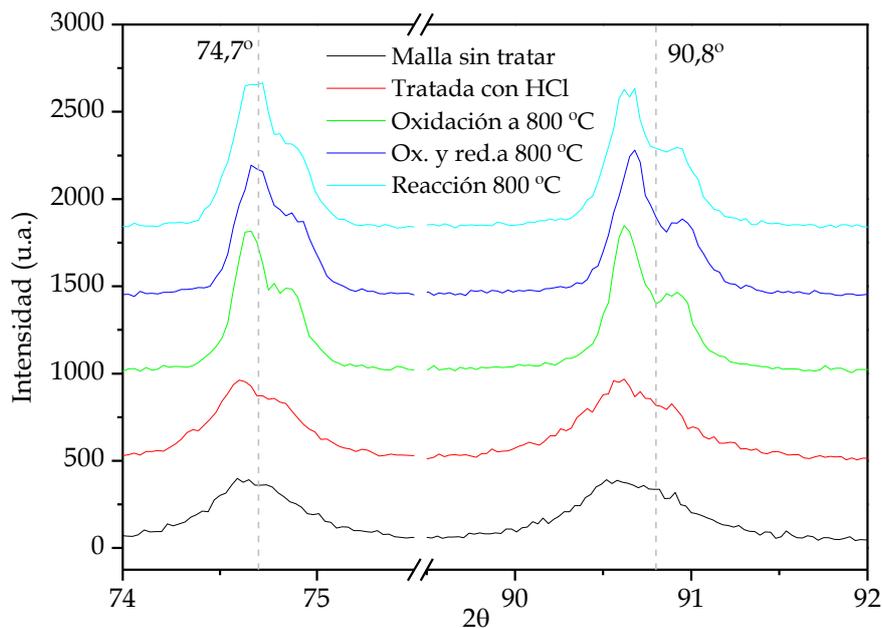


Figura IV-6: Detalle ($74,7$ y $90,8^\circ$) del difractograma de Rayos X para la malla AISI 316L, tras distintas etapas experimentales.

El pico centrado alrededor de $44,4^\circ$ en la malla sin tratar (Figura IV-7) podría ser asignado a una fase martensita, ($C_{0,08}Fe_{1,92}$), patrón JCPDS: 44-1292, muy frecuentemente detectada en este tipo de material, que se puede formar durante el pulido del material base (Romero et al., 2015). Es un pico bajo, y es necesario verlo en detalle para detectarlo.

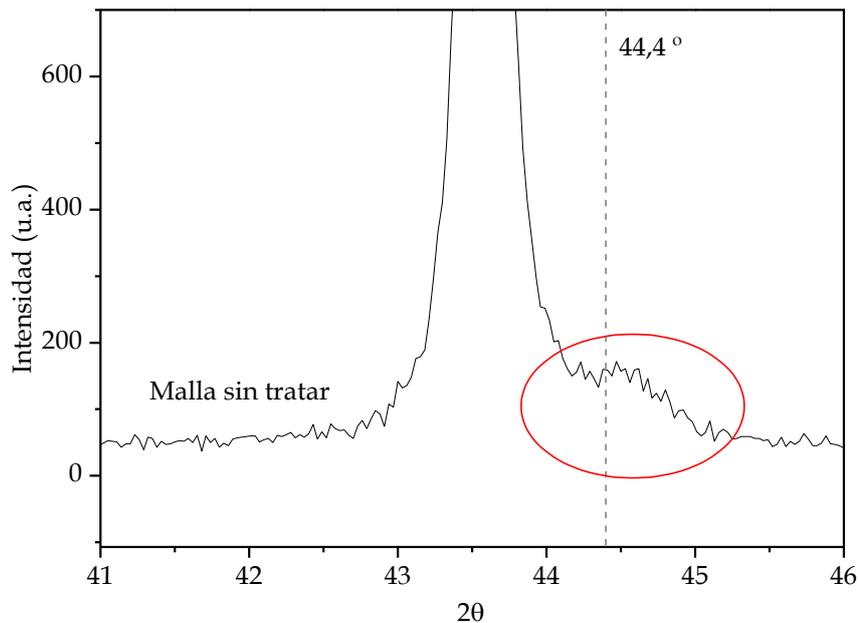


Figura IV-7: Detalle ($44,4^\circ$) del difractograma de Rayos X para la malla AISI 316L sin tratar.

Con respecto al estado de la malla después de cada una de las etapas experimentales (Figura IV-8), cabe destacar que para la malla oxidada a 800°C aparecen dos picos centrados alrededor de $33,1^\circ$ y $35,6^\circ$, que por su relación de intensidades, podrían ser asignados a una fase tipo hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)(Fe^{+3}), a la que le corresponde el patrón JCPDS 89-0598, seguramente segregado desde el interior del acero por la exposición a altas temperaturas en presencia de oxígeno.

Posteriormente, una vez que la muestra ha sido reducida a 800°C , aparece un pico centrado en $29,8^\circ$ (Figura IV-8) a expensas del pico que se observaba en $33,1^\circ$ en la muestra oxidada. Al mismo tiempo el pico en $35,6^\circ$ aumenta de intensidad. Las líneas de difracción centradas en $29,8^\circ$ y $35,6^\circ$ en la muestra reducida corresponden a magnetita (Fe_3O_4) ($\text{Fe}^{+2}\text{-}2\text{Fe}^{+3}$), patrón JCPDS: 89-0951, indicando una reducción del tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Tanto los picos de Fe_3O_4 y Fe_2O_3 tienen una intensidad muy pequeña debido a que se encuentran en muy baja

proporción con respecto a la fase principal austenita (que enmascara en cierta medida el difractograma). Por último, la línea de difracción centrada en $26,4^\circ$ (Figura IV-8) en la muestra tras reacción corresponde a carbono gráfico (JCPDS: 41-1487).

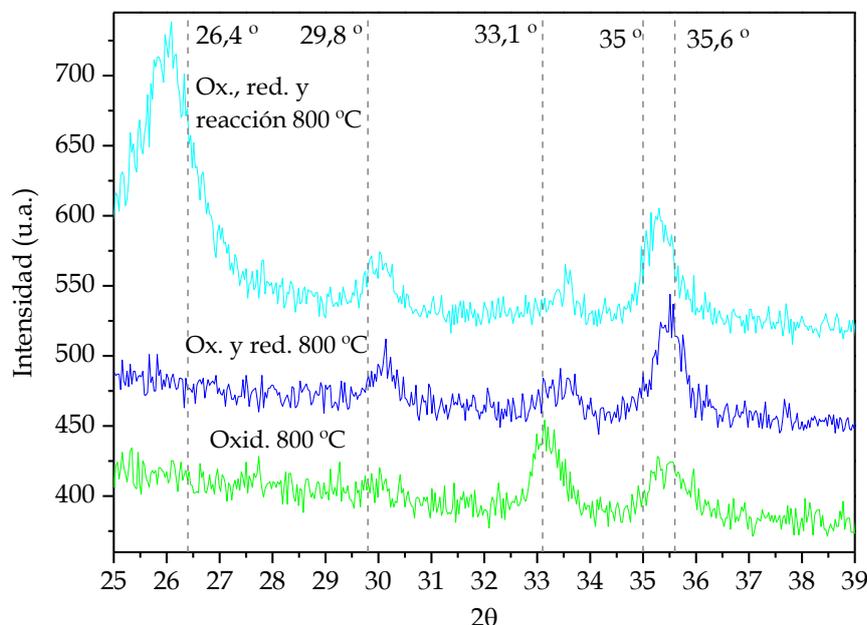


Figura IV-8: Detalle (25 a 39°) del difractograma de Rayos X para la malla AISI 316L tras distintas etapas experimentales.

IV.2.2 Estudio cinético del material

Con el fin de comprobar la reactividad del material seleccionado hacia la formación de carbón, este estudio comienza con un barrido inicial de las condiciones experimentales.

IV.2.2.1 Selección del número de ciclos e hidrocarburo

La malla se corta en piezas de 200×20 mm, que se enrollan sobre sí mismas, formando monolitos de 20 mm de altura y de aproximadamente 13 mm de diámetro. Los monolitos así formados tienen aproximadamente 7 vueltas de malla, tal y como se observa en la Figura IV-9. El peso final es variable, y se sitúa en torno a 1100 ± 100 mg. El material es previamente tratado con HCl, aspecto que se analiza en mayor profundidad en el apartado IV.2.2.4.1.

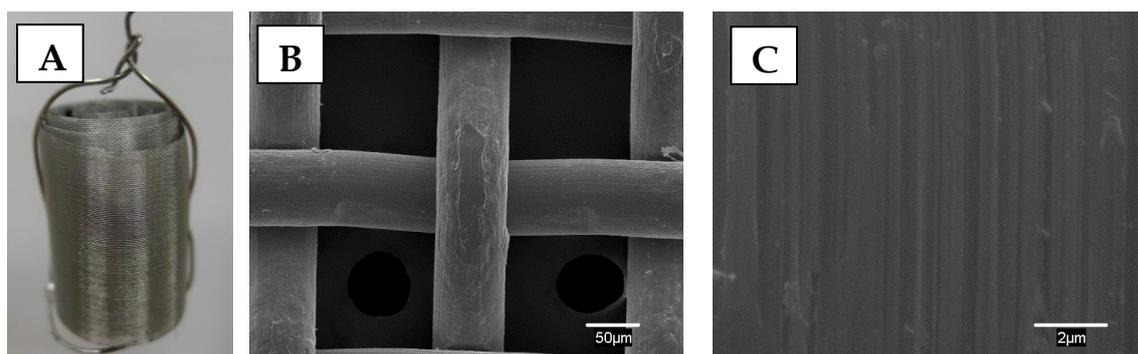


Figura IV-9: Aspecto macroscópico (A) de los monolitos utilizados en los ensayos previos, y aspecto microscópico (B, C) de la superficie de la malla.

Con objeto de obtener la mayor cantidad posible de material nanocarbonoso, se realizan ensayos consecutivos sobre un mismo monolito, siguiendo una secuencia de reducción y reacción, y posterior oxidación del material. Tras finalizar el último ciclo no se realiza oxidación final con el fin de preservar el producto obtenido. La oxidación, cuando se lleva a cabo, es una etapa independiente, con su correspondiente rampa de calentamiento y enfriamiento del horno. Para la etapa de reacción se utilizó inicialmente metano a alta temperatura (900 °C). Posteriormente se probó también con etano.

La estructura molecular de la fuente de carbono influye sobre la morfología del material nanocarbonoso formado. Los hidrocarburos lineales como el metano, el etileno o el acetileno producen nanotubos de carbono rectos y huecos, debido a que se descomponen térmicamente en carbonos atómicos o en dímeros/trímeros lineales de carbono (Shah y Tali, 2016).

Las condiciones de operación de estos ensayos preliminares se muestran en la Tabla IV-4:

Tabla IV-4: Condiciones experimentales de los ensayos previos.

	Caudal total (N mL/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	%Aire	%N ₂	%H ₂	%C _x H _y
Oxidación	200	700	60	50	50		
Reducción	200	500	30		50	50	
Reacción	600	900	30		90-95	0-5	5

En las siguientes figuras se muestran los resultados de crecimiento de material nanocarbonoso (MNC) obtenido para una serie de ciclos realizados con metano (Figuras IV-10 a IV-12) y etano (Figuras IV-13 a IV-15). Las Figuras IV-10 y

IV-13 muestran el incremento de peso que se produce a lo largo de un ensayo completo, incluyendo las etapas de reducción y reacción.

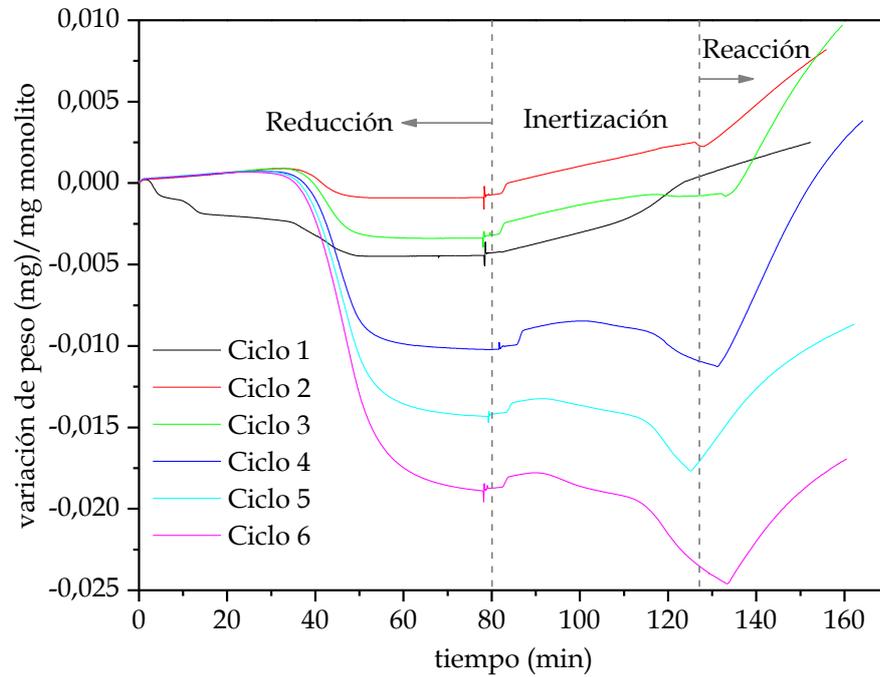


Figura IV-10: Variación de peso durante la etapa de reducción y reacción para varios ciclos consecutivos. Alimentación: 5% CH₄, 95% N₂.

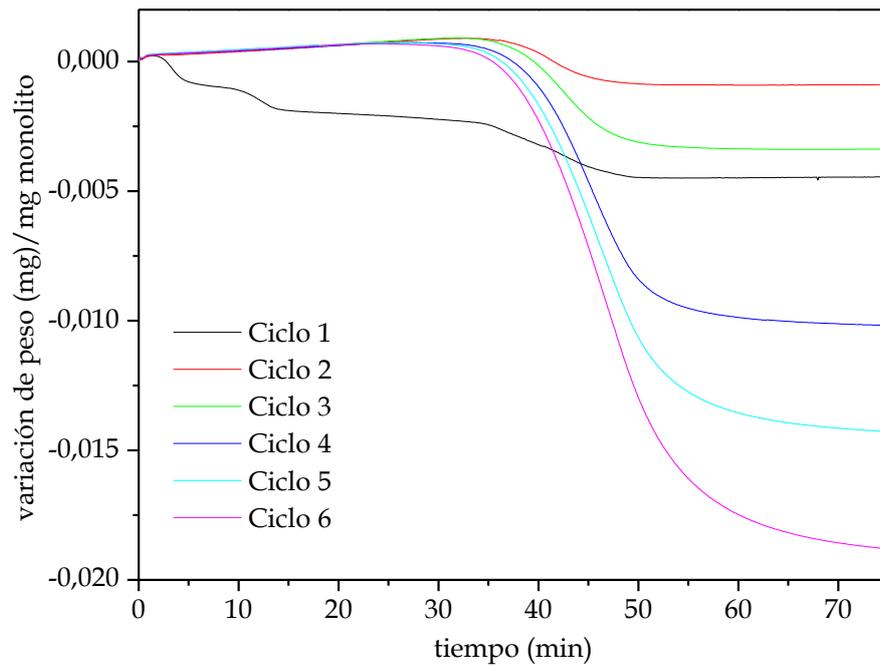


Figura IV-11: Variación de peso durante la etapa de reducción para varios ciclos consecutivos. Alimentación: 5% CH₄, 95% N₂.

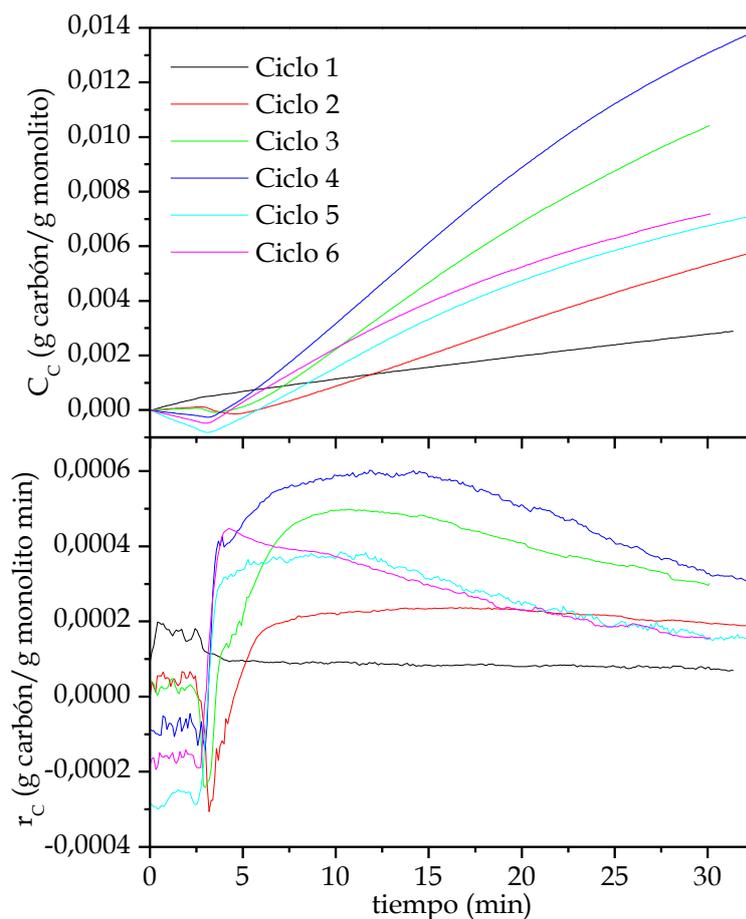


Figura IV-12: Concentración de carbón (C_c) y velocidad de reacción (r_c) para varios ciclos de crecimiento consecutivos. Alimentación: 5% CH_4 , 95% N_2 .

Los resultados de la etapa de oxidación no se recogen puesto que, tal y como se indica, constituye una etapa independiente del proceso en estos ensayos. En las Figuras IV-11 y IV-14 se representa la disminución de peso que tiene lugar durante la etapa de reducción, y en las Figuras IV-12 y IV-15 se observa la concentración de carbón formado y velocidad de crecimiento del mismo durante la etapa de reacción.

Comparando las Figuras IV-12 y IV-15, se observa que el crecimiento con metano es mucho menor al que se obtiene con etano. Utilizando etano en la alimentación, la formación de material nanocarbonoso aumenta con los ciclos de operación. En los sucesivos ciclos se produce la oxidación de una mayor fracción del material, como consecuencia de la formación previa de carbón. Posteriormente, se reduce una cantidad superior de material (Figuras IV-11 y IV-

14) y finalmente, la cantidad de producto nanocarbonoso formado en reacción es mayor.

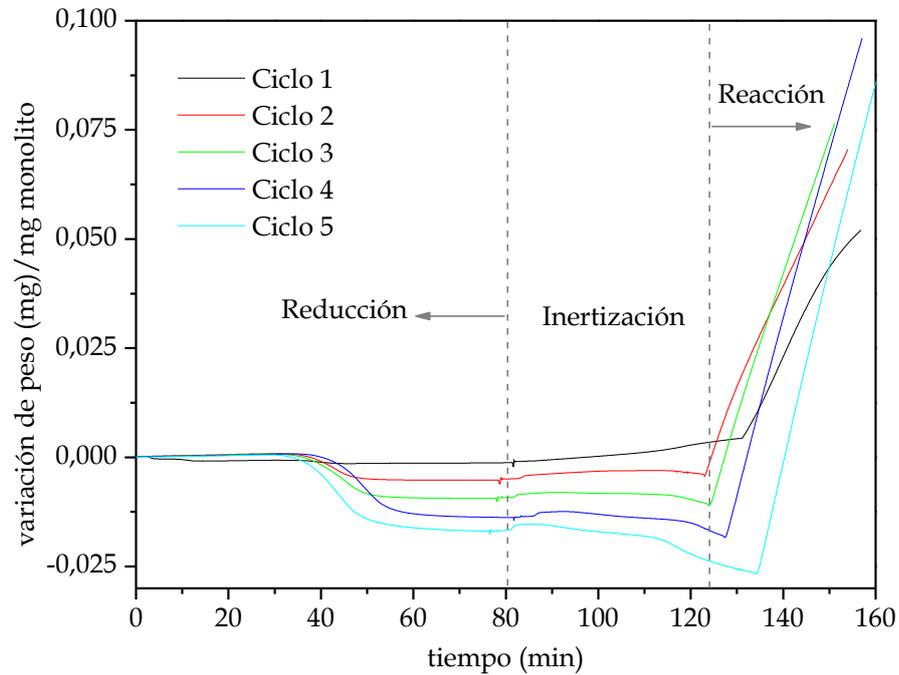


Figura IV-13: Variación de peso durante la etapa de reducción y reacción para varios ciclos consecutivos. Alimentación: 5% C_2H_6 , 95% N_2 .

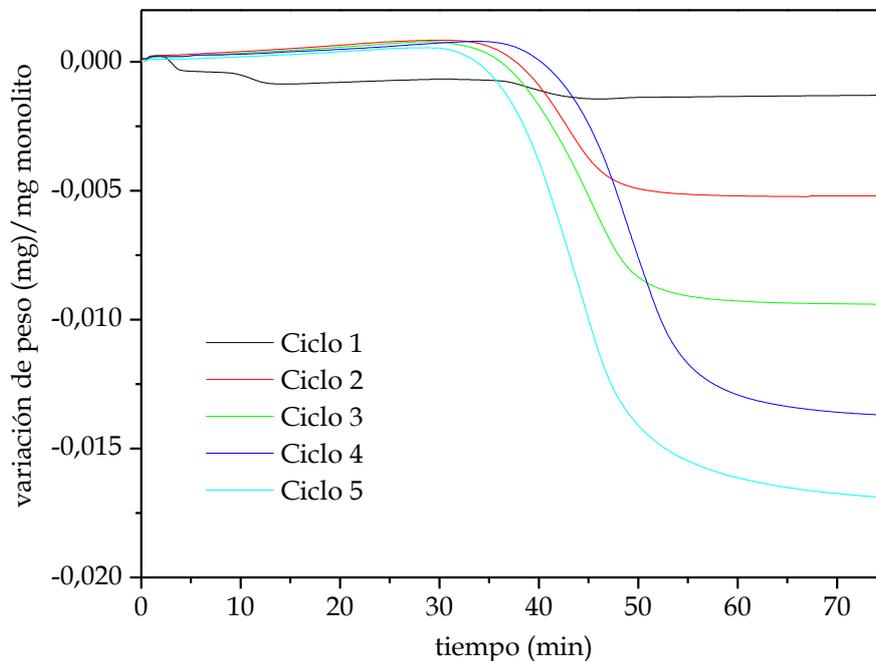


Figura IV-14: Variación de peso durante la etapa de reducción para varios ciclos consecutivos. Alimentación: 5% C_2H_6 , 95% N_2 .

En cuanto al tipo de material carbonoso formado y su distribución sobre la superficie del soporte, se observa en las Figuras IV-16 a IV-18. En las imágenes

SEM se muestra el aspecto de la malla después del último ciclo de operación para metano (Figura IV-17) y etano (Figura IV-18); en ellas se puede apreciar el material formado, y el cambio experimentado por la superficie de la malla, cuyo aspecto sin tratar es el mostrado en la Figura IV-9.

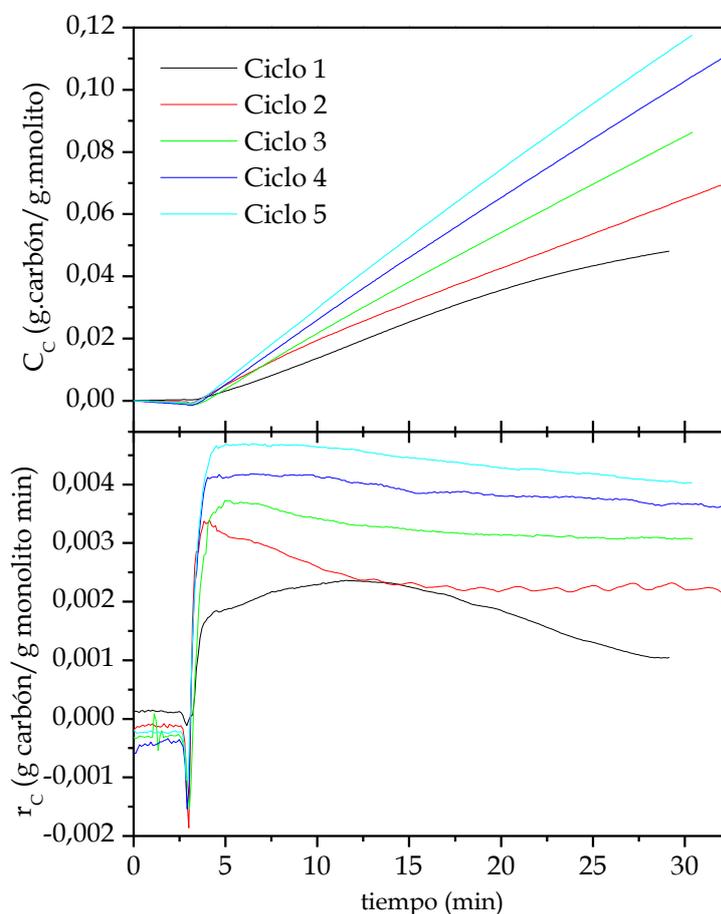


Figura IV-15: Concentración de carbono (C_C) y velocidad de reacción (r_C) para varios ciclos de crecimiento consecutivos. Alimentación: 5% C_2H_6 , 95% N_2 .

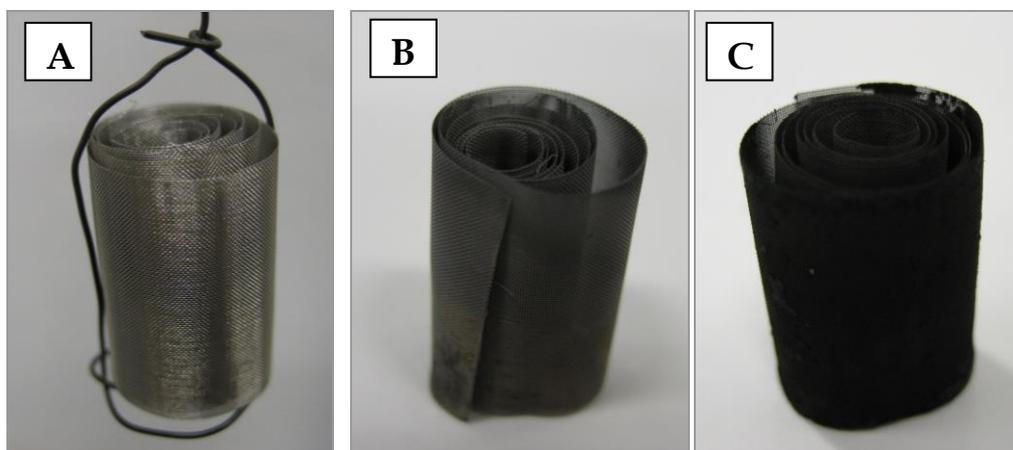


Figura IV-16: Aspecto macroscópico de los monolitos sin reaccionar (A), después de 6 ciclos con CH_4 (B) y después de 5 ciclos con C_2H_6 (C).

En la Figura IV-17 se observa que, utilizando metano en la alimentación, el aspecto superficial de la malla cambia debido a los ciclos, ya no es una superficie lisa, pero no se aprecia formación aparente de producto carbonoso. El metano fue utilizado por Zhou et al. (2008), pero para la síntesis del producto (sobre malla de acero en su caso) recurrieron a la técnica de llama de difusión.

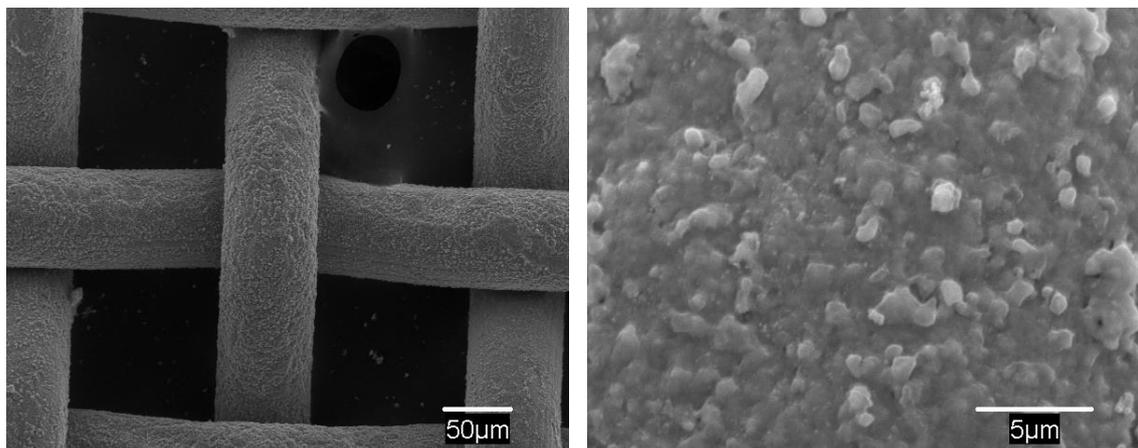


Figura IV-17: Imágenes SEM de la malla tras 6 ciclos de operación. Alimentación: 5% CH₄, 95% N₂.

Utilizando etano, se aprecia que, tras todas las etapas mencionadas, se produce la formación de una gran cantidad de material, llegando a taponar la luz de la malla (Figura IV-18), lo que también se refleja a escala macroscópica (Figura IV-16 C).

El material carbonoso formado es altamente amorfo, y no se distingue un gran número de nanotubos y nanofibras de carbono. Además, este producto se desprende con gran facilidad por su baja adherencia.

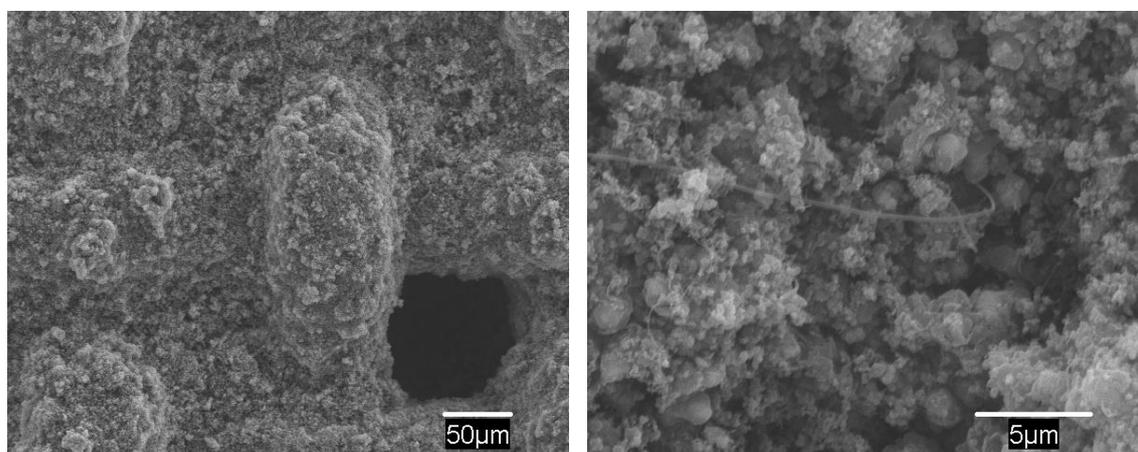


Figura IV-18: Imágenes SEM de la malla tras 5 ciclos de operación. Alimentación: 5% C₂H₆, 95% N₂.

Por tanto, se decide utilizar **etano** en la alimentación debido a la mayor capacidad de producción, y el estudio se centra en ensayos de **un ciclo de operación** con objeto de garantizar la adherencia del producto carbonoso formado. Al aumentar el número de ciclos, la etapa de combustión del carbón que se realiza después de cada ciclo hace que disminuya fuertemente la interacción de las nanopartículas de hierro con el resto del sustrato metálico, ocasionando la baja adherencia del carbón formado. El etano como fuente de hidrocarburo para la obtención de material nanocarbonoso ya había sido utilizado anteriormente (Louis et al., 2005; Gulino et al., 2005), aunque en ambos casos, el material catalítico de partida era hierro soportado sobre alúmina.

Con un único ciclo de operación, los resultados mejoran notablemente desde el punto de vista de obtención de un material carbonoso ordenado, lo que revelan las micrografías SEM adjuntas (Figura IV-19).

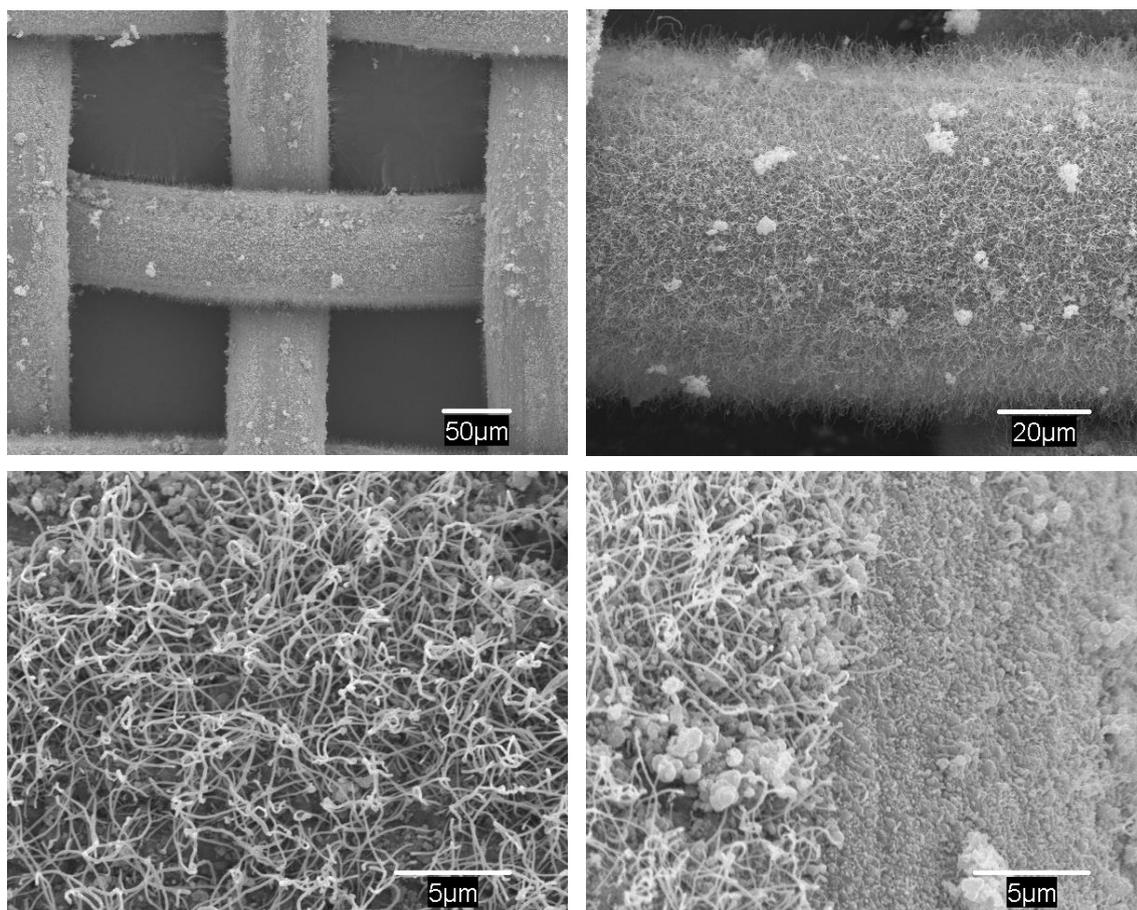


Figura IV-19: Imagen SEM de la malla después de un ciclo de operación, reacción a 900 °C. Alimentación: 5% C₂H₆, 95% N₂.

No obstante, debido a las múltiples capas del monolito, la superficie presenta heterogeneidades y acúmulos localizados visibles a simple vista, tal y como se puede apreciar en la Figura IV-20, por lo que el material obtenido no queda uniformemente distribuido por toda la superficie del monolito.

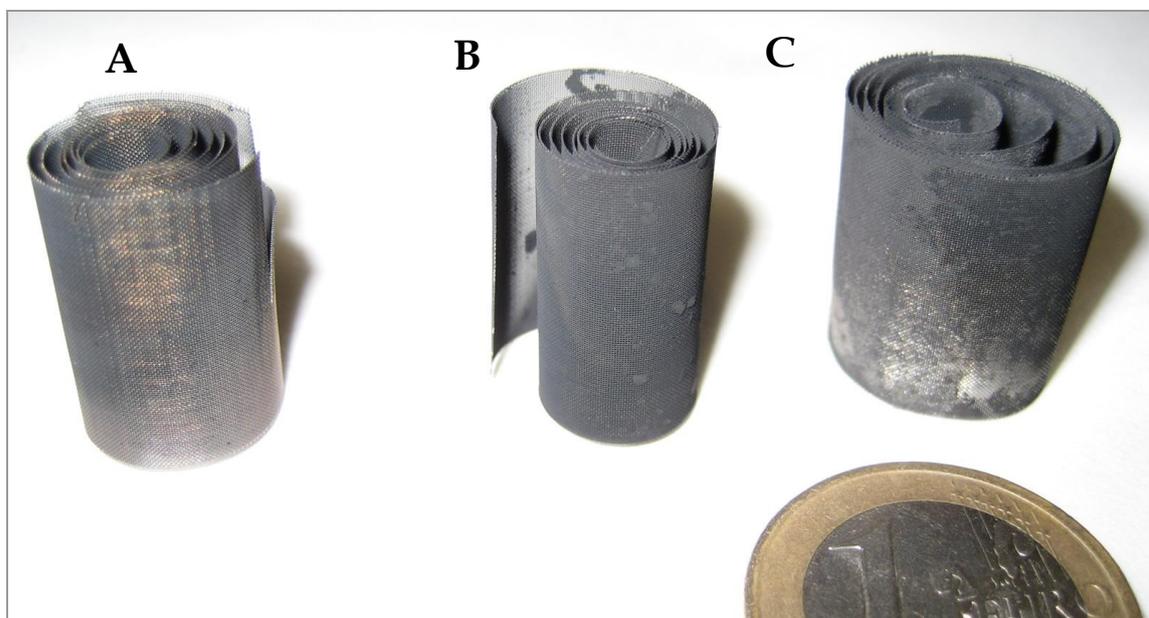


Figura IV-20: Aspecto macroscópico de los monolitos de acero tras reacción a 700 °C (A), 800 °C (B) y 900 °C (C). Alimentación: 5% C₂H₆, 95% N₂.

IV.2.2.2 Optimización del grado de empaquetamiento del monolito



Figura IV-21: Monolito de 1 vuelta de malla.

Considerando las heterogeneidades observadas en los monolitos tras reacción, se decide reducir el grado de empaquetamiento del monolito (Figura IV-21), con objeto de conseguir una mayor uniformidad en la distribución del producto carbonoso formado. En la Tabla IV-5 se expresa el grado de empaquetamiento de estos monolitos en diferentes unidades: peso de monolito por unidad de volumen, área externa por unidad de volumen, y área por unidad de peso.

Para optimizar el grado de empaquetamiento, se realizan ensayos con monolitos de 42×20 mm (una única vuelta de malla).

Tabla IV-5: Grado de empaquetamiento de los monolitos de malla de acero.

Número de vueltas	Peso (mg)	Volumen (cm ³)	Área (cm ²)	Peso/volumen (mg/cm ³)	Área/volumen (cm ² /cm ³)	Área/peso (cm ² /mg)
~7	1100 ± 100	2,65	40,0	415 ± 37,7	15	0,036
1	250 ± 10	2,65	8,4	94 ± 3,8	3	0,033

Las condiciones experimentales consideradas en estos ensayos se recogen en la Tabla IV-6, y son las mismas que se aplicarán en el estudio de la influencia de las etapas de pretratamiento del material.

Tabla IV-6: Condiciones experimentales del estudio cinético (ensayo estándar).

	Caudal total (N mL/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	%Aire	%N ₂	%H ₂	%C _x H _y
Oxidación	200	800	60	50,00	50,00		
Reducción	200	700	60		50,00	50,00	
Reacción	600	30		81,66	1,67	16,67	

En la Figura IV-22 se muestran dos ensayos completos de descomposición catalítica de etano, realizados con monolitos que difieren únicamente en el grado de empaquetamiento.

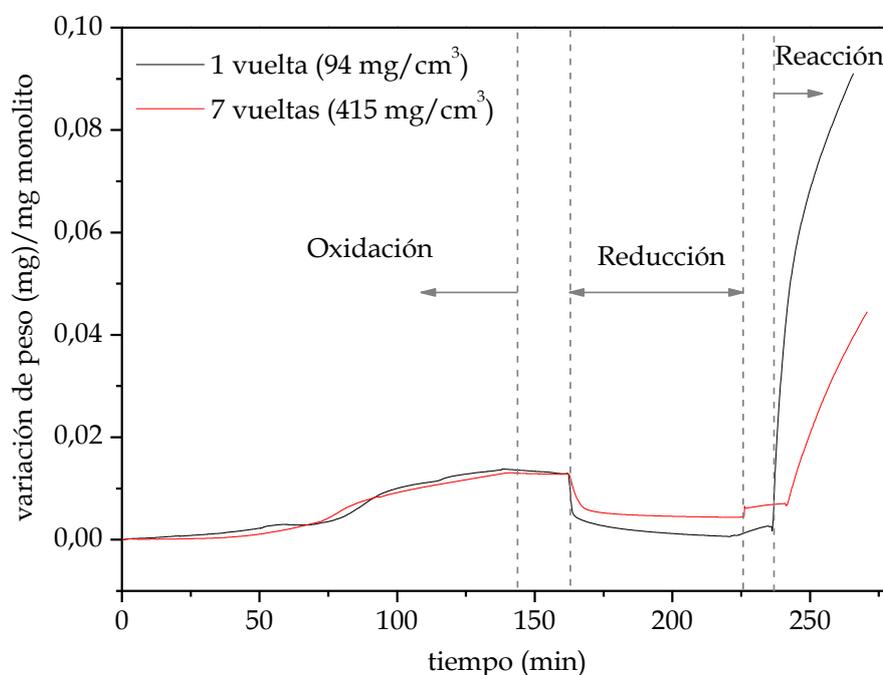


Figura IV-22: Influencia del grado de empaquetamiento del monolito sobre dos ensayos completos de descomposición de etano. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800 °C, alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Se puede observar que el monolito con menor grado de empaquetamiento experimenta mayor oxidación (Figura IV-23) y también mayor reducción (Figura IV-24). En la Tabla IV-7 se recogen los mg ganados y perdidos por mg de monolito durante las etapas de oxidación y reducción. Por último, en la Figura IV-25 se representan los resultados correspondientes a la etapa de reacción.

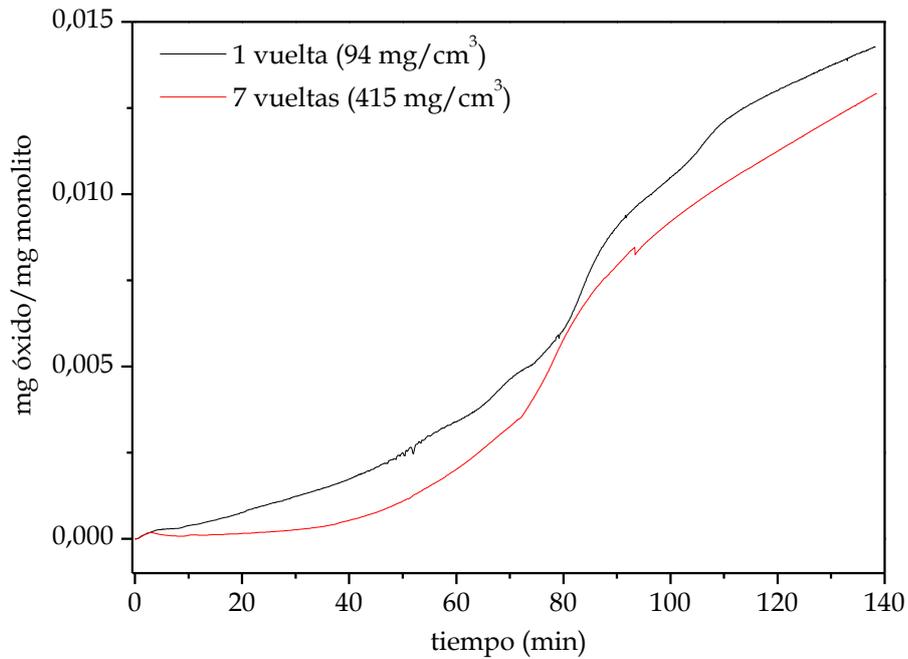


Figura IV-23: Influencia del grado de empaquetamiento del monolito sobre la etapa de oxidación.

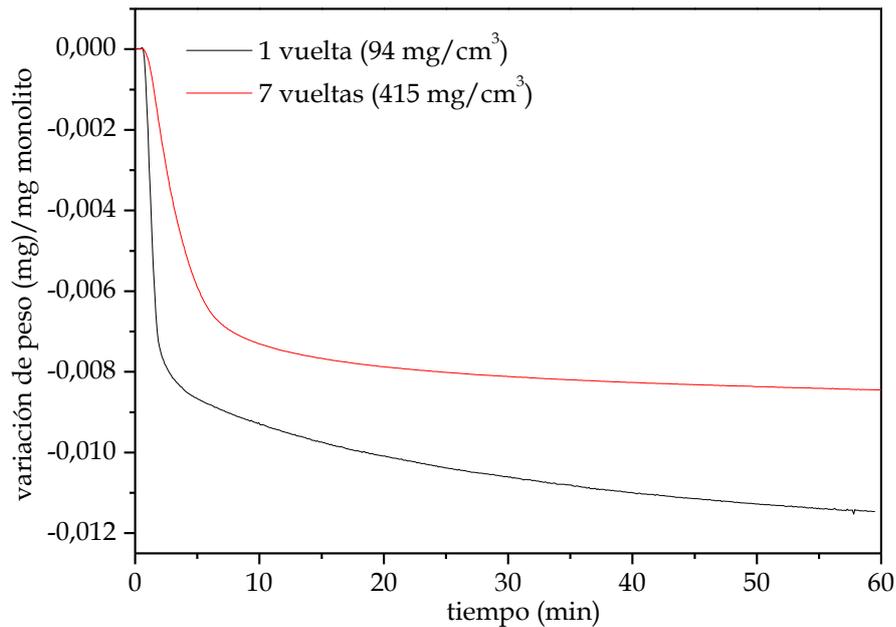


Figura IV-24: Influencia del grado de empaquetamiento del monolito sobre la etapa de reducción.

Tabla IV-7: Peso ganado y perdido durante la etapa de oxidación y reducción para diferentes ensayos.

Grado de empaquetamiento (mg/cm ³)	mg óxido/mg monolito	variación peso (mg) en reducción/mg monolito
94	$1,429 \times 10^{-2}$	$-1,146 \times 10^{-2}$
415	$1,293 \times 10^{-2}$	$-0,844 \times 10^{-2}$

Los resultados experimentales indican que la formación de producto es mayor en los monolitos con menor grado de empaquetamiento. Este hecho probablemente se produzca porque cuando el hidrocarburo ha de atravesar varias capas de malla, no reacciona adecuadamente con aquellas partes que no están totalmente accesibles. El fenómeno también se produce durante las etapas de oxidación y reducción. Por este motivo, se decide realizar el estudio con **monolitos** de menor grado de empaquetamiento (**una vuelta de malla**).

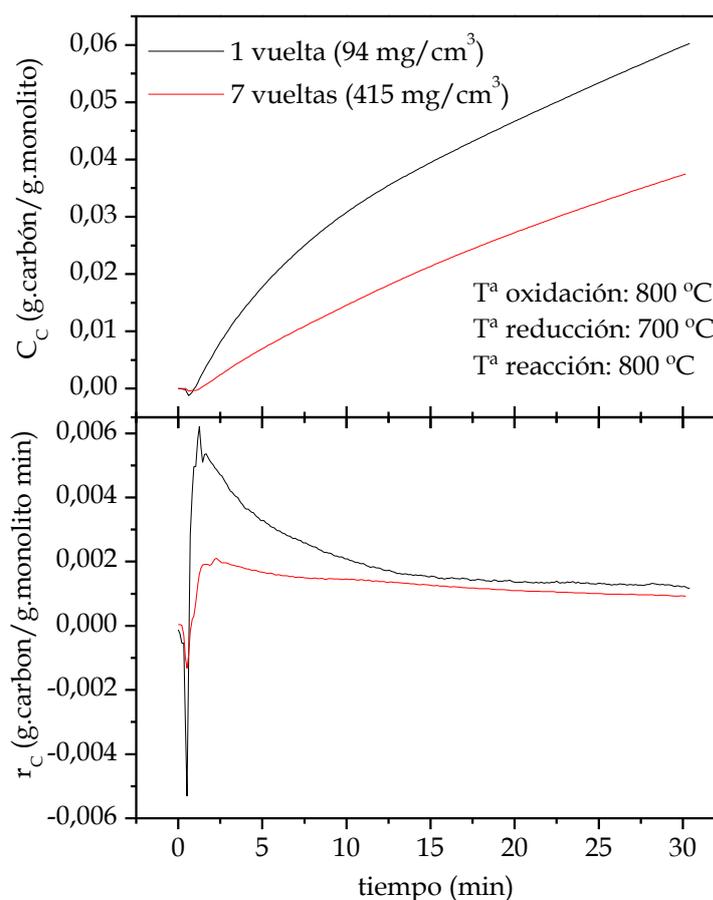


Figura IV-25: Influencia del grado de empaquetamiento del monolito sobre la concentración de carbono (C_C) y velocidad de formación (r_C). Alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

IV.2.2.3 Selección del caudal de reacción

Partiendo de unas condiciones de temperatura específicas: oxidación a 800 °C, reducción a 700 °C y reacción a 800 °C, se procede a realizar diferentes ensayos con varios caudales de reacción y los porcentajes de etano mostrados en la Tabla IV-8.

Tabla IV-8: Caudales de reacción (N mL/ min) y porcentajes volumétricos correspondientes.

	Q ₁	% vol.	Q ₂	% vol.	Q ₃	% vol.	Q ₄	% vol.
C ₂ H ₆	100,0	47,62	100,0	16,67	214,3	47,62	75,0	16,67
H ₂	10,0	4,76	10,0	1,67	21,4	4,76	7,5	1,67
N ₂	100,0	47,62	490,0	81,64	214,3	47,62	367,5	81,64
Total	210	100	600	100	450	100	450	100

Estos valores de caudal permiten el estudio preliminar tanto del efecto del caudal total, como de la composición de la alimentación sobre el crecimiento de material nanocarbonoso. Los resultados experimentales para los diferentes caudales se muestran en la Figura IV-26.

Los experimentos cuyos caudales son Q₂ y Q₄ presentan unos valores de concentración de carbón con gran similitud entre sí. Ambos caudales tienen en común una presión parcial de etano de 16,67% y de hidrógeno de 1,67% (Tabla IV-8). Los ensayos 1 y 3, realizados con porcentajes superiores de etano (47,62%) e hidrógeno (4,76%) difieren entre sí en mayor medida por lo que respecta a la formación de producto en reacción. Por ello, el caudal de reacción total debería ser superior a 450 N mL/min.

Al comparar las curvas de crecimiento Q₃ y Q₄ (mismo caudal total) se observa que un aumento de la presión parcial de etano en reacción provoca un incremento de la concentración de producto obtenido. Este aspecto se analizará en mayor profundidad en el posterior estudio del efecto de la presión parcial de etano (apartado IV.2.2.5.2.1). El porcentaje de etano utilizado como punto de partida en los ensayos que se mostrarán en los siguientes apartados es de un 16,67%.

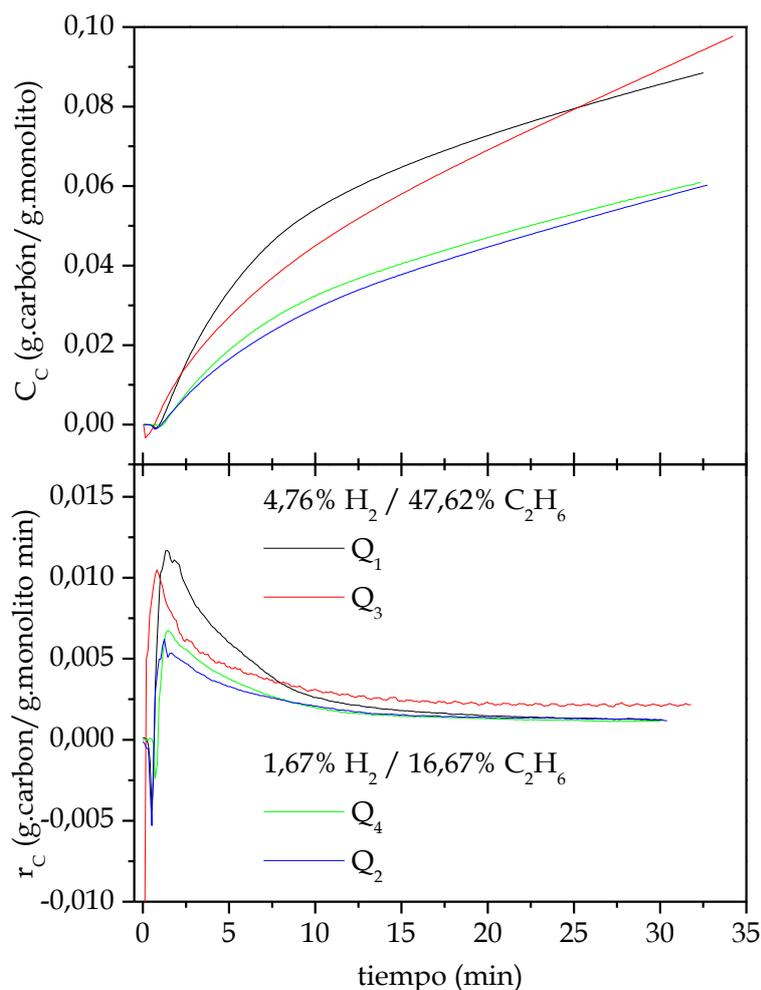


Figura IV-26: Influencia del caudal de reacción sobre la concentración de carbón (C_c) y velocidad de formación (r_c). T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800°C.

A continuación, se muestran una serie de imágenes SEM obtenidas después de reacción para Q_1 , Q_2 y Q_4 . Con el caudal más bajo considerado, Q_1 , se observa la formación de material nanocarbonoso alineado verticalmente (Figura IV-27), constituyendo bosques de nanotubos. Se muestran en detalle algunas zonas (Figura IV-27 B, C) donde parte de las fibras se abren y parecen haberse desprendido, localizándose algunos acúmulos de este material en la imagen menos ampliada (Figura IV-27 A). Estas zonas corresponden a las partes más sobresalientes de los hilos de la malla. Las fibras obtenidas tienen una longitud variable (20-30 μm).

Si el caudal de reacción es Q_2 (que mantiene con respecto el anterior el caudal de etano (100 N mL/min), pero disminuye su concentración), se obtiene un

material (Figura IV-28) que guarda gran similitud con el ya mostrado. No obstante, las fibras alcanzan una menor longitud, en torno a 10-20 μm , lo que se corresponde con una menor formación de material nanocarbonoso, tal y como se mostraba en la Figura IV-26. También se distinguen zonas de la malla donde los bosques de nanotubos se abren (Figura IV-28 B).

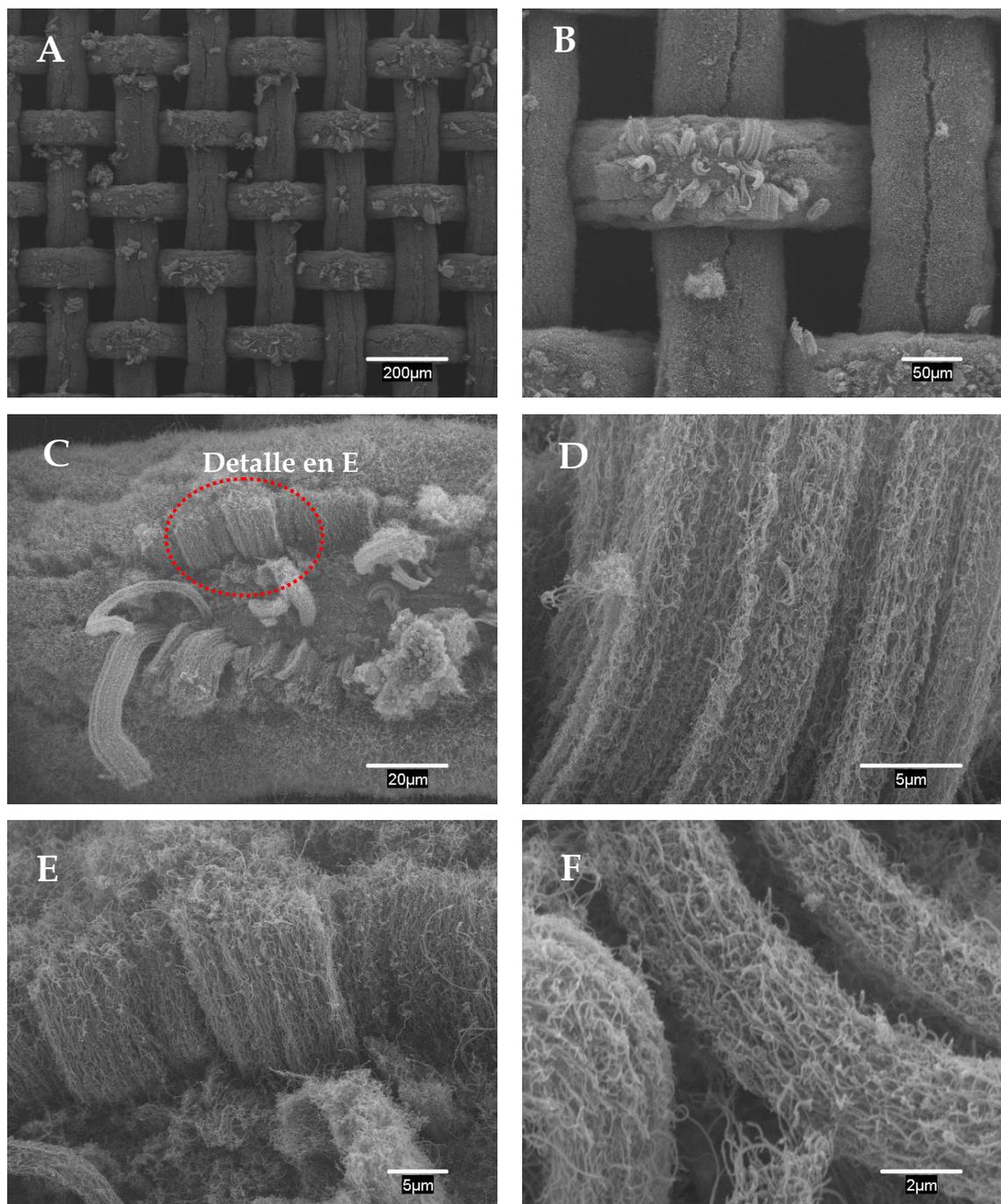


Figura IV-27: Imágenes de la malla después de reacción. T^{a} oxidación: 800 °C; T^{a} reducción: 700 °C; T^{a} reacción: 800 °C; caudal de reacción: 210 N mL/min, alimentación: 4,76% H_2 , 47,62% C_2H_6 , 47,62% N_2 .

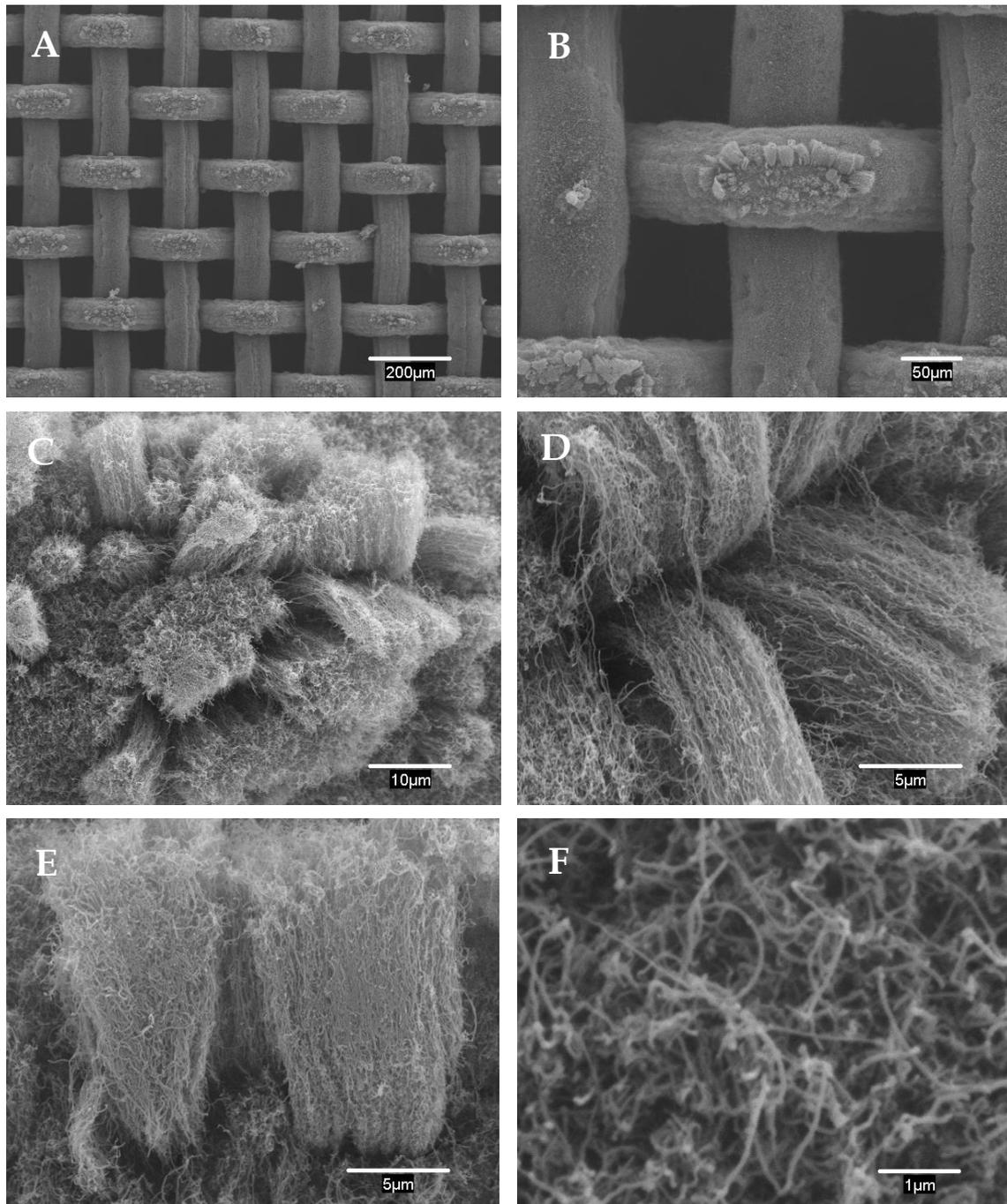


Figura IV-28: Imágenes SEM de la malla después reacción. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800°C; caudal de reacción: 600 N mL/min, alimentación: 1,67% H_2 , 16,67% C_2H_6 , 81,66% N_2 .

Por último, para el caudal Q_4 se obtiene el producto mostrado en las imágenes SEM de la Figura IV-29. La superficie de la malla ha quedado cubierta de material nanocarbonoso, en este caso no se aprecian zonas donde el material se abra, y no es posible distinguir el alineamiento vertical observado para los otros dos caudales. Considerando la luz de la malla, el espesor de la capa carbonosa formada podría situarse en unas 10 μm .

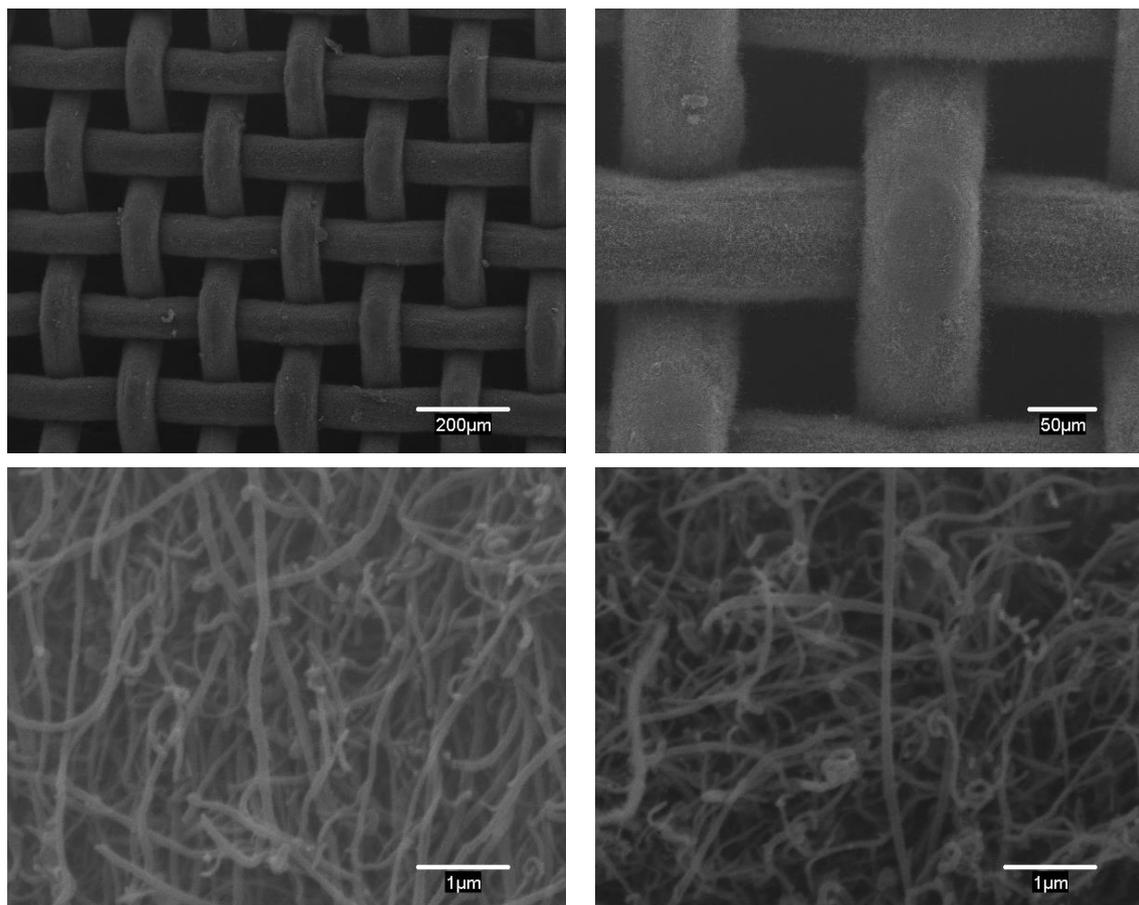


Figura IV-29: Imágenes de la malla después de reacción. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800°C; caudal de reacción 450 N mL/min; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Teniendo en consideración las curvas de crecimiento obtenidas y las imágenes SEM observadas, finalmente se selecciona para la investigación un **caudal de 600 N mL/min**, valor superior que garantiza menos problemas de difusión externa, y que permite además la formación de una capa homogénea de material nanocarbonoso. El caudal es importante de cara a la posible transferencia de materia externa a través de la capa límite que rodea la malla.

Una vez estimadas unas condiciones de operación adecuadas para establecerlas como punto de partida, se procede al estudio cinético del material, donde se analiza la influencia del resto de variables.

En la Tabla IV-9 se exponen los rangos de las condiciones experimentales de los ensayos que se mostrarán en los apartados IV.2.2.4 y IV.2.2.5.

Tabla IV-9: Rango de las condiciones experimentales del estudio cinético.

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Caudal (N mL/min)
Oxidación	Desde 700 hasta 900	60	100 aire/100 N ₂
Reducción	Desde 700 hasta 900	60	100 H ₂ /100 N ₂
Reacción	Desde 700 hasta 900	30	H ₂ : desde 0 hasta 200; C ₂ H ₆ : desde 0 hasta 200; N ₂ : hasta 600 (caudal total).

IV.2.2.4 Influencia de las etapas de pretratamiento del material

Dentro del estudio cinético, se investiga el efecto de las etapas de pretratamiento del material (ataque ácido, oxidación y reducción) así como el efecto de la eliminación de alguna de las etapas que constituyen el acondicionamiento del soporte, sobre la velocidad de crecimiento de las capas nanocarbonosas.

IV.2.2.4.1 Pretratamiento ácido

El tratamiento previo con ácido de la superficie de los monolitos ha sido utilizado por diversos investigadores. Mediante el mismo se incrementa la rugosidad superficial del material, tal y como se aprecia en la Figura IV-30, y además se limpia la superficie de la malla (Meille, 2006). Valentini et al. (2001) sumergían eslabones de aluminio en una solución de HCl para incrementar la rugosidad, y posteriormente en HNO₃ para favorecer la formación de una capa de Al₂O₃. Raymond recurre al mismo ácido en su investigación (2001) con una concentración de un 12%, al igual que Baddour y colaboradores (2010). En el trabajo expuesto por Masarapu y Wei (2007) se utiliza ácido sulfúrico 9 M en lugar de ácido clorhídrico. Gracias a este tratamiento, logran la formación de una capa de óxido de hierro mesoporoso sobre la superficie del acero inoxidable, y esta capa es favorable al crecimiento de nanotubos de carbono. La superficie del acero suele estar compuesta principalmente por Cr₂O₃, que le proporciona una protección inicial frente a la corrosión. La adición de ácido logra debilitar esta capa protectora

e incluso eliminarla por completo, favoreciendo el crecimiento del material nanocarbonoso.

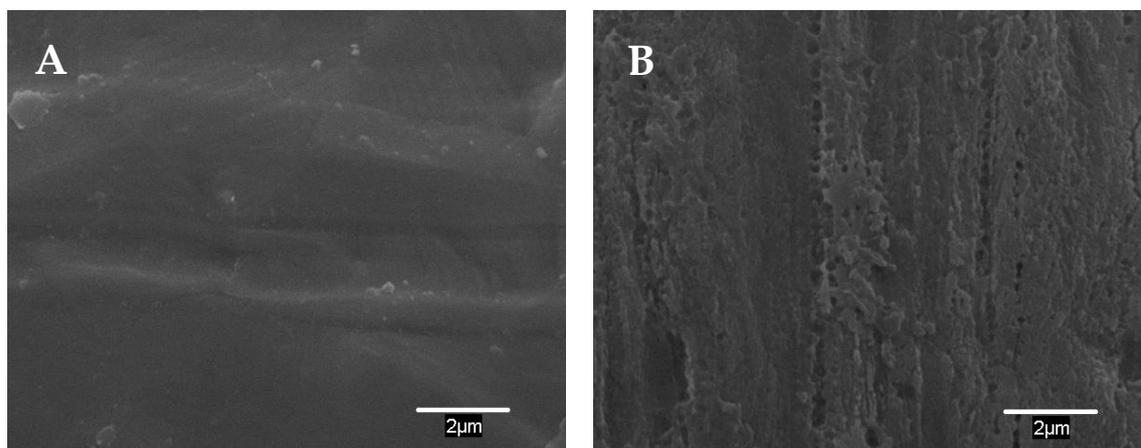


Figura IV-30: Imágenes de la malla sin tratar (A) y tratada (B) con HCl (37%) durante 30 min.

Los monolitos utilizados hasta el momento se han tratado previamente con ácido, y es conveniente analizar la influencia de dicho tratamiento sobre la productividad y tipo de producto formado. Para ello se compara la reactividad de la malla de acero original, y después de someterla a un tratamiento ácido con HCl (37%) a temperatura ambiente durante 30 minutos. En ambos casos las condiciones de operación son las siguientes: temperatura de oxidación: 800 °C, temperatura de reducción: 700 °C; temperatura de reacción: 800 °C, caudal total: 600 N mL/min, composición de la alimentación (%H₂/%C₂H₆/%N₂): 1,67/16,67/81,67.

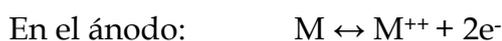
Si se pone en contacto un metal con un ácido no oxidante en un recipiente cerrado, por lo general serán reemplazados en el ácido los iones hidrógeno por los iones metálicos hasta restablecer el equilibrio en la siguiente reacción:



Esto tendrá lugar cuando el potencial $M | M^{++}$ iguale al potencial $H_2 | 2H^+$ en la superficie metálica. Para que esto ocurra debe aumentar la concentración de hidrógeno en el líquido, con el consiguiente aumento de presión en el espacio gaseoso por encima de él.

Si el metal está en el lado “activo” de la serie galvánica, el equilibrio sólo se alcanzará cuando la presión se haya hecho muy grande. Si el ataque tiene lugar al aire, en lugar de en un recipiente cerrado, el equilibrio no se alcanzará, y el desprendimiento de hidrógeno y, en consecuencia, la reacción, continuarán hasta que se agote el metal, con desprendimiento de burbujas en los metales más activos y por difusión lenta a través del líquido en los metales menos activos. En el caso particular de la malla de acero utilizada, la reacción va acompañada de desprendimiento de burbujas de hidrógeno. Por ello el ataque no se prolonga más de 30 minutos, ya que tiempos superiores provocan una merma en la consistencia de la malla, así como en su reactividad.

Las reacciones electroquímicas de corrosión son:



Si el metal está en el lado “noble”, como el plomo, la plata, el cobre, etc., basta una pequeña concentración de hidrógeno para que cese la reacción, siendo suficiente una presión inferior a la atmosférica para que cese el desprendimiento de hidrógeno y se interrumpa, en consecuencia, el ataque del metal con el ácido.

El hierro resulta atacado por los ácidos no oxidantes, favoreciendo dicho ataque la presencia de azufre en forma de sulfuro de hierro o manganeso, por un efecto catalítico. Debido a la naturaleza y composición del acero empleado, éste presenta cierta resistencia a la corrosión (y también a la oxidación), que garantiza su protección en cierta medida frente a ataques ácidos. La presencia de cromo en la proporción suficiente hace que se forme en el exterior de la pieza una capa de óxido superficialmente compacta e impermeable que protege al resto del metal de la oxidación y corrosión. Por otra parte, los aceros inoxidables austeníticos contienen níquel en bastante proporción para, compensando la acción del cromo, conseguir el estado austenítico a temperatura ambiente. También pueden estar presentes otros elementos, como el molibdeno, que logran aumentar la resistencia a la corrosión en determinados casos particulares (Lasheras y Esteban, 1978).

El acero utilizado es un acero al cromo-níquel austenítico. La presencia de molibdeno hace que presente cierta resistencia a la corrosión, por lo que se decide tratarse con ácido con objeto de modificar su superficie eliminando la capa protectora.

Las variaciones de peso por mg de monolito para la etapa de oxidación y reducción se plasman en las Figuras IV-31 y IV-32, respectivamente, así como en la Tabla IV-10.

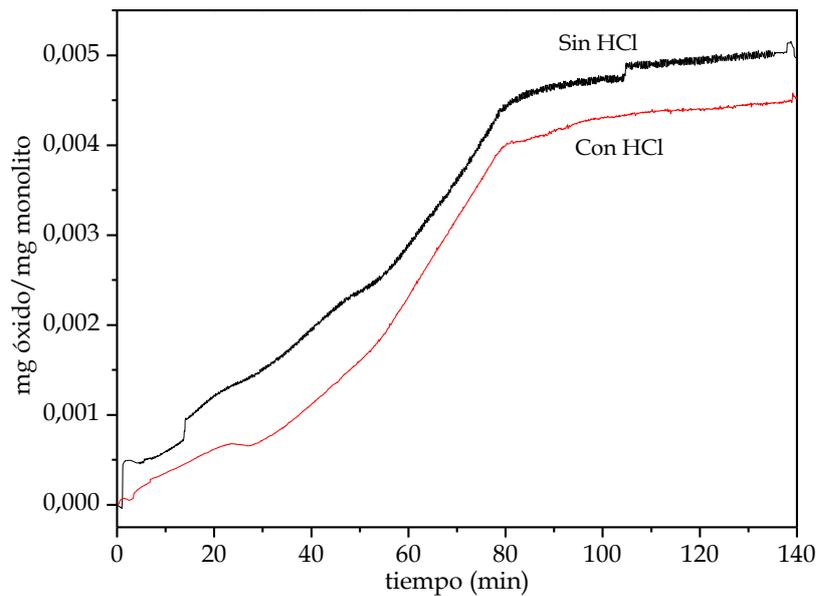


Figura IV-31: Influencia del pretratamiento ácido sobre la etapa de oxidación.

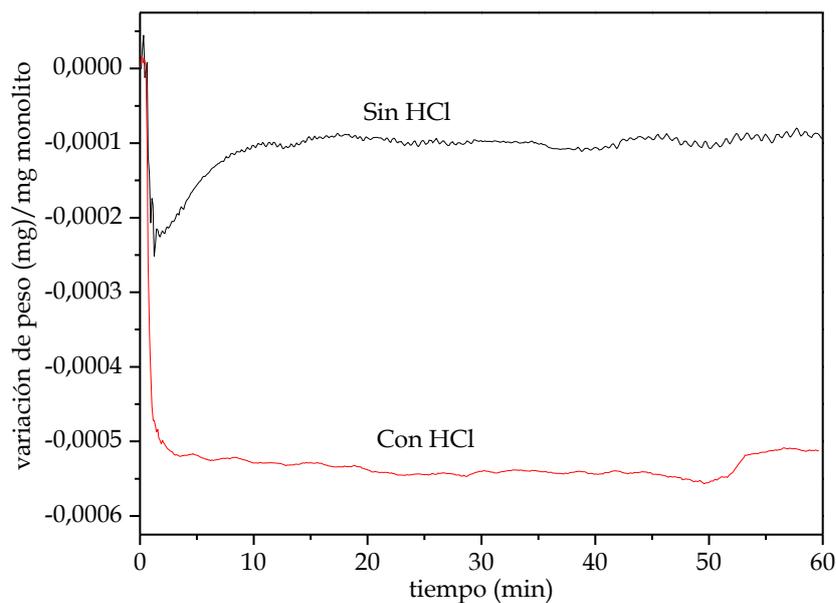


Figura IV-32: Influencia del pretratamiento ácido sobre la etapa de reducción.

Tabla IV-10: Peso ganado y perdido durante la etapa de oxidación y reducción para diferentes ensayos.

Tratamiento ácido	mg óxido/mg monolito	variación peso (mg) en reducción/mg monolito
Sin tratar	$4,955 \times 10^{-3}$	$-0,905 \times 10^{-4}$
Tratada	$4,509 \times 10^{-3}$	$-5,118 \times 10^{-4}$

Aunque el grado de oxidación es algo menor para la malla tratada con ácido (Figura IV-31), en la posterior etapa de reducción (Figura IV-32) este material experimenta una mayor disminución del peso, lo que finalmente repercute en un mayor crecimiento de carbón durante la etapa de reacción (Figura IV-33), de acuerdo con los resultados obtenidos en otras investigaciones (Masarapu y Wei, 2007; Baddour et al., 2008). Se observa que la cantidad de material nanocarbonoso se duplica desde 1,8% hasta 3,7% de carbón después del pretratamiento ácido.

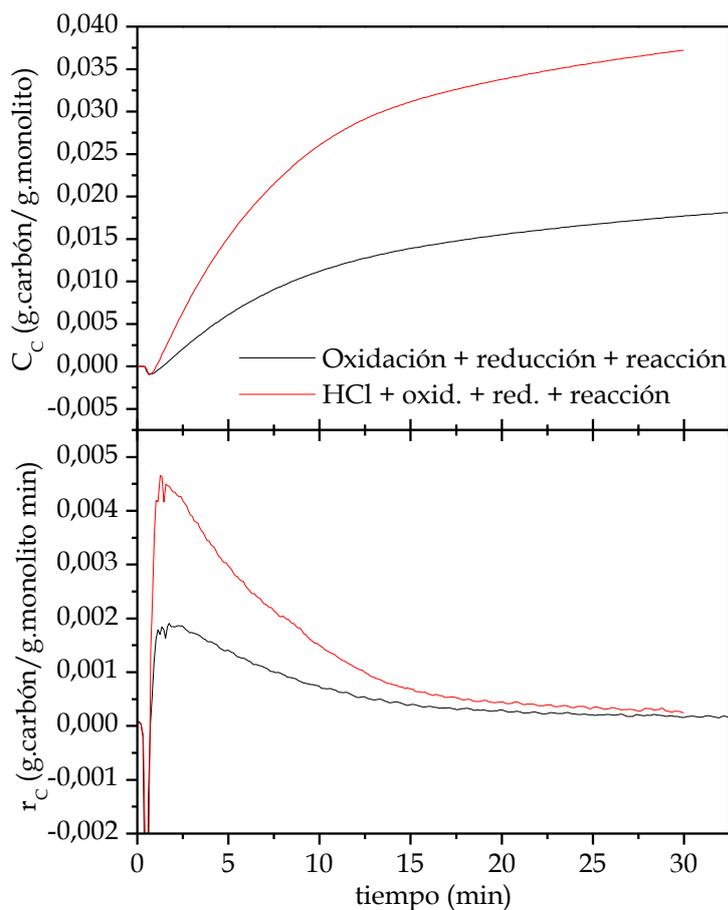


Figura IV-33: Influencia del pretratamiento ácido sobre la evolución del contenido en carbón (C_C) y de la velocidad de reacción (r_C) con el tiempo. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800°C, alimentación: 1,67% H_2 , 16,67% C_2H_6 , 81,66% N_2 .

Además, tal y como se puede observar en las micrografías SEM adjuntas (Figuras IV-34 y IV-28, ya expuesta), este beneficio no se produce únicamente sobre la cantidad de carbón obtenido, sino también en la distribución de la capa de material nanocarbonoso formado, lo que resulta aún más interesante.

En ausencia de tratamiento ácido (Figura IV-34), el aspecto de la muestra no queda uniforme, observándose acúmulos locales de carbón amorfo, así como fibras de tamaños muy dispares, donde estructuras de gran grosor se combinan con nanotubos y nanofibras de carbono.

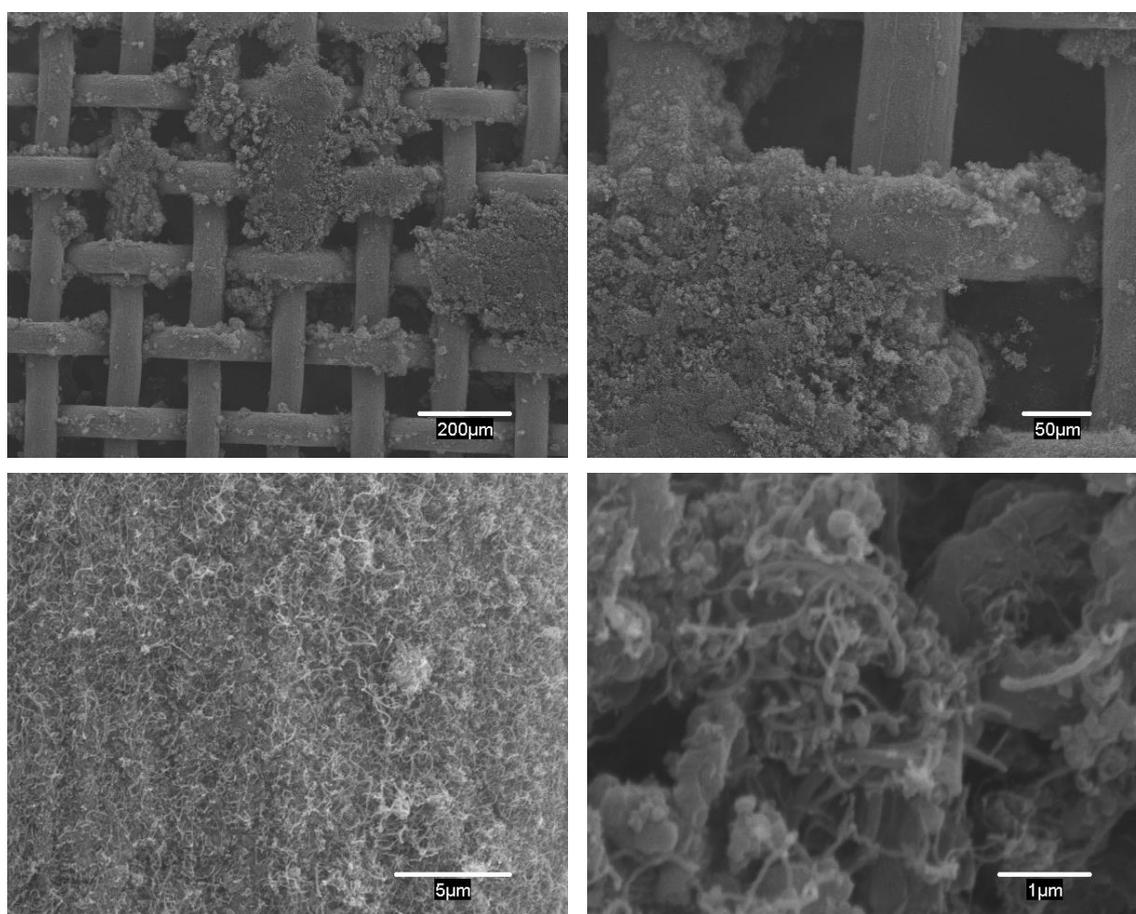


Figura IV-34: Imágenes SEM de la malla no tratada con ácido después de oxidación, reducción y reacción. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800°C, alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

La distribución del material es mucho más homogénea si se recurre al pretratamiento, tal y como se observó en la Figura IV-28, no hay un predominio de acúmulos locales de carbón amorfo, y las nanofibras y nanotubos forman haces alineados verticalmente.

En consecuencia, un **pretratamiento ácido es necesario y adecuado** para obtener capas de material nanocarbonoso distribuido de manera homogénea y continua. Este efecto beneficioso también ha sido comprobado recientemente por Yang et al. (2019) durante el crecimiento de nanofibras de carbono sobre la superficie de microfibras de acero inoxidable, utilizando acetileno como fuente de carbono. En este caso el tratamiento se efectúa con HCl 1M debido al menor grosor de las fibras del soporte (6,5 μm vs. 63,0 μm de la malla de acero).

Las muestras después de reacción se analizan mediante espectroscopía Raman, técnica que, tal y como se indica en el capítulo II, permite conocer la estructura y características del carbón depositado sobre el soporte metálico durante la reacción (Belin y Epron, 2005). Los espectros obtenidos mediante esta técnica presentan dos bandas características. Una de ellas se relaciona con defectos de la estructura, es la denominada banda D, y aparece en torno a 1350 cm^{-1} . La otra corresponde a las vibraciones de los átomos de carbono en las capas hexagonales; se trata de la banda G, que aparece a una longitud de onda de 1580 cm^{-1} . Cabe también señalar la banda G' (2700 cm^{-1}), relacionada con el número de capas de grafeno y el grado de apilamiento de las mismas. En algunas publicaciones, esta banda se denomina 2D o D* (Barros et al., 2007; Park et al., 2009; Dresselhaus et al., 2010).

El cociente I_D/I_G es un indicador del grado de cristalinidad que se obtiene en las muestras tras reacción, puesto que relaciona el carbón ordenado con el carbón amorfo y desordenado (Li et al., 1998; Dresselhaus et al., 2005; Baddour et al., 2010). DiLeo y cols. (2007) descubrieron también que la relación $I_{G'}/I_D$ es muy sensible a la pureza de los nanotubos de pared múltiple. Por este motivo propusieron la siguiente expresión (Ec. IV-1) que permite estimar la pureza de los MWCNTs, la cual depende de la presencia de defectos, carbón amorfo y partículas metálicas (Baddour et al., 2010).

$$X(\%) = \frac{\ln(I_{G'}/I_D) - \ln 0,31}{0,021} \quad \text{Ec. IV-1}$$

En la Figura IV-35 se representan los espectros Raman realizados a las muestras después de reacción. Se observa que la banda D es de mayor intensidad para la muestra que no ha sido sometida a ataque ácido.

En consecuencia, el cociente I_D/I_G (Tabla IV-11) es mayor para el material no tratado con ácido, lo que indica que el grado de cristalinidad es menor con respecto a la malla tratada. Se estima una pureza superior para los nanotubos obtenidos en presencia del tratamiento ácido. Todo ello está en concordancia con las micrografías SEM que se han mostrado (Figuras IV-28 y IV-34).

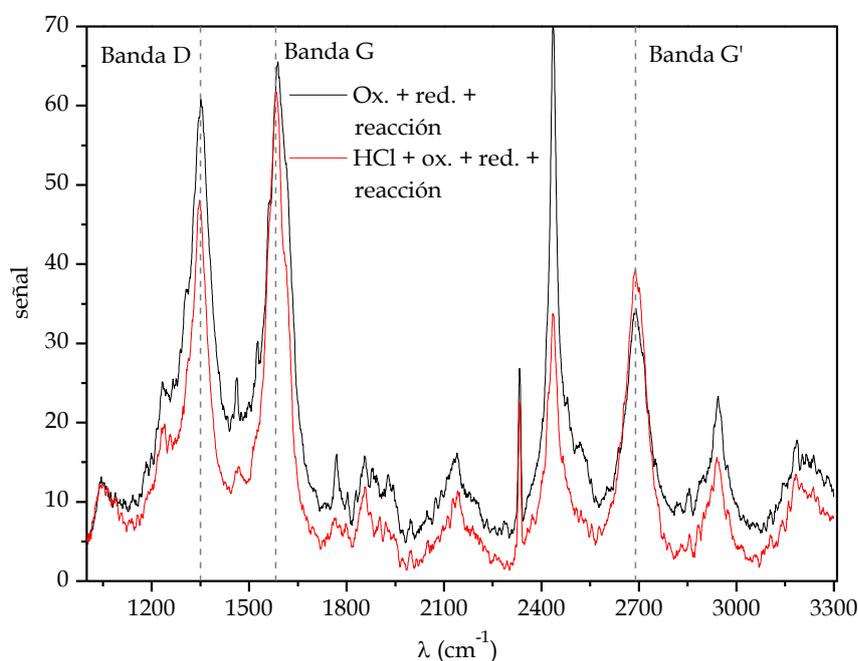


Figura IV-35: Espectros Raman de la malla después de reacción en función de la ausencia o presencia de tratamiento ácido.

Tabla IV-11: Efecto del pretratamiento ácido.

Malla	C_C final (%)	$r_{C \max} \times 10^3$ (g C/g mon. min)	I_D/I_G	I_G/I_D	X (%)
Sin tratar	1,8	1,86	0,9157	0,6171	32,79
Tratada	3,7	4,64	0,5890	1,1384	61,94

Además de este tratamiento con HCl, se ha ensayado con otros ácidos, como por ejemplo, decapado con HF (Gaikwad et al., 2012), según el siguiente proceso:

- Decapado con una solución de HNO₃ al 15% y HF al 2% a 60 °C durante 2 minutos.
- Lavado con agua destilada a temperatura ambiente.
- Secado con papel de celulosa sin frotar.
- Pasivado con una solución de HNO₃ al 65%, a 60 °C, durante 1 minuto.
- Lavado con agua destilada a temperatura ambiente.
- Secado en estufa durante 30 minutos.

Se realizan tres pruebas experimentales, bajo las condiciones anteriores, obteniéndose los valores de crecimiento mostrados en la Figura IV-36.

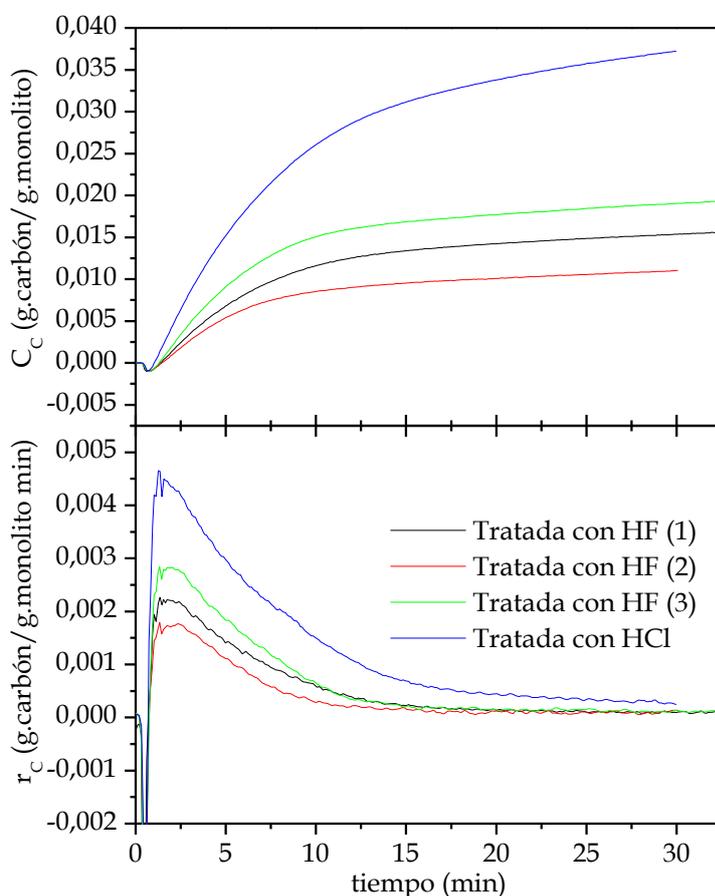


Figura IV-36: Evolución del contenido en carbón (C_c) y de la velocidad de reacción (r_c) con el tiempo en función del tipo de tratamiento ácido. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800°C, alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Después de aplicar el tratamiento con HF, la malla no alcanza la misma reactividad que con el tratamiento con HCl. De manera adicional, los ensayos realizados con malla tratada con HF no muestran la repetitividad que sí se observa

con la tratada con HCl. El uso de ácido fluorhídrico conlleva una serie de medidas de seguridad adicionales, en campana de aspiración especial y uso de instrumental de PTFE. A la vista de estas consideraciones, se opta por utilizar el **tratamiento con HCl**.

IV.2.2.4.2 Eliminación de la oxidación y/o reducción

En este punto se va a estudiar el efecto que tiene someter al material antes de reacción a una etapa de oxidación y/o reducción (Jarrah et al., 2006, Sano et al. 2012).

El proceso de **oxidación** modifica la superficie externa de los hilos de la malla, creando grietas y recovecos como resultado del estrés superficial (Tribolet y Kiwi-Minsker, 2005; Wang et al., 2018), por lo que consecuentemente se incrementa el área superficial, así como los defectos cristalográficos (Figuras IV-37 a IV-39). Este hecho, junto con la presencia de límites de grano, contribuye activamente en la formación de estructuras carbonosas. De manera adicional, se observa en otras investigaciones (Zhuo et al., 2014) que la etapa de oxidación permite la ruptura de la capa de óxido de cromo protectora de este tipo de materiales, lo que contribuye a su posterior reactividad en el proceso CCVD. La heterogeneidad de los sitios activos hace que se puedan producir un amplio rango de estructuras, además de los nanotubos y nanofibras de carbono (Vander Wal y Hall, 2003).

Tras la **reducción** (Vander Wal y Hall, 2003; Park y Lee, 2006), las nanopartículas externas de óxido de hierro se convierten en sitios metálicos activos para la posterior reacción CCVD (Figura IV-40).

Se han realizado una serie de experimentos con objeto de comprobar el crecimiento de carbón después de la reacción directa (sin las etapas de oxidación y reducción), después de reducción y reacción (prescindiendo de la oxidación), después de oxidación y reacción (sin reducción), y finalmente realizando todas las etapas. Las condiciones de operación son las indicadas en la Tabla IV-6. Los

resultados obtenidos en estos ensayos se muestran en la Figura IV-41. La cantidad más alta de material nanocarbonoso (3,8%) se obtiene cuando las etapas de oxidación y reducción se llevan a cabo, en dicho orden, antes de la reacción (Vander Wal y Hall, 2003; Hashempour et al., 2013).

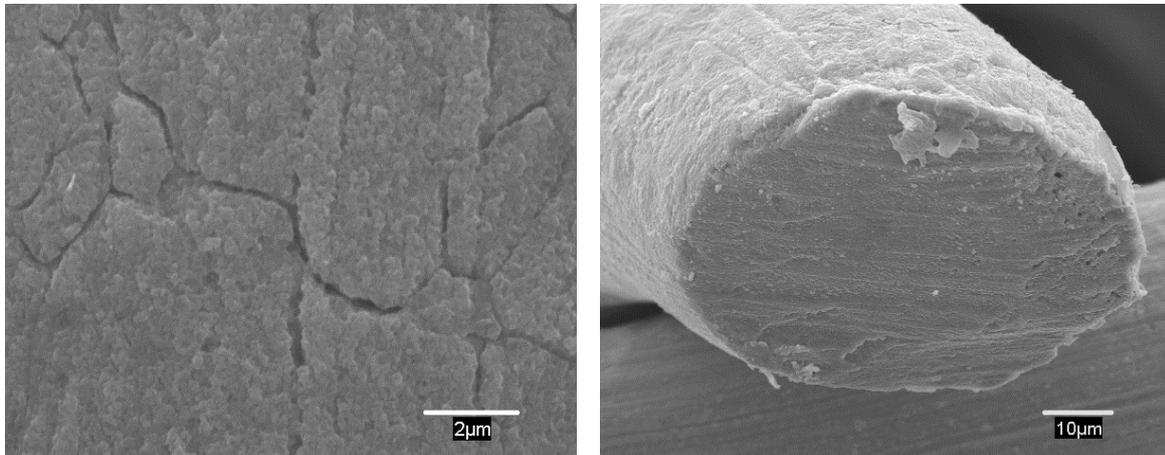


Figura IV-37: Imágenes SEM de la malla tras oxidación a 700 °C.

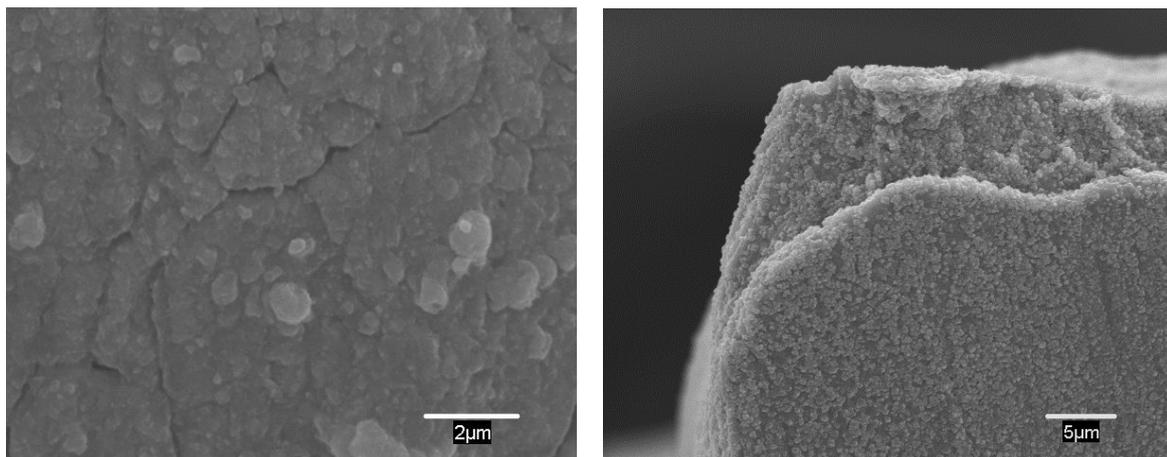


Figura IV-38: Imágenes SEM de la malla tras oxidación a 800 °C.

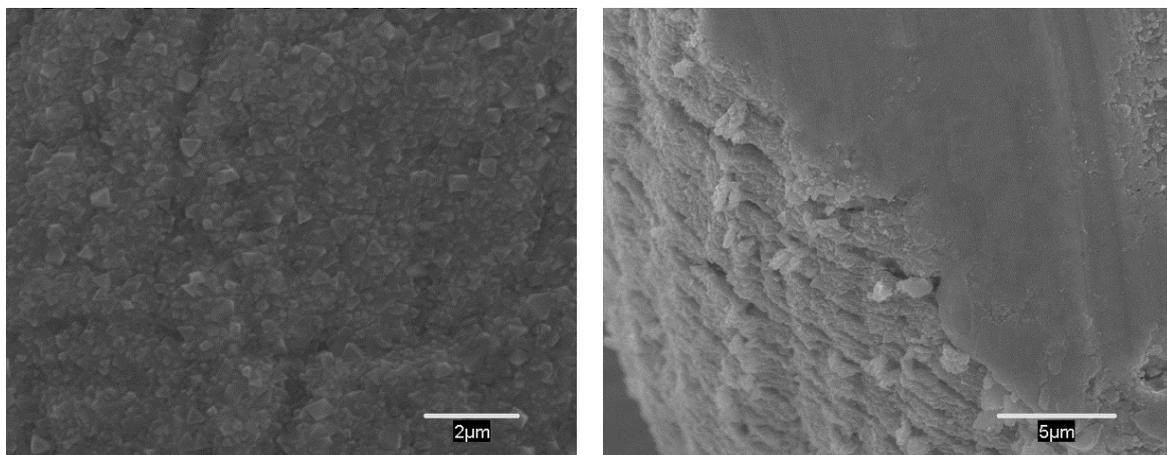


Figura IV-39: Imágenes SEM de la malla tras oxidación a 900 °C.

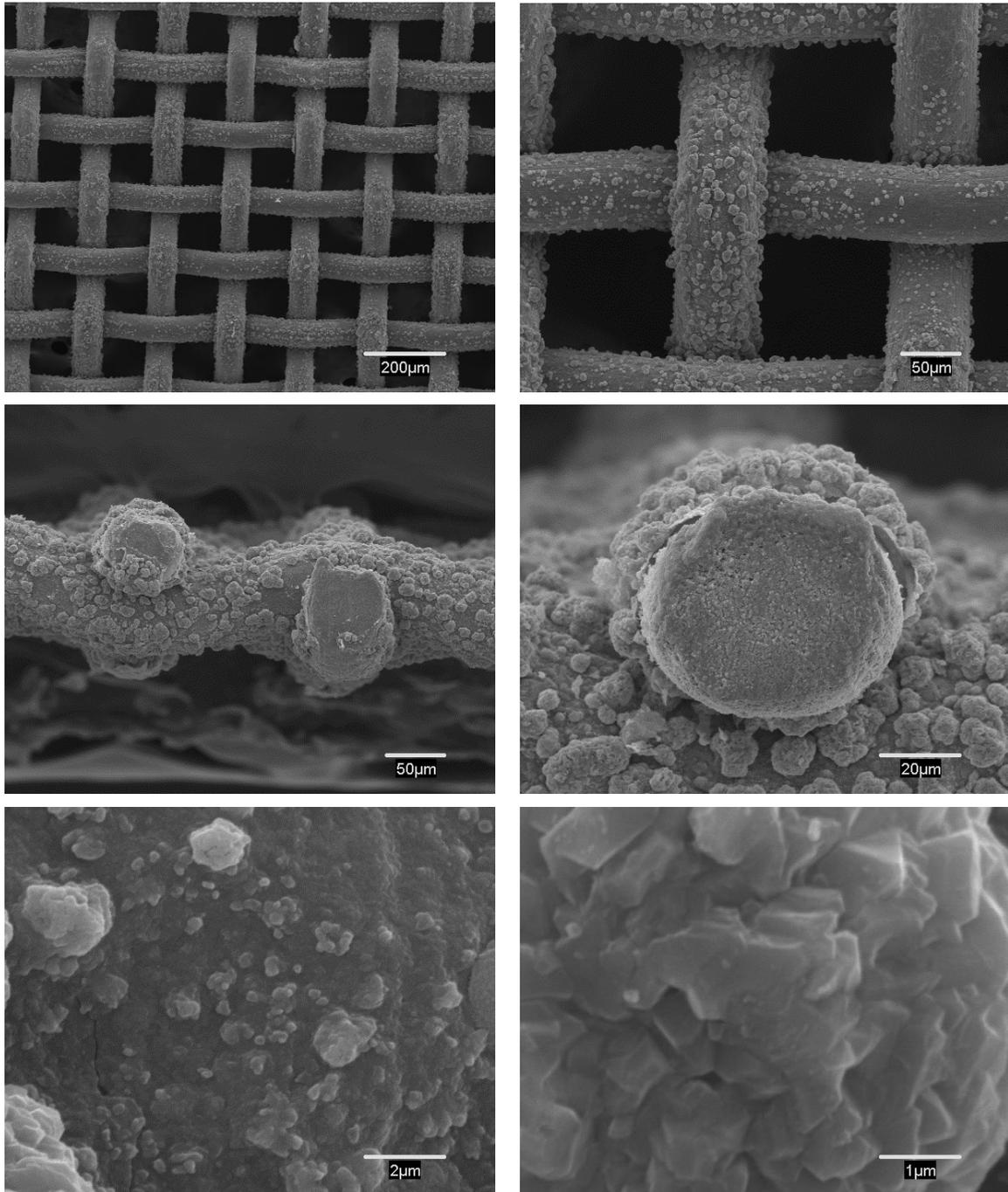


Figura IV-40: Imágenes SEM de la malla tras oxidación a 800 °C y reducción a 700 °C.

La eliminación de la etapa de reducción es menos importante desde el punto de vista de producción de carbón (3,3%), debido a que la reducción necesaria de los óxidos metálicos, principalmente Fe, se produce directamente durante la reacción CCVD gracias a la mezcla hidrógeno/etano. La eliminación de la etapa de oxidación tiene un efecto bastante similar al resultado de eliminar tanto la oxidación como la reducción, tal y como se refleja en los valores finales de concentración de carbón (2,9 y 3,0%, respectivamente).

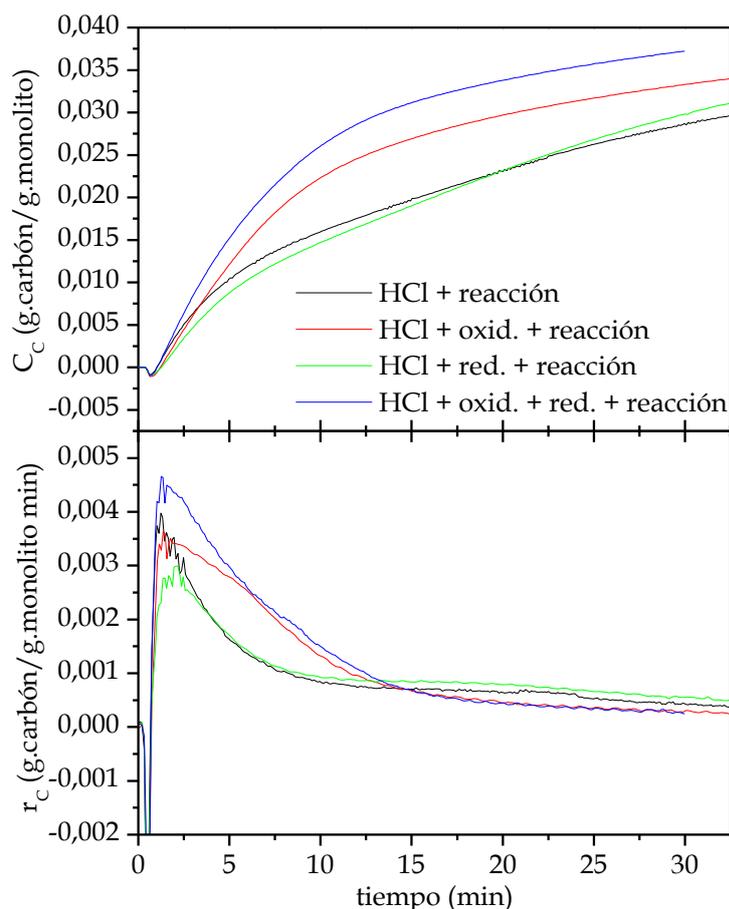


Figura IV-41: Evolución del contenido en carbón (C_C) y de la velocidad de reacción (r_C) con el tiempo, para diferentes condiciones experimentales. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H_2 , 16,67% C_2H_6 , 81,66% N_2 .

En la Figura IV-42 se recogen los espectros Raman de todas las muestras tras reacción. Los valores más elevados del cociente I_D/I_G (Tabla IV-12) se deben al predominio de la banda D sobre la banda G, y sugieren un menor grado de cristalinidad para el material nanocarbonoso obtenido tras reacción (sin oxidación ni reducción previa) y para el obtenido en ausencia de la etapa de reducción.

La pureza estimada de los nanotubos de carbono se sitúa en torno a un 60%, siendo inferior para el ensayo que transcurre sin etapa de reducción. La reducción incompleta de los óxidos metálicos puede dificultar el crecimiento selectivo de material nanocarbonoso, favoreciendo la formación de carbón amorfo sobre la superficie de las nanopartículas.

Tras la descomposición de las moléculas del hidrocarburo (etano), el mecanismo de formación de MNC considera el desarrollo de una capa de carburo

inestable en la superficie de las partículas metálicas reducidas (Latorre et al., 2010a). La descomposición de este carburo deja los átomos de carbono dentro de las partículas metálicas. Pueden difundir a través de éstas y entonces precipitar, nucleando los nanotubos de carbono. Este proceso puede verse obstruido si la reducción es incompleta e islas de óxido metálico están presentes en la superficie. Si el proceso de difusión se ve dificultado, los átomos de carbono que quedan en la superficie tras el proceso de descomposición del hidrocarburo, pueden formar capas de carbón encapsulante, que desactiva a las partículas catalíticas (Vander Wal y Hall, 2003; Latorre et al., 2010a). Este resultado provoca un descenso en la cristalinidad y pureza del material nanocarbonoso formado.

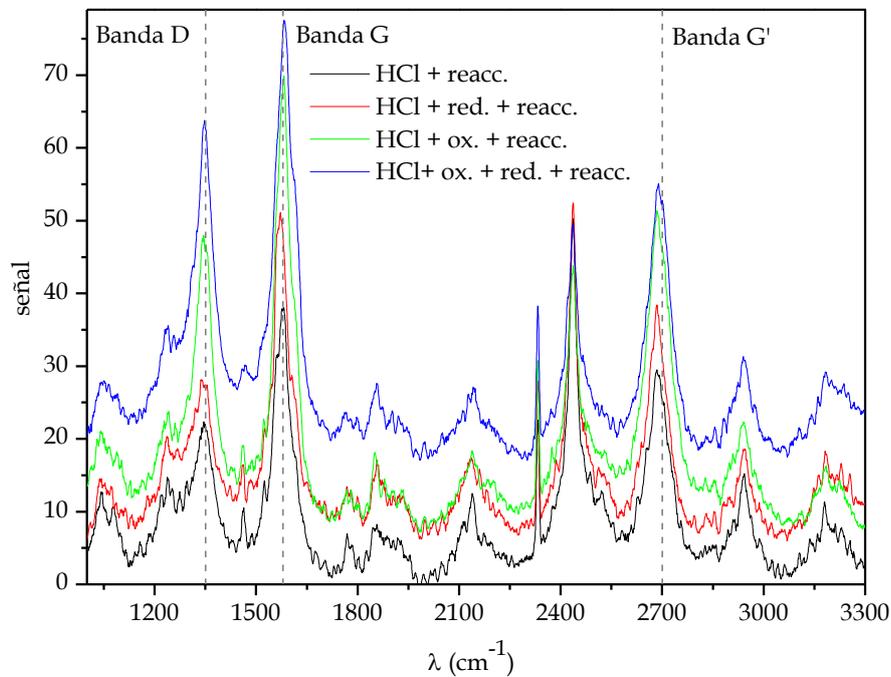


Figura IV-42: Espectros Raman de la malla después de reacción en función de la inclusión de las etapas de oxidación y reducción.

Tabla IV-12: Resultados experimentales: influencia del pretratamiento.

Tratamiento	C _c final (%)	r _C max × 10 ³ (g C/g mon. min)	I _D /I _G	I _G /I _D	X (%)
Oxidación y reducción	3,7	4,64	0,5890	1,1384	61,94
Sólo reacción	2,9	3,73	0,7045	1,1051	60,53
Sin oxidación	3,0	2,88	0,5770	1,2950	68,00
Sin reducción	3,3	3,56	0,7264	0,9493	53,30

Cuando sólo se lleva a cabo la etapa de reacción, la superficie de la malla presenta un aspecto irregular, con grandes tubos y acúmulos de carbón amorfo, tal y como puede apreciarse en la Figura IV-43.

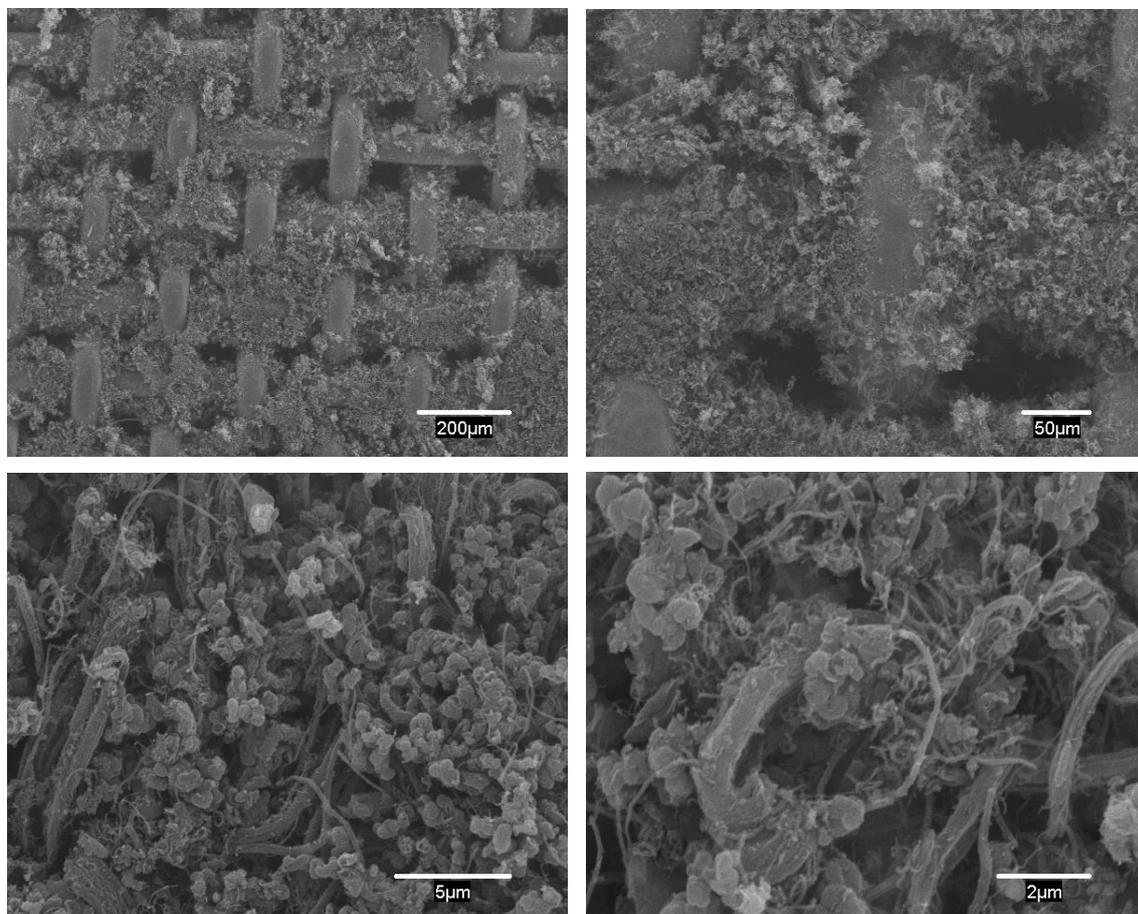


Figura IV-43: Imágenes SEM de la malla tras reacción a 800 °C (sin oxidación y sin reducción). Alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Si se prescinde de la oxidación, el grosor de las fibras disminuye, pero se siguen observando acúmulos locales de aparente carbón amorfo (Figura IV-44).

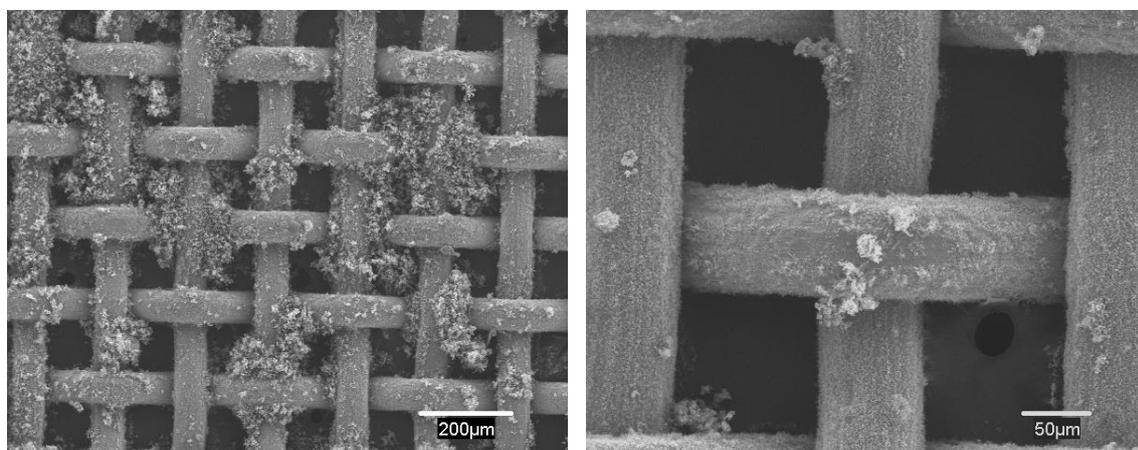


Figura IV-44: Imágenes SEM de la malla tras reducción a 700 °C y reacción a 800 °C (sin oxidación previa). Alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

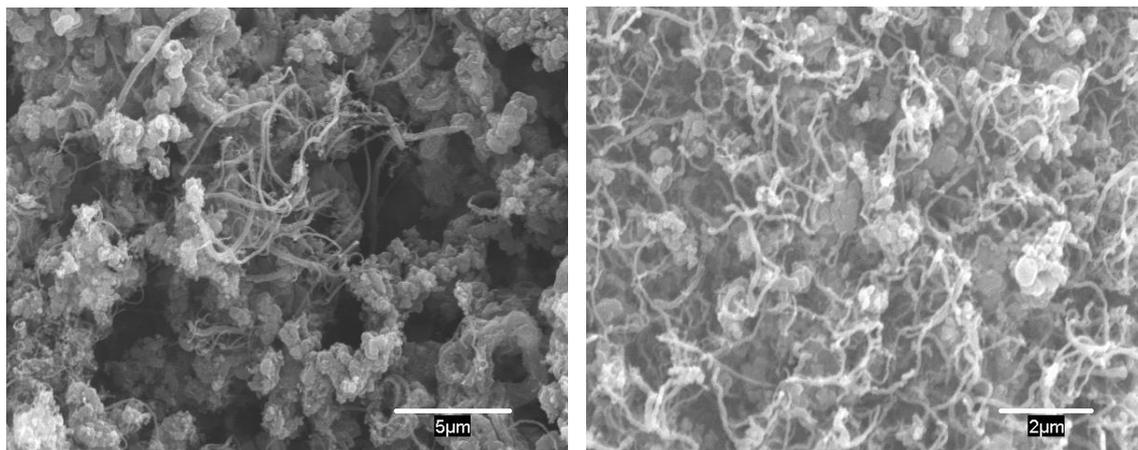


Figura IV-44 (cont.): Imágenes SEM de la malla tras reducción a 700 °C y reacción a 800 °C (sin oxidación previa). Alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Sin la etapa de oxidación previa, la creación de grietas en la superficie mediante la formación de carburos es el único paso que genera nuevos sitios catalíticamente activos. Estas grietas, formadas aleatoriamente, provocan que se creen estructuras de diversa morfología (Vander Wal y Hall, 2003).

Si se omite la etapa de reducción (Figura IV-45), el aspecto que presenta la superficie de la malla se asemeja en mayor medida al resultado de un experimento donde todas las etapas se llevan a cabo (Figura IV-28), en consonancia con los resultados termogravimétricos mostrados en la Figura IV-41, así como con los resultados de cristalinidad y pureza expuestos en la Tabla IV-12. No obstante, también se distinguen zonas con acúmulos de mayor cantidad de producto.

En la Figura IV-28, mostrada anteriormente, se observa la gran cantidad de haces alineados de nanotubos y nanofibras de carbono producidos cuando se llevan a término todas las etapas, a diferencia de lo que ocurre al prescindir de alguna de éstas.

A la vista de los resultados observados, la malla sometida **previamente a oxidación y reducción** queda preparada para la formación selectiva de material nanocarbonoso.

Aunque el objetivo de este trabajo no es la obtención de nanotubos o nanofibras con un número específico de capas, algunas de estas muestras han sido caracterizadas mediante microscopía de transmisión electrónica. Esta técnica se

aplica a malla que ha sido sometida a oxidación, reducción y reacción (Figuras IV-46 a IV-50), y a la muestra obtenida en ausencia de la etapa de reducción (Figura IV-51), manteniendo invariables el resto de condiciones experimentales.

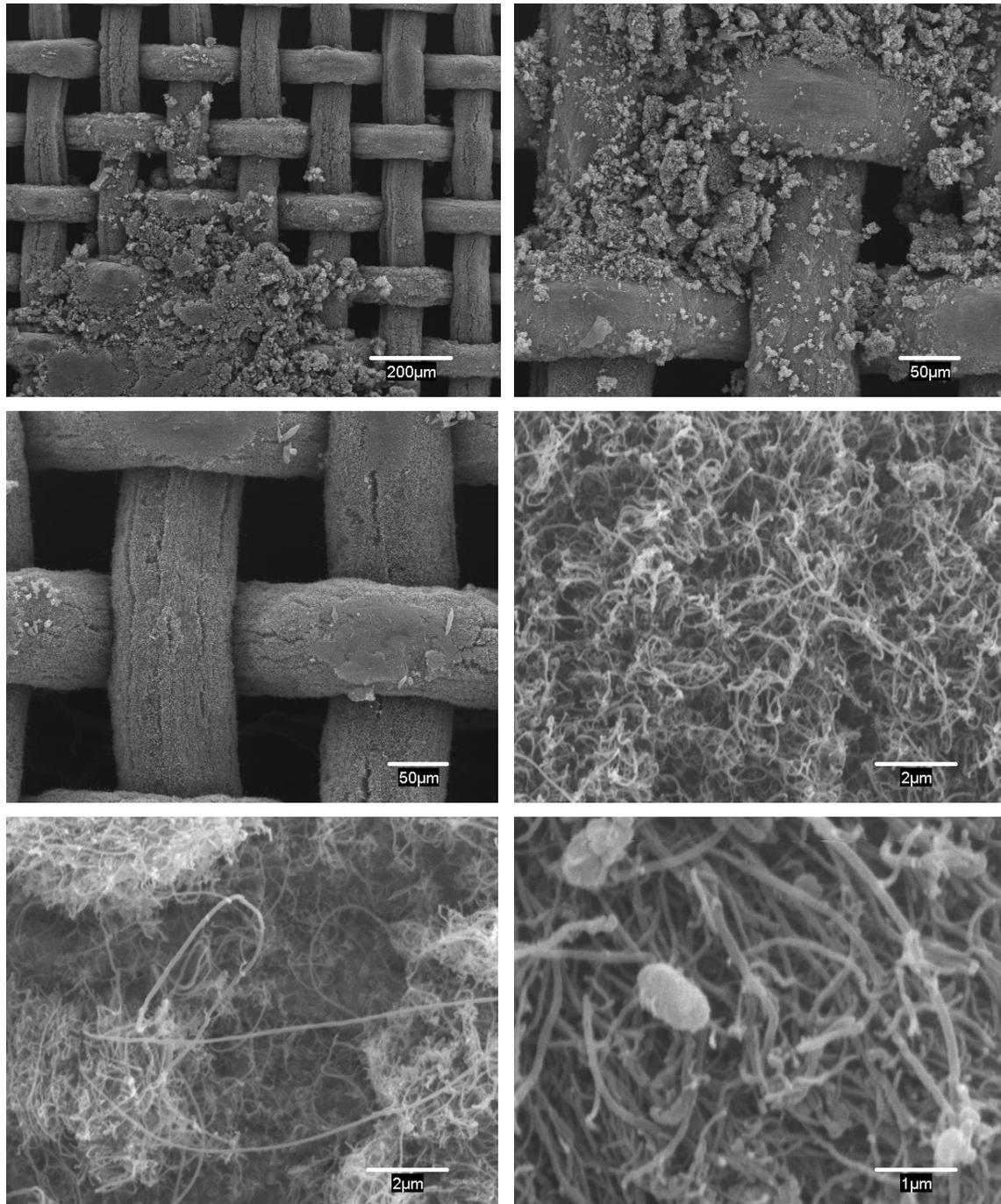


Figura IV-45: Imágenes SEM de la malla tras oxidación a 800 °C y reacción a 800 °C (sin reducción). Alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

En la Figura IV-46 se puede ver el aspecto general de la luz de la malla y detalles de la misma, donde se aprecian los nanotubos y nanofibras, así como

conglomerados de, probablemente, carbón amorfo. La luz teórica de la malla es de $111\ \mu\text{m}$, según el fabricante.

En la Figura IV-46 A es posible determinar la luz de la malla una vez que han crecido los nanotubos, que es de unos $90\ \mu\text{m}$. Suponiendo que no hay una pérdida sustancial de superficie de la malla a lo largo del ensayo, se puede deducir que la longitud de fibras de aproximadamente $20\ \mu\text{m}$, tal y como se había observado en las micrografías SEM correspondientes (Figura IV-28).

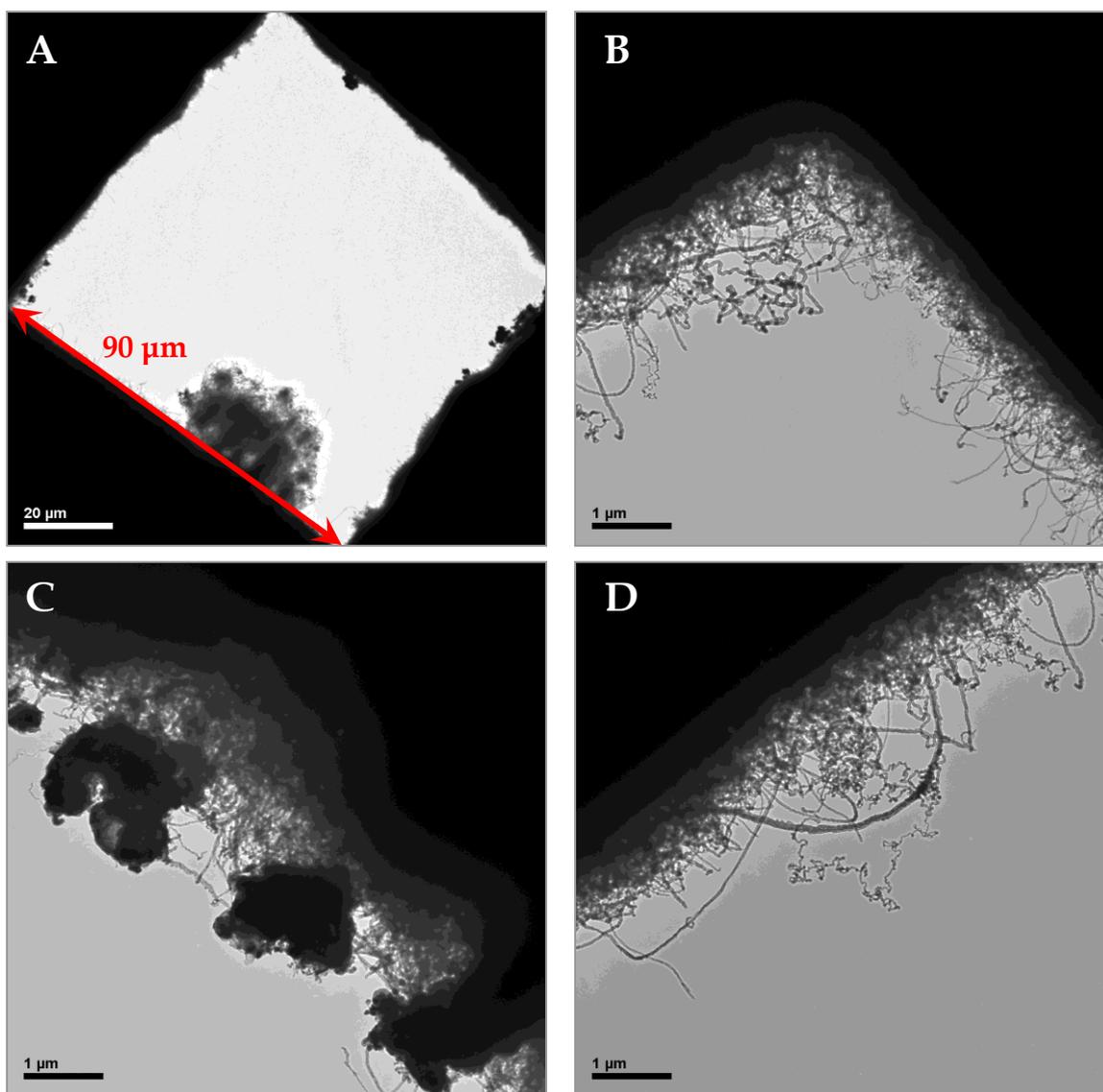


Figura IV-46: Micrografías TEM de la malla de acero AISI 316L, detalle de la luz. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Resulta de interés observar en detalle estas estructuras, para determinar si se produce un predominio de un tipo de nanotubos de carbono sobre otros.

En la Figura IV-47 se observa con mayor detalle un conjunto de nanotubos y nanofibras, existiendo un predominio de estructuras tipo bambú.

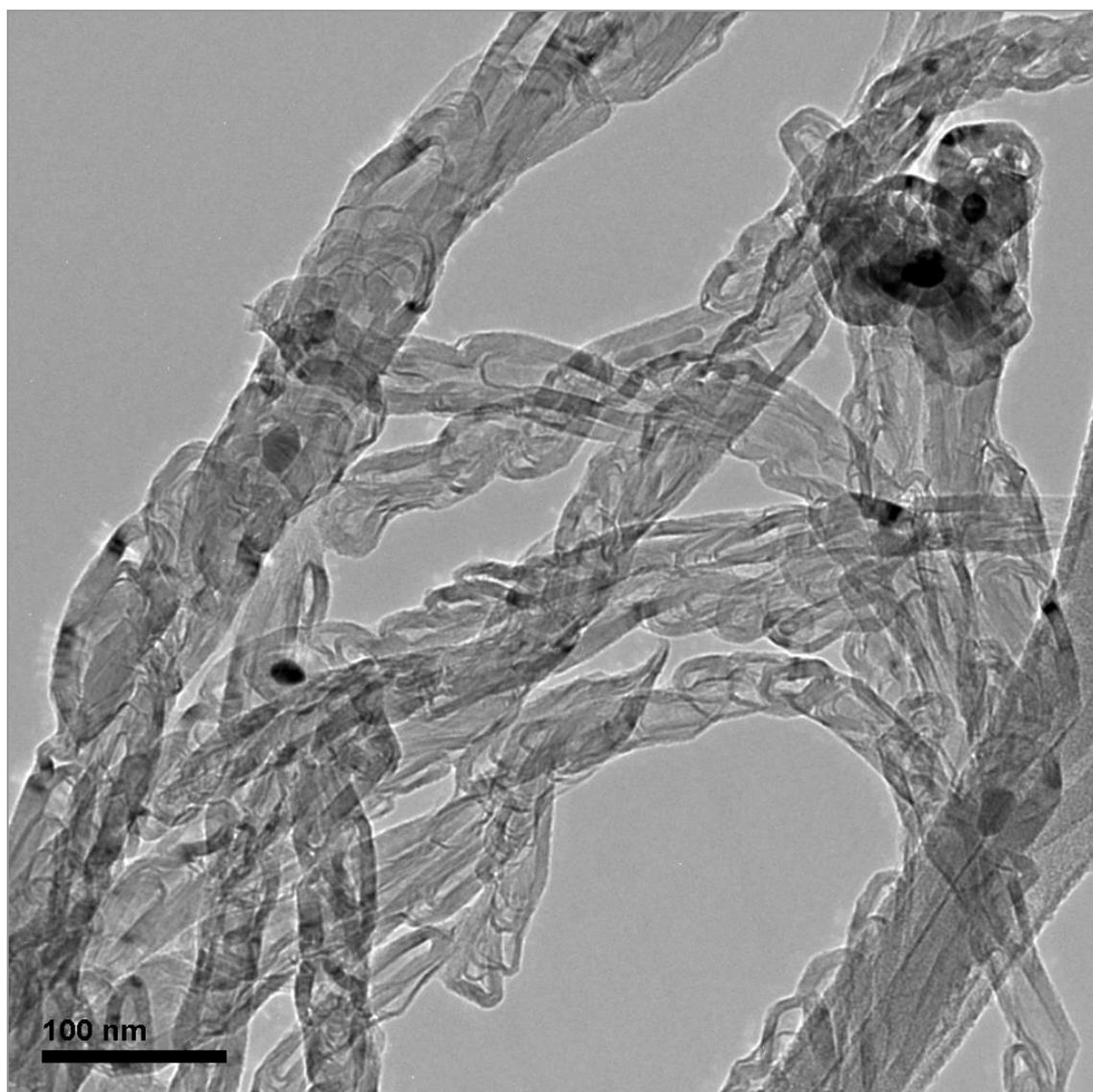


Figura IV-47: Conjunto de nanotubos de carbono. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

También se observa la existencia de zonas más oscuras, que suelen corresponder a partículas metálicas de gran tamaño encapsuladas, que ofrecen una lenta velocidad de descomposición sobre la superficie debido a su baja área superficial. Estos núcleos metálicos se pueden ver con mayor resolución en la Figura IV-48. Estos resultados confirman el mecanismo de reacción aceptado, observándose una partícula metálica en la punta de algunos de los filamentos formados y como, cuando el carbón no es capaz de difundir a través del agregado metálico, la partícula queda encapsulada y desactivada (Latorre et al., 2010a).

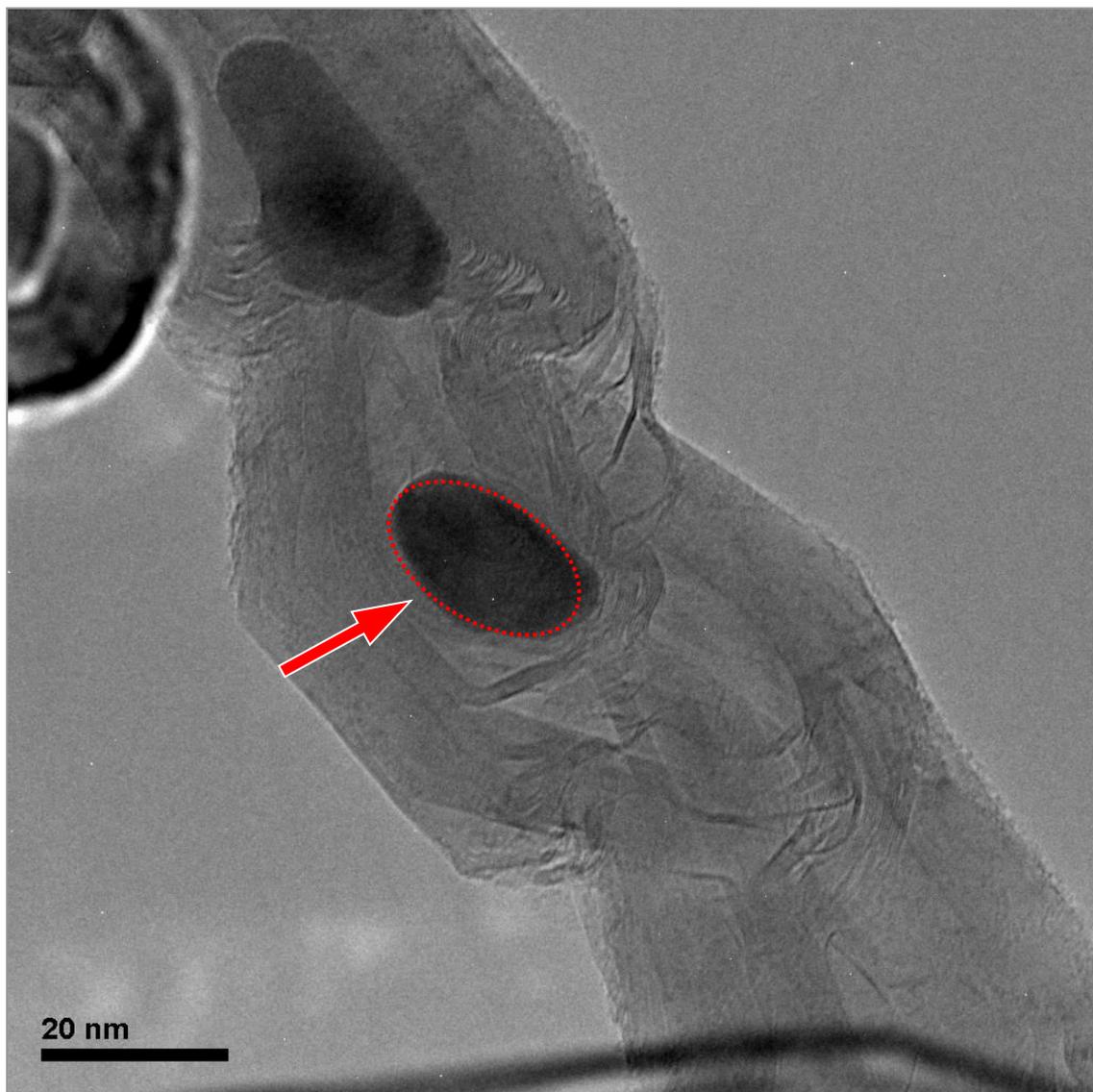


Figura IV-48: Detalle de núcleos metálicos. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Además, se han tomado imágenes de algunos de los nanotubos y nanofibras para contabilizar el número de capas que los constituyen. En la Figura IV-49 se observan en detalle las capas que constituyen una de las fibras tipo bambú. La cantidad de capas que se pueden contabilizar está en torno a 15.

En la Figura IV 50 se muestra un nanotubo, aparentemente hueco. Presenta un gran número de capas (entre 30 y 50), al igual que otros observados al microscopio, por lo que en este tipo de muestras se produce un crecimiento con predominio de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), acompañados de estructuras tipo bambú. No existe un predominio de un número determinado de capas, las estructuras detectadas son dispares en la zona observada.

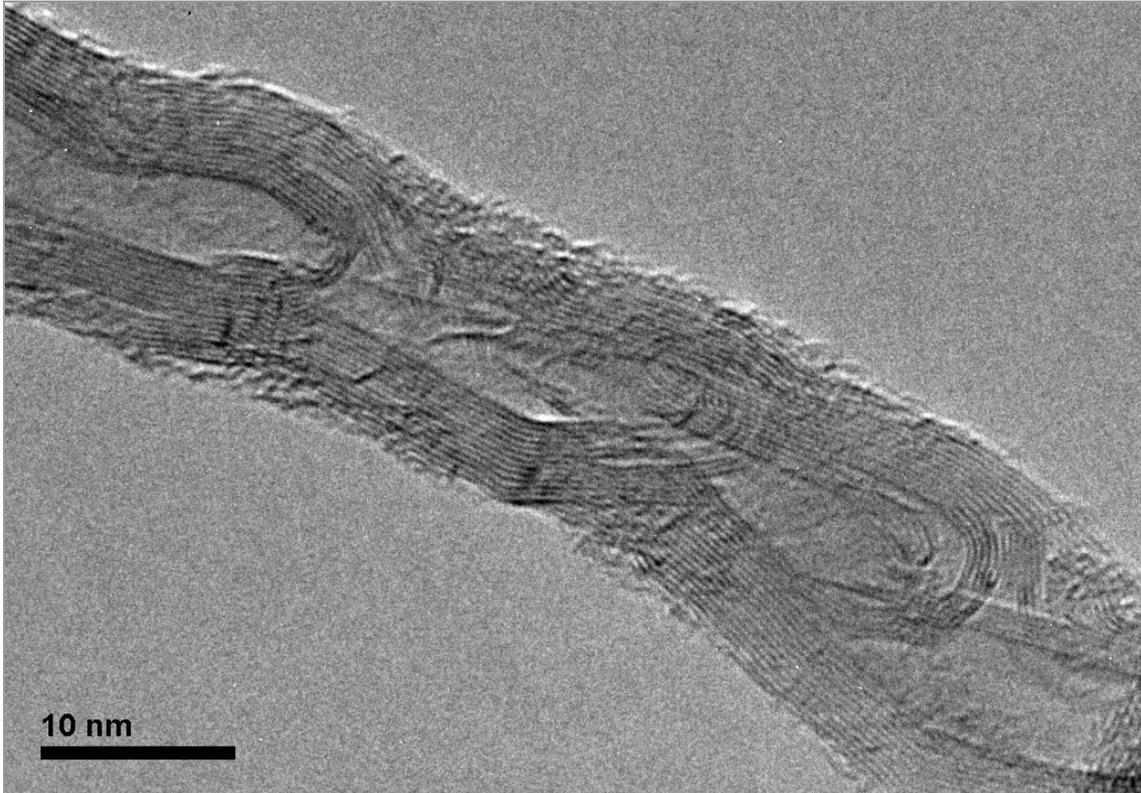


Figura IV-49: Detalle de las capas de un nanotubo tipo bambú. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

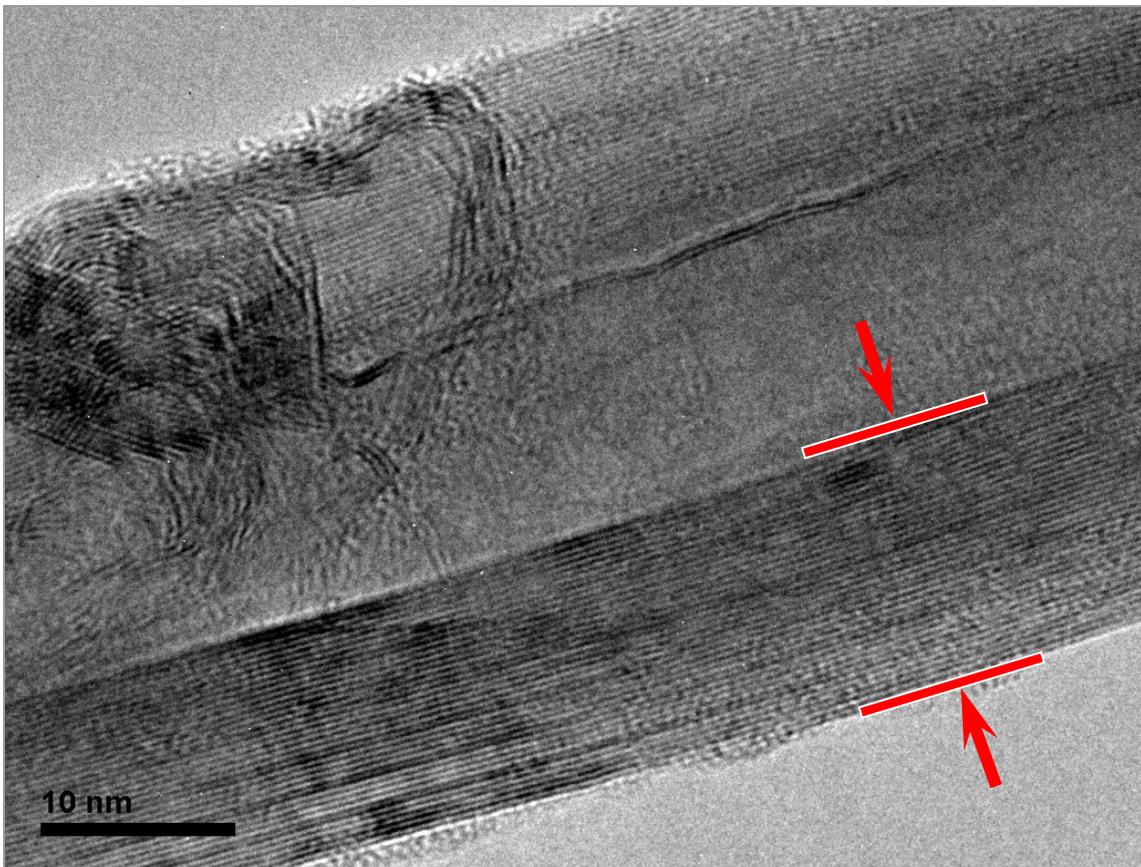


Figura IV-50: Detalle de las capas de un nanotubo de carbono. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

El resultado es el esperado teniendo en cuenta que la composición de la malla metálica es indeterminada. Se trata de una variable más difícil de controlar que si se hubiera sintetizado un catalizador con una composición específica. En este último caso sería posible enfocar el crecimiento de material nanocarbonoso hacia una determinada estructura con diferente número de capas.

Finalmente se muestran algunas de las estructuras obtenidas bajo las mismas condiciones experimentales, pero eliminando la etapa de reducción. Con ello se quiere poner de manifiesto que si bien inicialmente el aspecto entre ambas muestras es bastante similar (Figuras IV-28 y IV-45), los resultados de espectroscopía Raman atribuyen un mayor grado de cristalinidad a la muestra obtenida cuando todas las etapas (oxidación, reducción y reacción) se llevan a cabo (Tabla IV-12). En la Figura IV-51, que corresponde a nanotubos de carbono obtenidos prescindiendo de la etapa de reducción, se puede apreciar una capa que cubre las estructuras, que podría tratarse de material no gráfitico. Esto podría afectar a la cristalinidad de las zonas observadas.

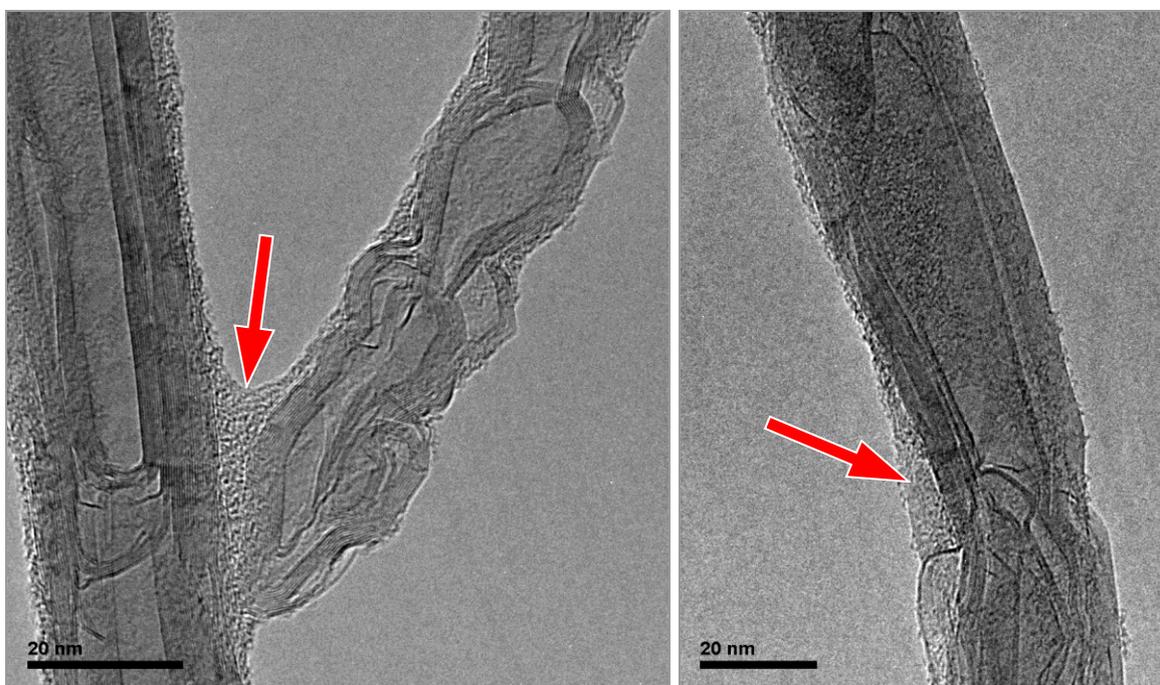


Figura IV-51: Micrografías TEM de la malla de acero AISI 316L, detalle de los nanotubos. T^a oxidación: 800 °C; T^a reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

IV.2.2.4.3 Temperatura de oxidación

En este apartado se analiza la influencia de la temperatura de la etapa de oxidación. Para ello, se modifica únicamente este parámetro, manteniendo el resto de variables como se muestran en la Tabla IV-6. Los resultados termogravimétricos de estos ensayos se presentan a continuación.

En la Figura IV-52 se representan las variaciones de peso por mg de monolito para los todas las etapas experimentales de los tres ensayos, y en las Figuras IV-53 a IV-55 se muestran estas variaciones para las etapas de oxidación, reducción y reacción respectivamente, en los que se ha variado la temperatura de oxidación.

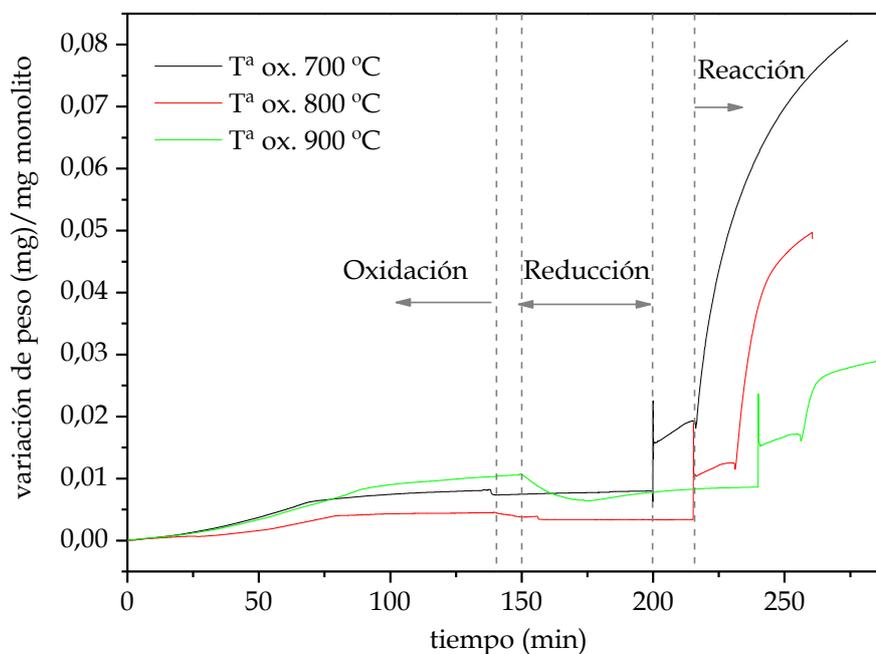


Figura IV-52: Influencia de la temperatura de oxidación sobre tres ensayos completos de descomposición de etano. T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800 °C, alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

El mayor incremento de peso durante la etapa de oxidación se produce a 900 °C (Figura IV-53), pero la mayor disminución de peso en la reducción posterior (Figura IV-54) se observa para las mallas oxidadas a 700 y 800 °C. La malla que ha sido previamente oxidada a 900 °C experimenta un leve aumento de peso durante la etapa de reducción. En la Tabla IV-13 se recogen los mg ganados y

perdidos por mg de monolito durante la etapa de oxidación y de reducción, respectivamente.

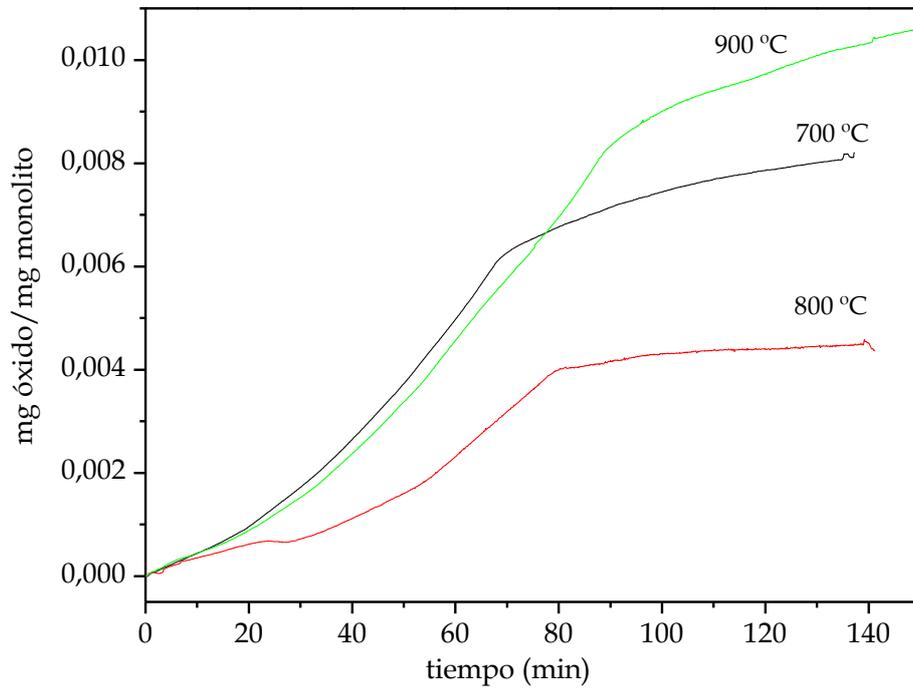


Figura IV-53: Influencia de la temperatura de oxidación sobre la etapa de oxidación.

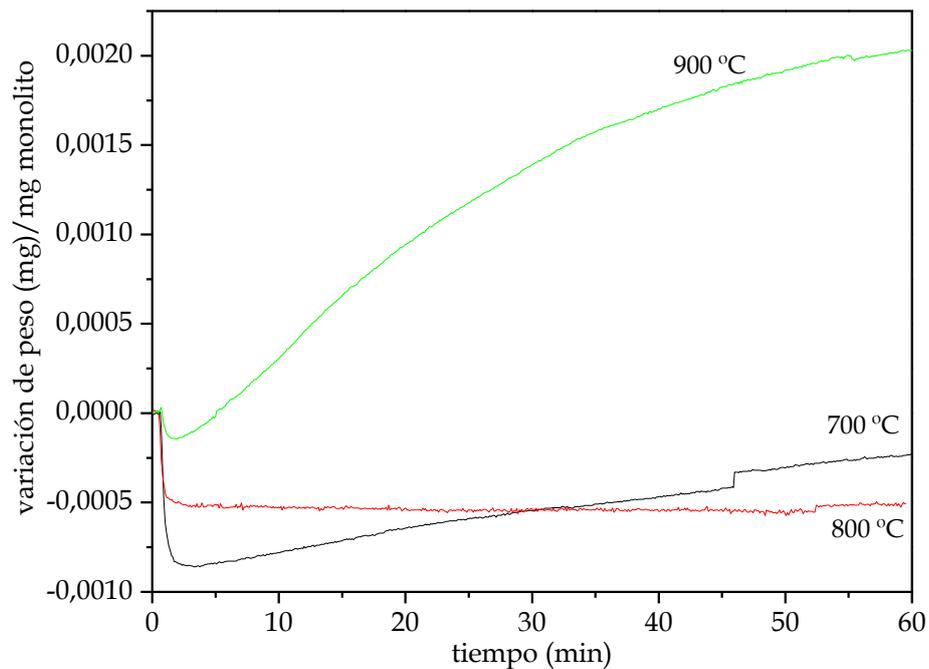


Figura IV-54: Influencia de la temperatura de oxidación sobre la etapa de reducción.

Tabla IV-13: Peso ganado y perdido durante la etapa de oxidación y reducción para diferentes ensayos.

T ^a oxidación (°C)	mg óxido/mg monolito	variación peso (mg) en reducción/mg monolito
700	$8,113 \times 10^{-3}$	$-2,369 \times 10^{-4}$
800	$4,502 \times 10^{-3}$	$-5,072 \times 10^{-4}$
900	$10,517 \times 10^{-3}$	$20,272 \times 10^{-4}$

Finalmente, en la etapa de reacción, la mayor producción de carbón tiene lugar para las mallas oxidadas a 700 y 800 °C (Figura IV-55). Cuando la malla se oxida a 800 °C, se obtiene una adecuada producción de carbón, de un 3,7%, uniformemente distribuido por la superficie de la malla (Figura IV-28).

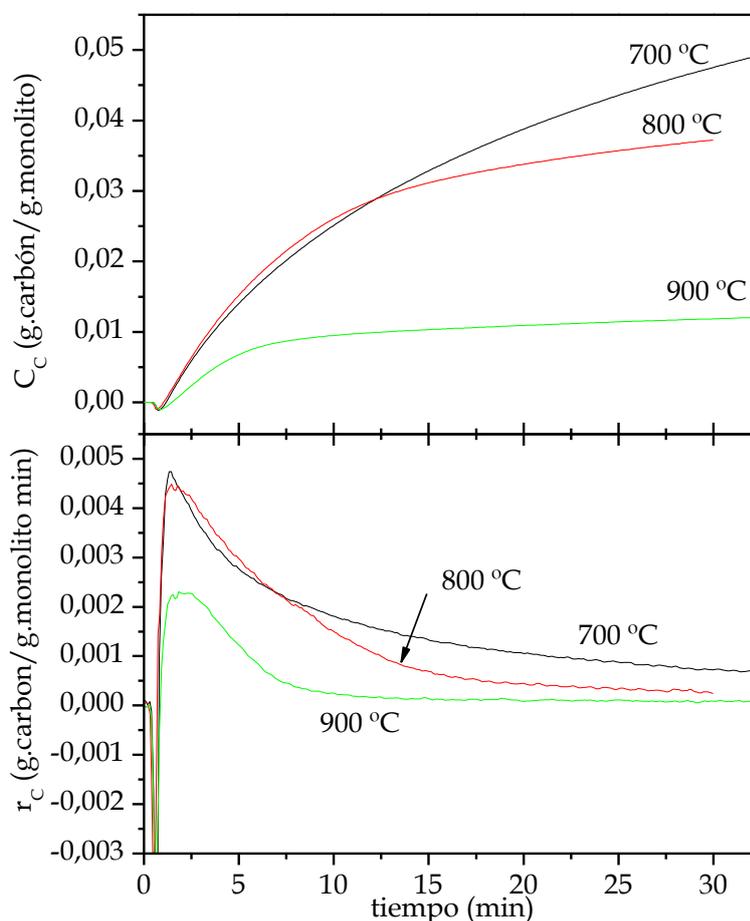


Figura IV-55: Influencia de la temperatura de oxidación sobre la evolución de la concentración de carbón (C_C) y de la velocidad de formación de carbón (r_C). T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

En la Figura IV-56 se representan los espectros Raman de estos tres experimentos, y en la Tabla IV-14 se recogen los valores obtenidos de I_D/I_G, así como la pureza estimada del producto obtenido para cada ensayo.

Tabla IV-14: Resultados experimentales: influencia de la temperatura de oxidación.

T^a oxidación (°C)	C_c final (%)	$r_{C \max} \times 10^3$ (g C/g mon. min)	I_D/I_G	I_G/I_D	X (%)
700	4,8	4,74	0,8008	0,7522	42,21
800	3,7	4,64	0,5887	1,1384	61,94
900	1,2	2,30	0,9542	0,7869	44,36

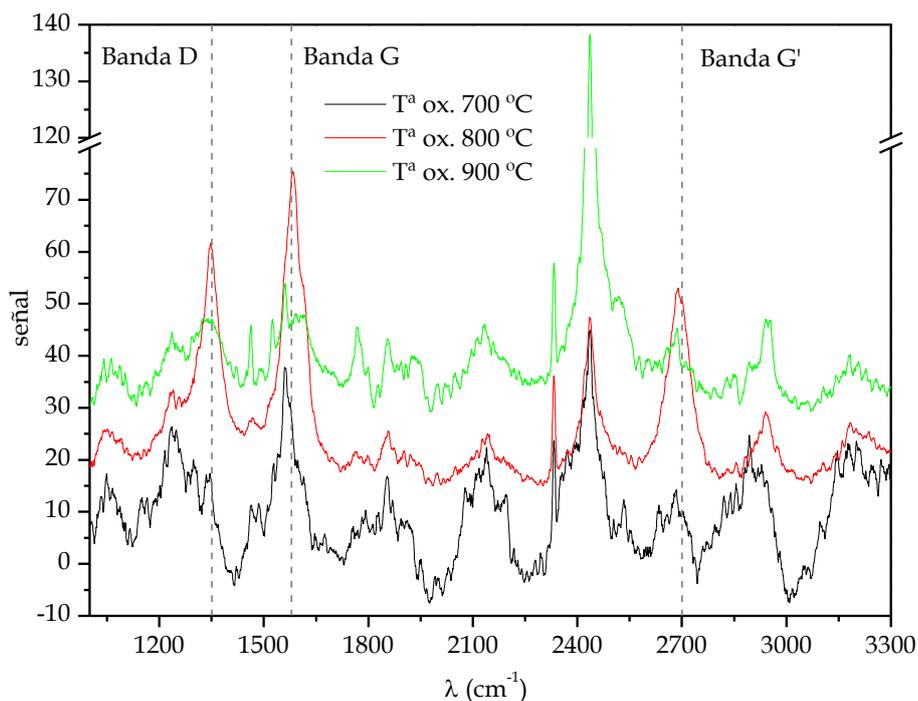


Figura IV-56: Espectros Raman de la malla después de reacción en función de la temperatura de oxidación.

A temperaturas de oxidación inferiores a 800 °C, la producción de material es también elevada, pero aparecen grandes cantidades de carbón amorfo (Figura IV-57), lo que incrementa los valores de I_D/I_G (Tabla IV-14), y además, afecta a la pureza de los nanotubos de carbono obtenidos (42% frente a un 62%).

A 900 °C el monolito metálico es prácticamente inactivo debido a la fuerte cristalización de la superficie metálica (Figura IV-58). Probablemente este alto grado de cristalización ha inhibido la reducción efectiva de las nanopartículas del óxido metálico, perjudicando el crecimiento de nanotubos de carbono, y por este motivo la etapa de reducción refleja un aumento de peso en lugar de una disminución del mismo (Lasheras y Esteban, 1978).

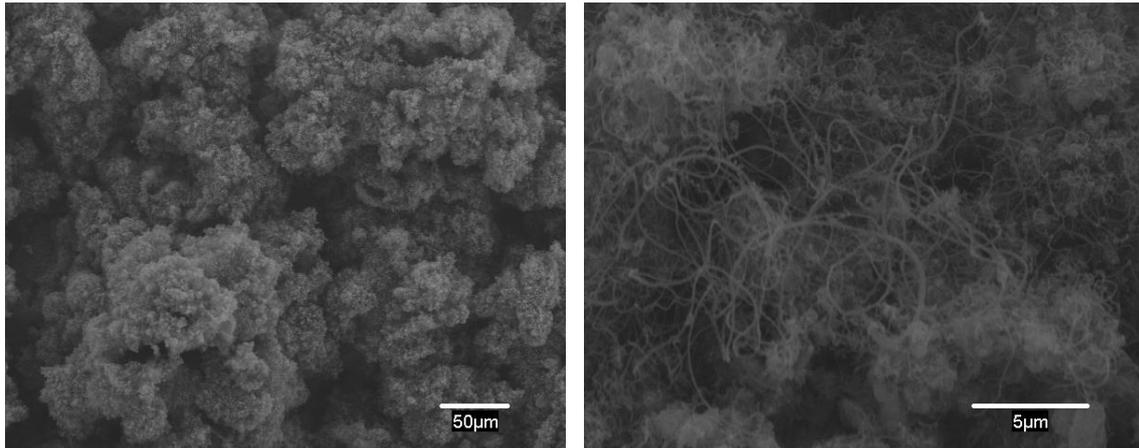


Figura IV-57: Imágenes de la malla después de reacción. T^a oxidación: 700 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

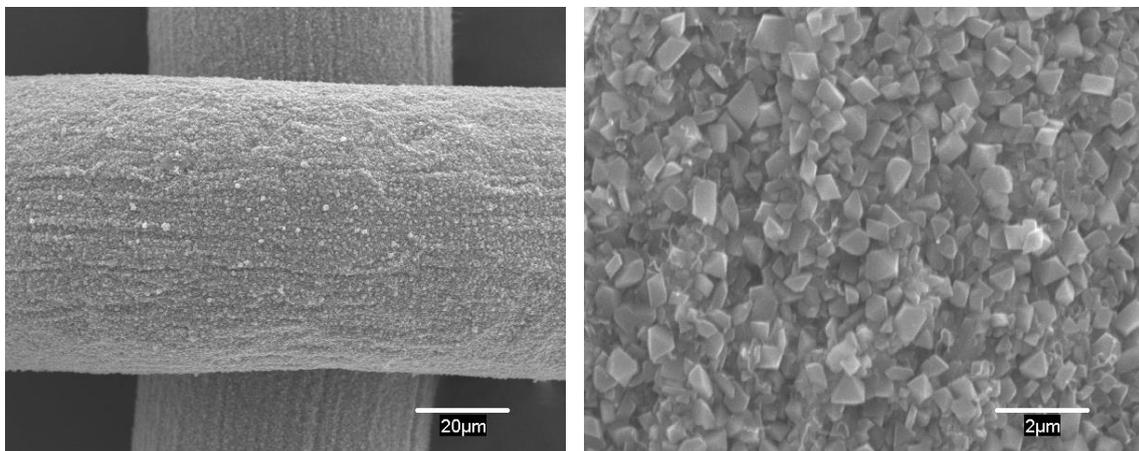


Figura IV-58: Imágenes de la malla después de reacción. T^a oxidación: 900 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

La temperatura máxima que se puede alcanzar para un acero se indica en las especificaciones de cada tratamiento, y dentro de ellas, los fabricantes precisan la más conveniente para cada clase de metal o aleación. Si se sobrepasa la temperatura indicada, puede aumentar el tamaño del grano de los constituyentes. El mayor crecimiento de los granos de la austenita del acero se produce entre los 850 y 1000 °C, por lo que se procura no sobrepasar los 850 °C. Esto explica el aspecto de la malla de acero tras la oxidación a 900 °C. El tiempo de permanencia a la máxima temperatura también influye en el crecimiento del grano, y ha de reducirse todo lo posible. Normalmente, el objetivo en el temple de los aceros es transformar todos los constituyentes en austenita (Lasheras y Esteban, 1978). En este caso, el objetivo de la oxidación es preparar la superficie para la posterior

reacción, pero sin llegar al punto del crecimiento de grano observado a 900 °C (Figura IV-58).

Por todos estos motivos, 800 °C es la temperatura seleccionada para la **etapa de oxidación**.

IV.2.2.4.4 Temperatura de reducción

Se estudia la influencia de la temperatura de reducción en la cantidad y morfología del material nanocarbonoso obtenido. Para ello, se realizan una serie de ensayos con las condiciones indicadas en la Tabla IV-6, modificando únicamente la temperatura de reducción.

En la Figura IV-59 se muestran los ensayos completos de descomposición de etano para las tres temperaturas de reducción consideradas.

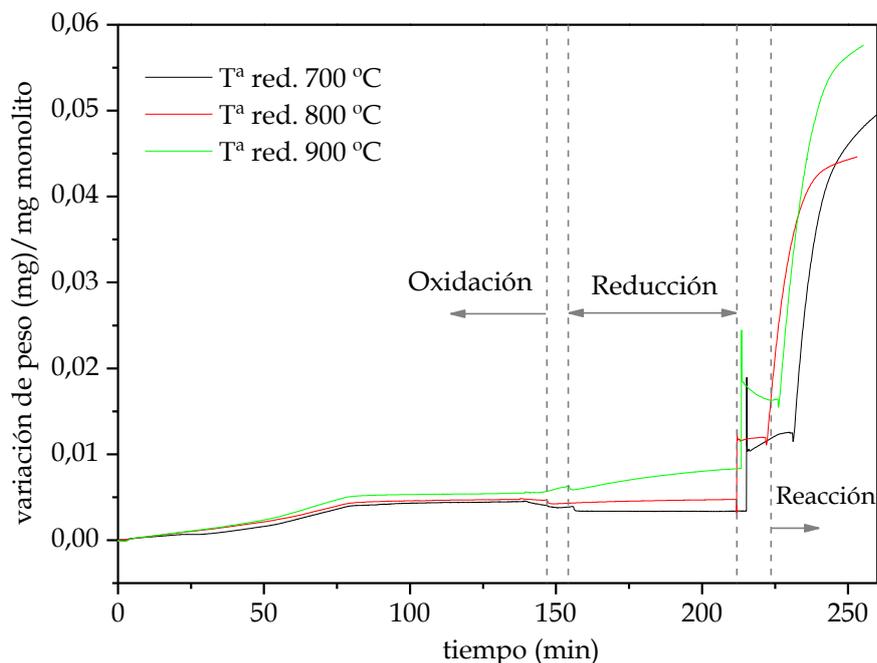


Figura IV-59: Influencia de la temperatura de reducción sobre tres ensayos completos de descomposición de etano. Tª oxidación: 800 °C; Tª reacción: 800°C, alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

La etapa de reducción se observa en la Figura IV-60. La reducción de peso en los instantes iniciales es similar para las tres temperaturas consideradas, pero a medida que avanza la reducción, se aprecia un aumento de peso para 900 °C. A

700 °C, el peso se estabiliza, y a 800 °C también se produce un leve aumento del peso, menor que a 900 °C. Este hecho no influye de manera notoria en la reacción posterior, debido a que el aumento de peso observado en la reducción a 900 °C es únicamente de 2×10^{-3} mg/mg monolito (Tabla IV-15).

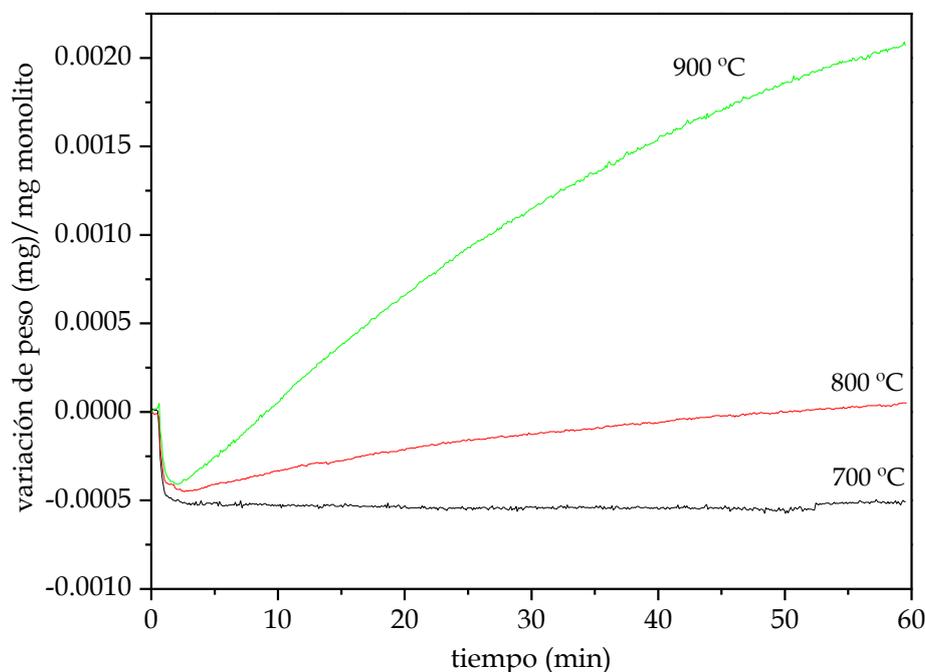


Figura IV-60: Influencia de la temperatura de reducción sobre la etapa de reducción.

En la Tabla IV-15 se recogen los datos de peso ganado y perdido al final de las etapas de oxidación y reducción. El peso ganado en la etapa de oxidación es similar en los tres casos puesto que la temperatura de oxidación es la misma.

Tabla IV-15: Peso ganado y perdido durante la etapa de oxidación y reducción para diferentes ensayos.

T ^a oxidación (°C)	mg óxido/mg monolito	variación peso (mg) en reducción/mg monolito
700	$4,502 \times 10^{-3}$	$-5,072 \times 10^{-4}$
800	$4,679 \times 10^{-3}$	$4,785 \times 10^{-5}$
900	$5,533 \times 10^{-3}$	$2,061 \times 10^{-3}$

Los resultados indican que la malla metálica presenta una buena producción de carbón en el rango de temperaturas de reducción analizado (700-900 °C), tal y como se deduce de las curvas de crecimiento de carbón que pueden observarse en la Figura IV-61.

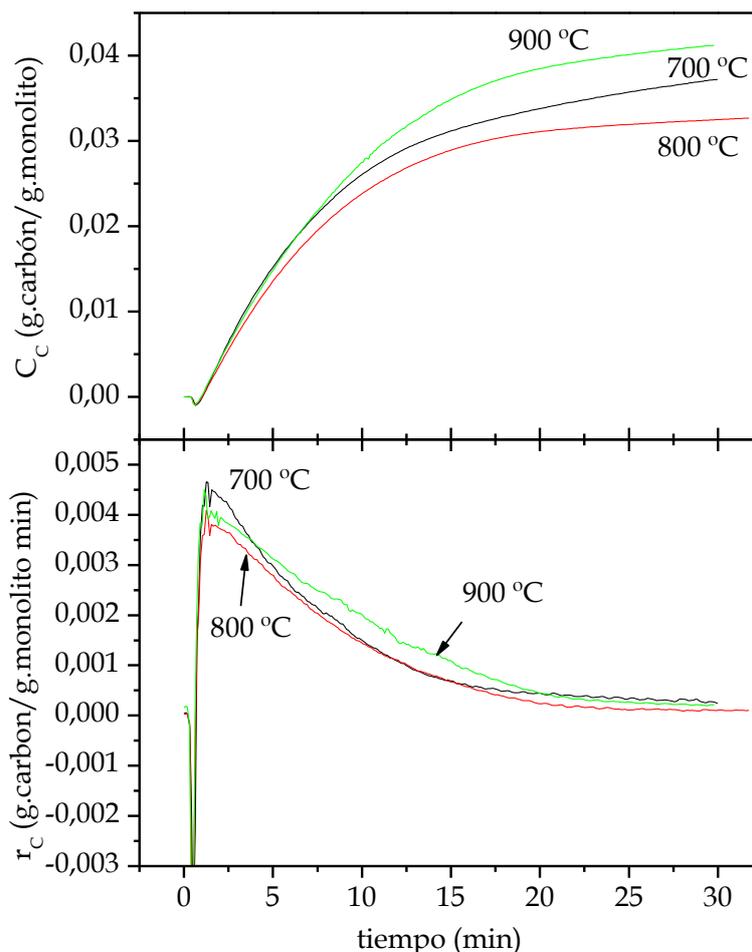


Figura IV-61: Influencia de la temperatura de reducción sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c). T^a oxidación: 800 °C; T^a reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H_2 , 16,67% C_2H_6 , 81,66% N_2 .

Un incremento en la temperatura de reducción tiene como consecuencia un aumento en el número de sitios metálicos activos, lo que mejora la formación de carbón (3-4%). Sin embargo, las curvas de velocidad de crecimiento (r_c) son similares, por lo que la influencia de la temperatura de reducción, en el rango analizado, es menor que otras variables.

El grado de cristalinidad del producto obtenido en reacción es similar en los tres casos, así como la pureza de los nanotubos de carbono obtenidos, tal y como se deduce de la espectroscopía Raman (Figura IV-62 y Tabla IV-16).

En todos los casos se observan grandes cantidades de haces de CNTs (Figuras IV-28, IV-64 y IV-65).

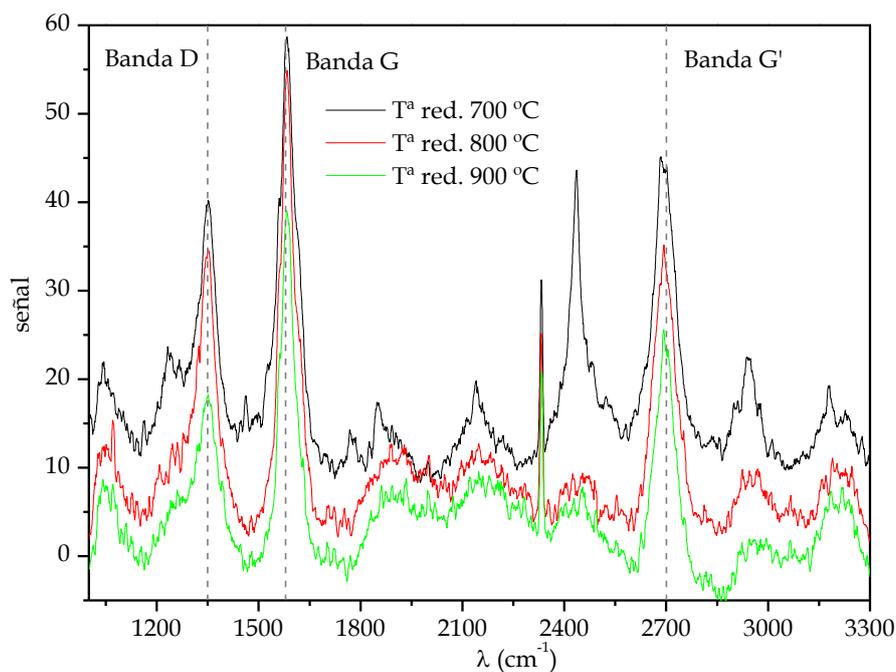


Figura IV-62: Espectros Raman de la malla después de reacción en función de la temperatura de reducción. T^a oxidación: 800 °C; T^a reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H_2 , 16,67% C_2H_6 , 81,66% N_2 .

Tabla IV-16: Resultados experimentales: influencia de la temperatura de reducción.

T^a reducción (°C)	C_C final (%)	$r_{C \max} \times 10^3$ (g C/g mon. min)	I_D/I_G	I_G/I_D	X (%)
700	3,7	4,64	0,5890	1,1384	61,94
800	3,3	3,83	0,5887	1,0650	58,77
900	4,1	4,27	0,5544	1,2097	64,84

No obstante, el monolito se fragiliza después de su uso a 900 °C, lo que dificulta su aplicación industrial. Además, el uso de la misma temperatura en todas las etapas del experimento puede hacer más sencillo su integración en un proceso industrial, disminuyendo la fatiga térmica. Por lo tanto, **800 °C** podría ser considerada la **temperatura de reducción** óptima. Los resultados mostrados en la Tabla IV-16 indican que, bajo dichas condiciones, se obtiene una buena cantidad de producto (3,3%), manteniendo al mismo tiempo la calidad del material formado ($I_D/I_G = 0,589$ y una pureza en torno al 59%).

En la Figura IV-63 se incluyen una serie de micrografías SEM con el aspecto de la superficie de la malla después de ser oxidada y reducida a 800 °C.

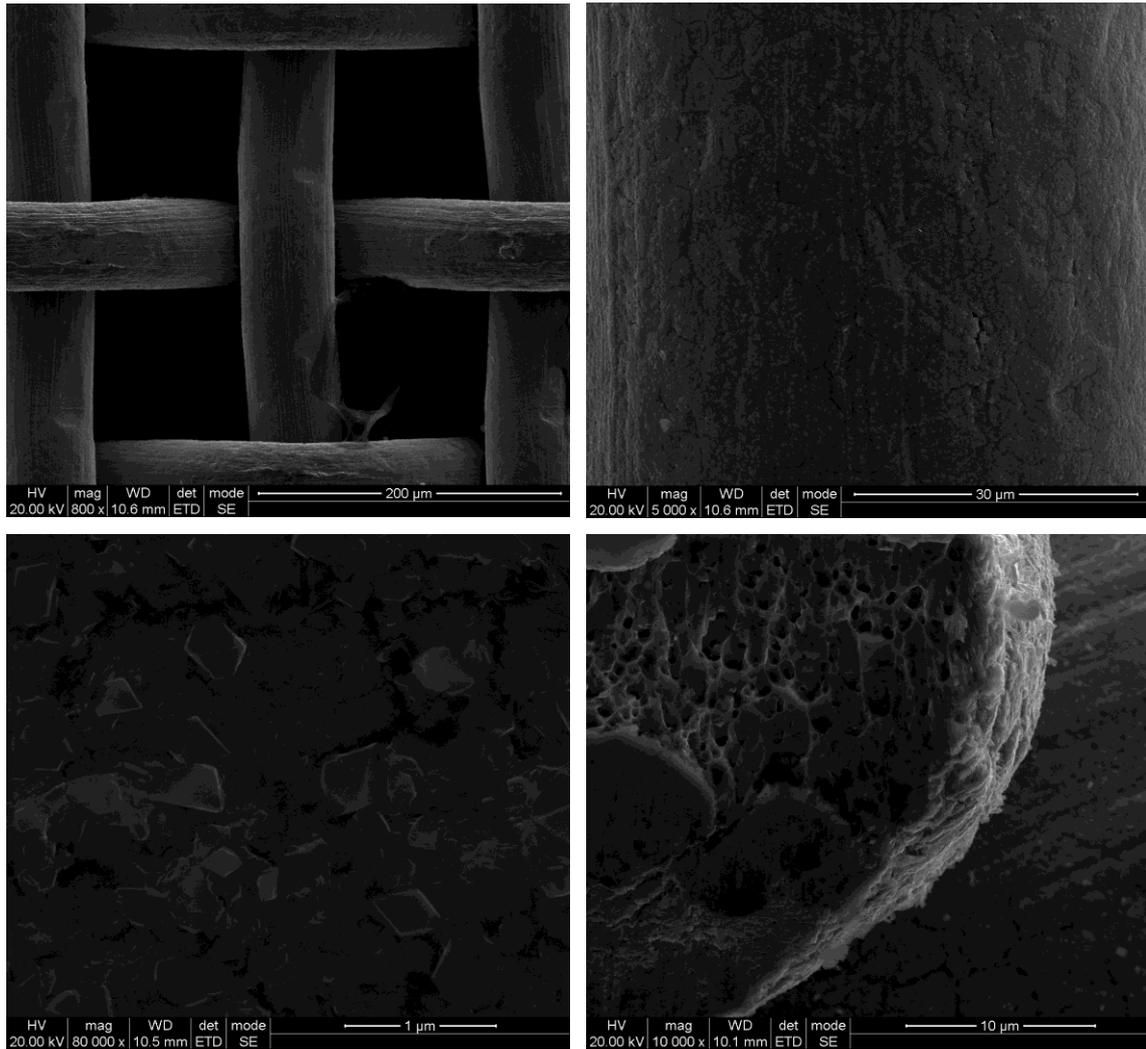
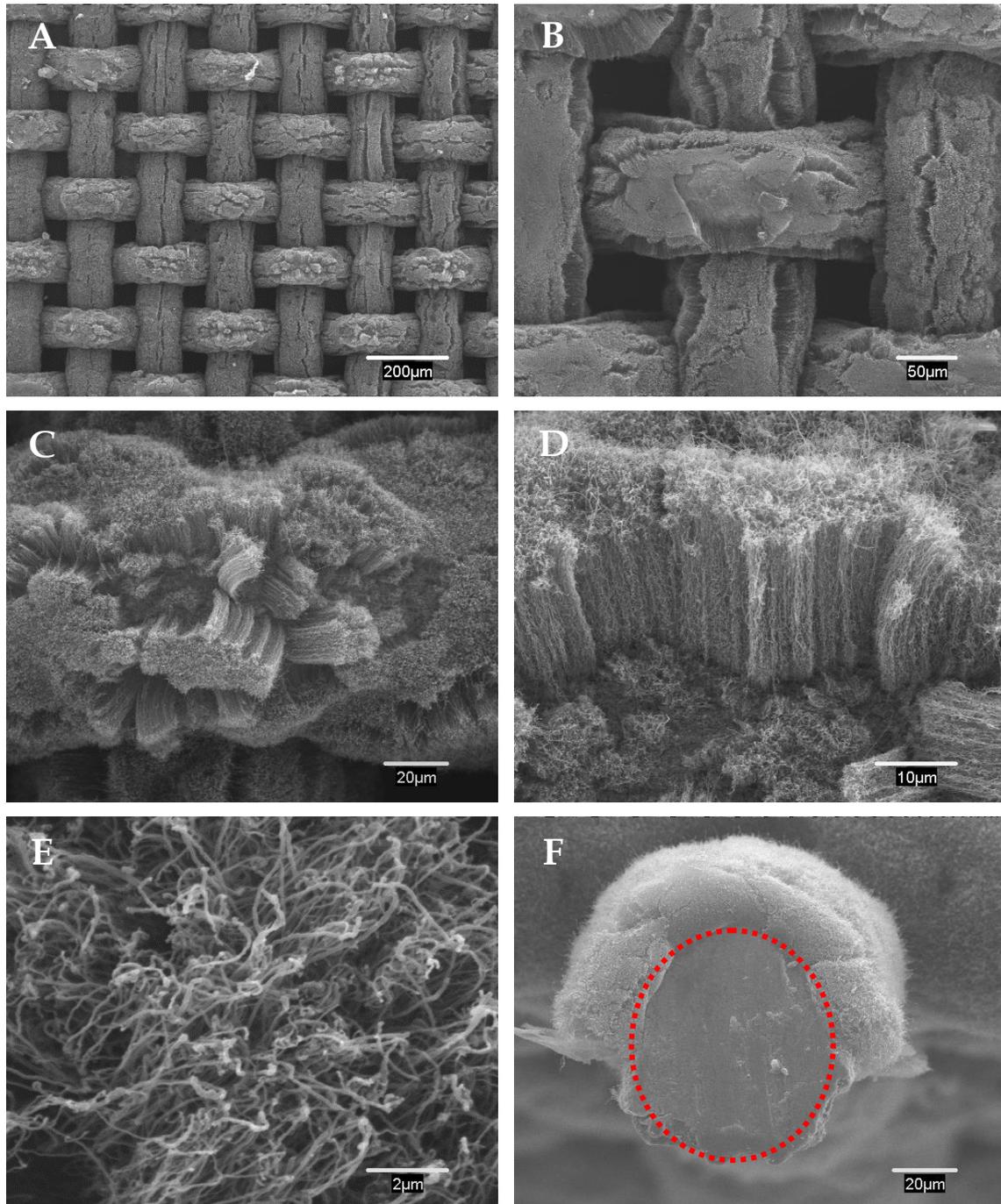


Figura IV-63: Imágenes de la malla tras oxidación y reducción a 800 °C.

En la Figura IV-64 se muestran diversas micrografías SEM de la malla después de reacción (reducción a 800 °C).

Se observa el perfil de uno de los hilos de la malla (Figura IV-64 F), donde se distingue el núcleo del hilo de los haces de nanotubos de carbono, de una longitud final media de unos 20 μm.

Se aprecia la presencia de grandes cantidades de haces de nanotubos de carbono verticalmente alineados (Figura IV-64 C, D). La superficie de los hilos de la malla aparece recubierta de manera homogénea por esta capa de material nanocarbonoso, constituida por bosques de nanotubos y nanofibras de carbono (Vander Wal y Hall, 2003; Park y Lee, 2006; Kakehi et al., 2008; Baddour et al., 2008; Yamamoto et al., 2009; Kim et al., 2010).



**Figura IV-64: Imágenes de la malla tras reacción, a temperatura de reducción de 800 °C.
Alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.**

En el trabajo de Park y Lee (2006) se seleccionó como soporte metálico malla de filtración, que es reducida y posteriormente sometida a reacción, utilizando para ello acetileno. Al igual que en la malla de tamizado aquí utilizada, los hilos de la malla quedan cubiertos por material nanocarbonoso, pero los tubos y fibras que obtienen no tienen el alto grado de alineamiento vertical observado en las muestras de esta tesis.

Yuan et al. (2001) utilizaron llamas de difusión etileno-aire para la obtención de este tipo de estructuras sobre malla de acero inoxidable 304, que en parte del estudio fue previamente tratada mediante la adición de partículas de cobalto.

La misma fuente de carbono fue empleada por Karwa y colaboradores (2006), pero utilizaron cilindros de acero inoxidable 316 como soporte metálico.

Janowska y colaboradores (2007) utilizaron reactores estructurados de sílice, y el crecimiento de material nanocarbonoso se produjo mediante la inyección de una mezcla de ferroceno/tolueno y argón a 800 °C, obteniendo bosques de nanotubos de carbono con gran alineamiento vertical, tal y como se observa en las estructuras aquí presentadas.

Masarapu y Wei (2007) también observaron este tipo de crecimiento sobre láminas de acero inoxidable 304 (previamente tratada con ácido sulfúrico 9 M), utilizando ferroceno como precursor catalítico y xileno como fuente de carbono, ambos vaporizados.

Baddour y colaboradores (2008) también recurrieron al pretratamiento ácido, seguido de un tratamiento térmico, para preparar el sustrato para la posterior descomposición catalítica de acetileno. El sustrato empleado fue malla y partículas de acero 304, y en este caso, los nanotubos que constituyen los haces tienen, por lo general, un menor número de capas que los mostrados en la Figura IV-50.

Yamamoto y colaboradores (2009), en lugar de utilizar un sustrato metálico, que ya tiene el catalizador incorporado, partieron de fibras de alúmina que fueron recubiertas por una sal férrica. Posteriormente las sometieron a reducción y finalmente a reacción en presencia de etileno.

Otros trabajos a tener en consideración son los de Pacheco Benito y Lefferts (2010), que comparan distintos soportes metálicos, y Kim y colaboradores (2010), que utilizan láminas de acero inoxidable 304, y a las que les incorporan una capa

de Al/Fe. En este último caso, de nuevo se utiliza etileno, y la síntesis, asistida por vapor de agua, se produce a 800 °C. Se obtienen bosques de nanotubos alineados, pero únicamente en las fracciones cubiertas por Al/Fe.

Otro ejemplo es el de Camilli y colaboradores (2011), que emplean láminas de acero inoxidable y cuya fuente de carbono es acetileno.

Sano y colaboradores (2012) sintetizaron nanotubos de carbono sobre la superficie de una malla de acero del tipo SUS316 sometida previamente a oxidación variable y posterior reducción a 500 °C utilizando etileno como fuente de carbono. De esta forma lograron obtener haces de nanotubos alineados de longitudes de hasta 80 µm. La malla no fue tratada previamente con ácido.

De manera más reciente, Lei y colaboradores (2018) utilizaron hojas de acero inoxidable AISI 316L que fueron previamente sometidas a un proceso de anodizado. El proceso de crecimiento de material nanocarbonoso se realizó en un reactor horizontal utilizando argón como gas portador, y posteriormente el material fue expuesto a un flujo de hidrógeno para la reducción de la superficie de óxido. Finalmente, la reacción tuvo lugar a 750 °C con un flujo de argón, hidrógeno y etileno.

Thapa y colaboradores (2018) utilizaron acetileno como fuente de carbono y láminas de acero tipo 304, pero en lugar de la técnica de deposición química en fase vapor, aquí expuesta, la combinaron con el uso de plasma. Xin y cols. (2019) recurren a una mezcla de CO y H₂ para hacer crecer material nanocarbonoso sobre hilos de acero 316 a 600 °C, previamente calcinado a la misma temperatura durante 90 horas.

A continuación, se muestra el aspecto de la malla después de reacción, sometida a reducción a 900 °C (Figura IV-65), que guarda similitud con la mostrada en la Figura IV-64. Se observan bosques de material nanocarbonoso cubriendo la superficie de los hilos. No obstante, tal y como se ha comentado, esta temperatura de reducción fragiliza el material.

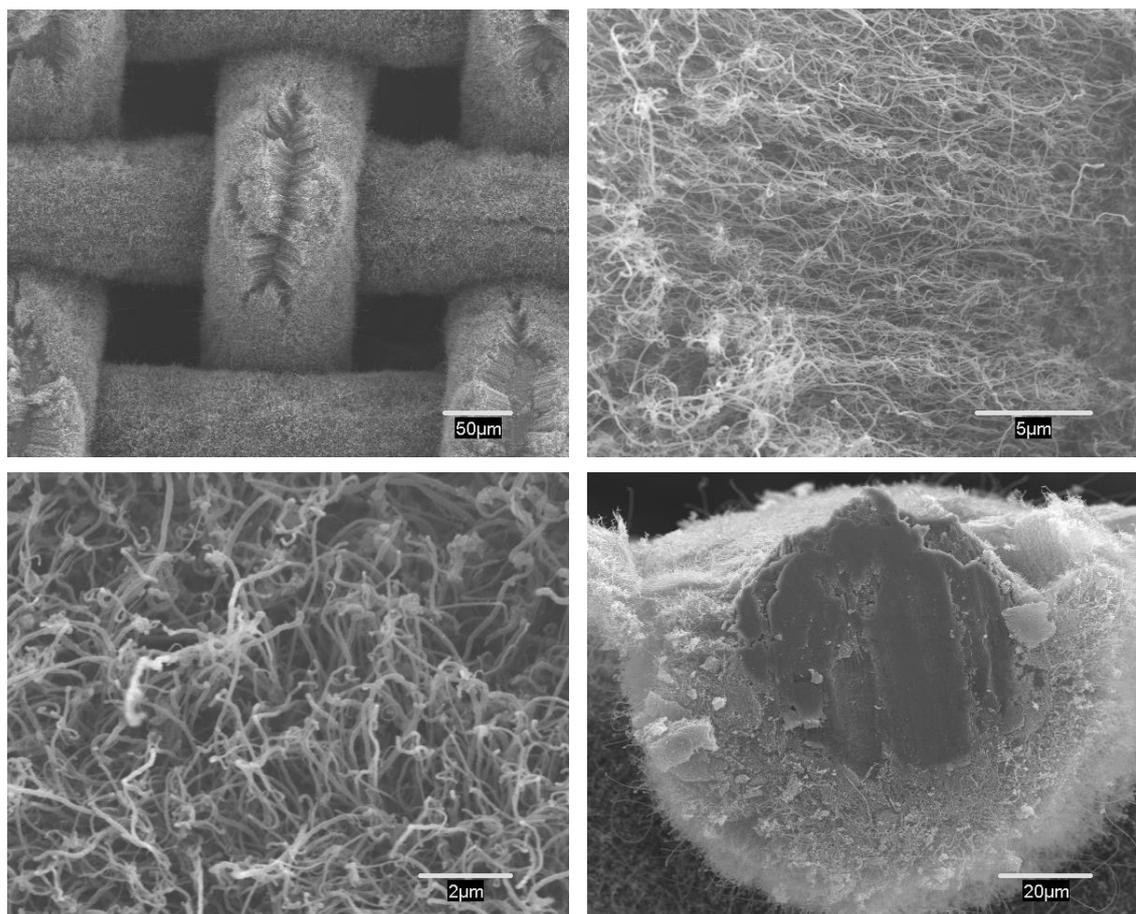


Figura IV-65: Imágenes de la malla tras reacción, a temperatura de reducción de 900 °C.
Alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

IV.2.2.5 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD

Las variables de operación estudiadas son la temperatura de reacción del proceso CCVD y la composición del gas de alimentación. Para esta serie de experimentos se fija en 800 °C la temperatura de oxidación y reducción.

IV.2.2.5.1 Temperatura de reacción

En la Tabla IV-6, página 140, se indican el caudal de reacción y la composición de la alimentación para la serie de ensayos realizados a diferentes temperaturas de reacción.

El efecto de la temperatura de reacción sobre la etapa de reacción aparece en la Figura IV-66. Se observa que, al aumentar la temperatura de reacción, el contenido en carbón también lo hace, excepto para 850 °C, donde se aprecia un

notable descenso de la cantidad de carbón formado a partir de 2 minutos de reacción.

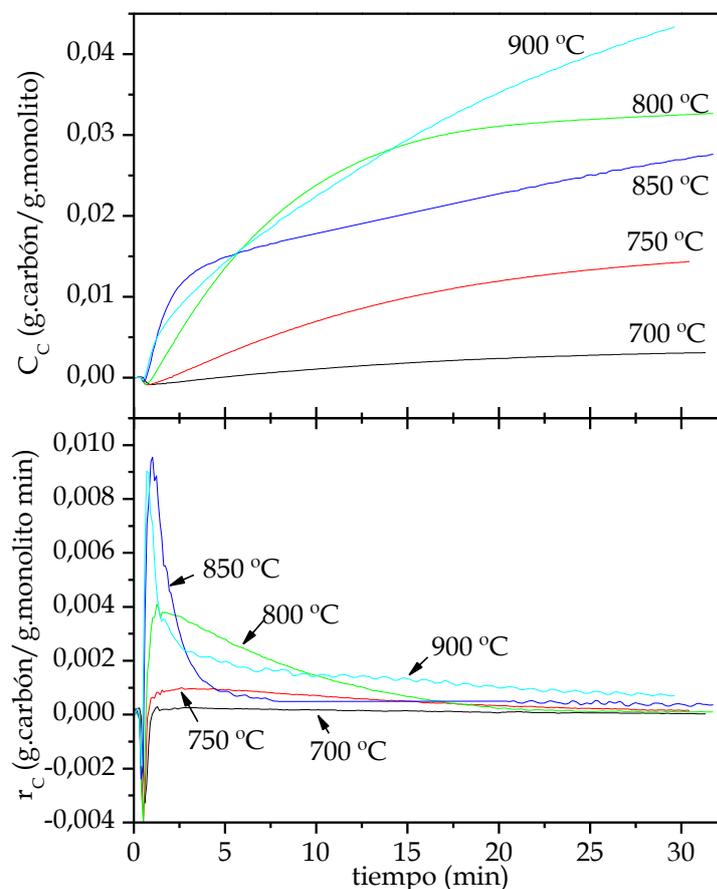


Figura IV-66: Influencia de la temperatura de reacción sobre la evolución de la concentración de carbón (C_C) y de la velocidad de formación de carbón (r_C). T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 800 °C. Alimentación: 1,67% H_2 , 16,67% C_2H_6 , 81,66% N_2 .

Si se observan en detalle las curvas de crecimiento de carbón en los primeros minutos de reacción (Figura IV-67), se aprecia que el aumento de temperatura de reacción viene acompañado de un acortamiento en el período de inducción, así como una caída en la curva de crecimiento menor ($C_{C\ min}$). En este período tiene lugar la descomposición del carburo en el metal y el carbón, que segrega formando la primera parte del filamento (capítulo III). Los valores de dicho tiempo y $C_{C\ min}$ para los ensayos realizados se recogen en la Tabla IV-17. Transcurrido este período, comienza el crecimiento de las estructuras nanocarbonosas. El aumento en la temperatura de reacción produce el incremento en la velocidad de descomposición de etano sobre la superficie de las

nanopartículas de hierro creadas después de la reducción, y por este motivo el período de inducción disminuye.

Así mismo, en la Figura IV-67, se observa que el máximo de velocidad alcanzado es superior a temperaturas de reacción crecientes, aunque también aumenta la velocidad de desactivación que acompaña al proceso.

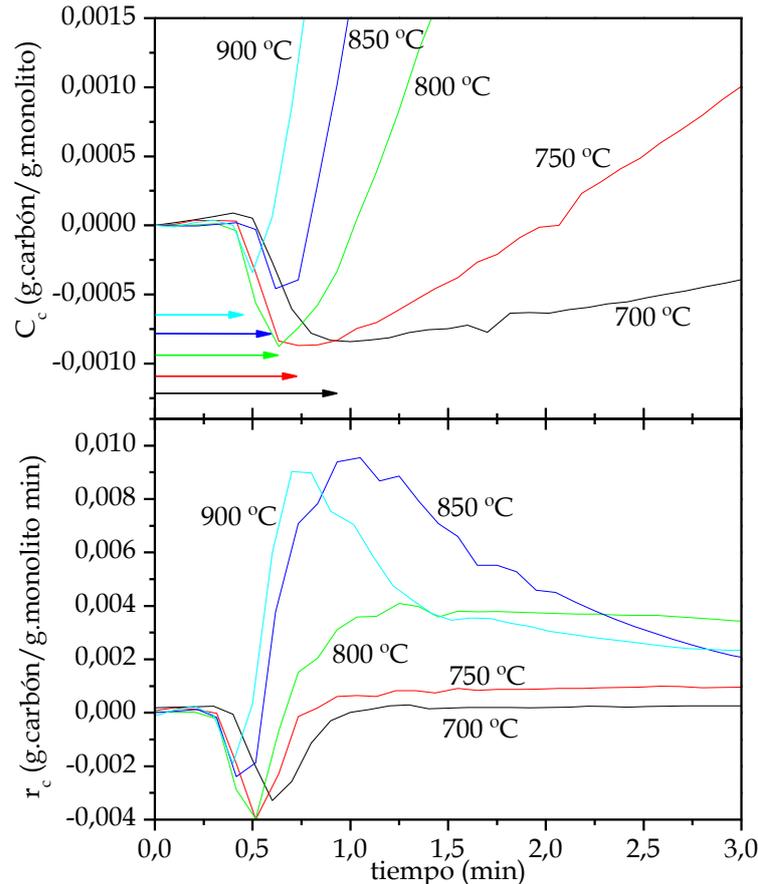


Figura IV-67: Influencia de la temperatura de reacción sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c) durante los minutos iniciales de reacción. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 800 °C. Alimentación: 1,67% H_2 , 16,67% C_2H_6 , 81,66% N_2 .

Tabla IV-17: Período de inducción y $C_{C\ min}$ para las distintas temperaturas de reacción.

T^a reacción (°C)	Período de inducción (min)	Período de inducción (s)	$C_{C\ min} \times 10^4$ (g C/g monolito)
700	1,10	66	-8,14
750	0,85	51	-8,57
800	0,73	44	-8,81
850	0,72	43	-6,38
900	0,60	36	-3,33

El aspecto de la malla después de reaccionar a las diferentes temperaturas se observa en las siguientes micrografías SEM (Figuras IV-68 a IV-71). Los resultados de Raman corresponden a la Figura IV-72 y Tabla IV-18.

A 700 °C (Figura IV-68) la muestra presenta baja actividad y la proporción de carbón obtenido es baja (0,3%) al cabo de 30 minutos de reacción. No se aprecia la aparición de una capa uniforme de material nanocarbonoso recubriendo por completo la superficie de la malla. La longitud de las fibras es de aproximadamente 5 µm, y la pureza del material obtenido se sitúa en torno al 40% (Tabla IV-18).

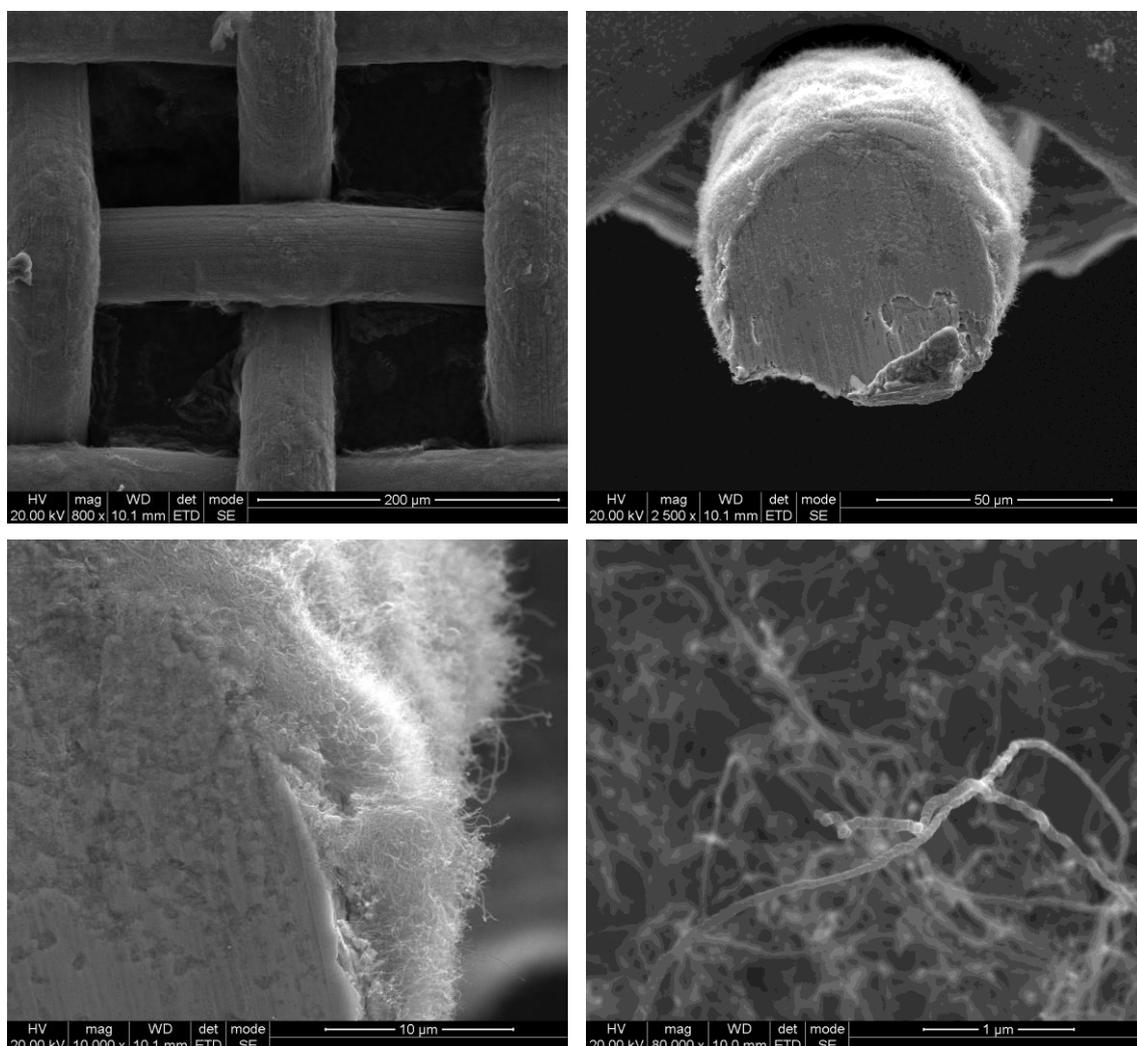


Figura IV-68: Imágenes SEM de la malla tras reacción a 700 °C. T^a oxidación y reducción: 800 °C. Alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

A 750 °C (Figura IV-69), la reacción comienza a ser más significativa (1,4% de producción transcurridos 30 minutos). La longitud de las fibras es mayor (20-30

μm frente a las $5 \mu\text{m}$ aproximadamente a $700 \text{ }^\circ\text{C}$), así como la cantidad de las mismas.

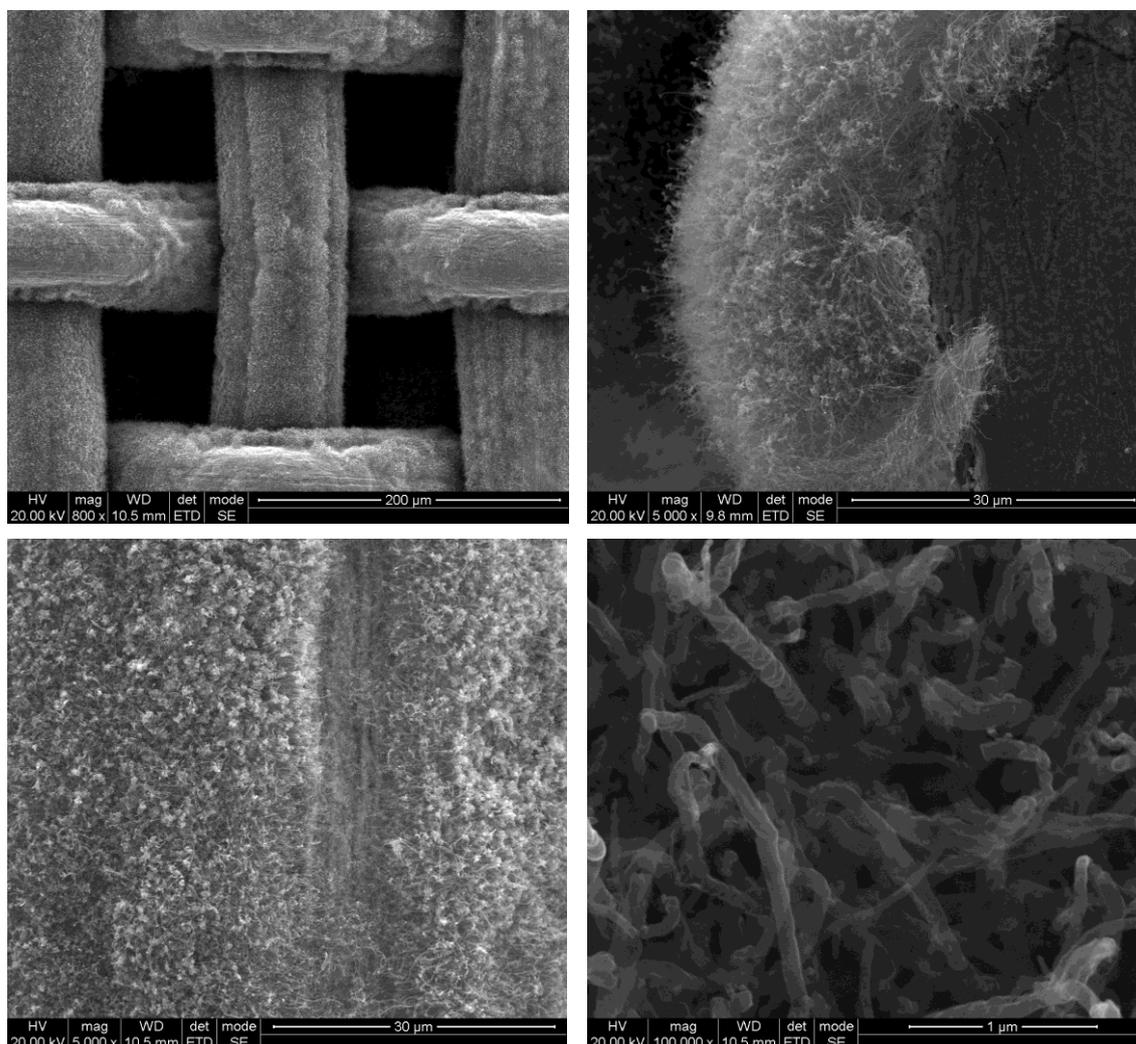


Figura IV-69: Imágenes SEM de la malla tras reacción a $750 \text{ }^\circ\text{C}$. T^{a} oxidación y reducción: $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Alimentación: $1,67\% \text{ H}_2$, $16,67\% \text{ C}_2\text{H}_6$, $81,66\% \text{ N}_2$.

A $800 \text{ }^\circ\text{C}$ la muestra es bastante activa, y lo que es más importante, es selectiva al material nanocarbonoso de interés, obteniéndose capas homogéneas de haces de CNTs y CNFs alineados, tal y como se ha mostrado en la Figura IV-64. Sin embargo, la velocidad de formación a esta temperatura comienza a decrecer de manera más notoria a lo largo del tiempo de operación, probablemente como consecuencia de la desactivación de las nanopartículas metálicas.

En las imágenes de la malla después de reaccionar a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura IV-70) se observan zonas de la superficie carentes del recubrimiento de fibras. Se realizan

réplicas de este ensayo, observando un resultado repetitivo. El hecho de que haya zonas de la malla no recubiertas de producto sugiere que parte del material formado se ha desprendido durante el proceso, lo que se refleja en el descenso en los valores de concentración de carbón. No se aprecian depósitos de carbón en el fondo del reactor.

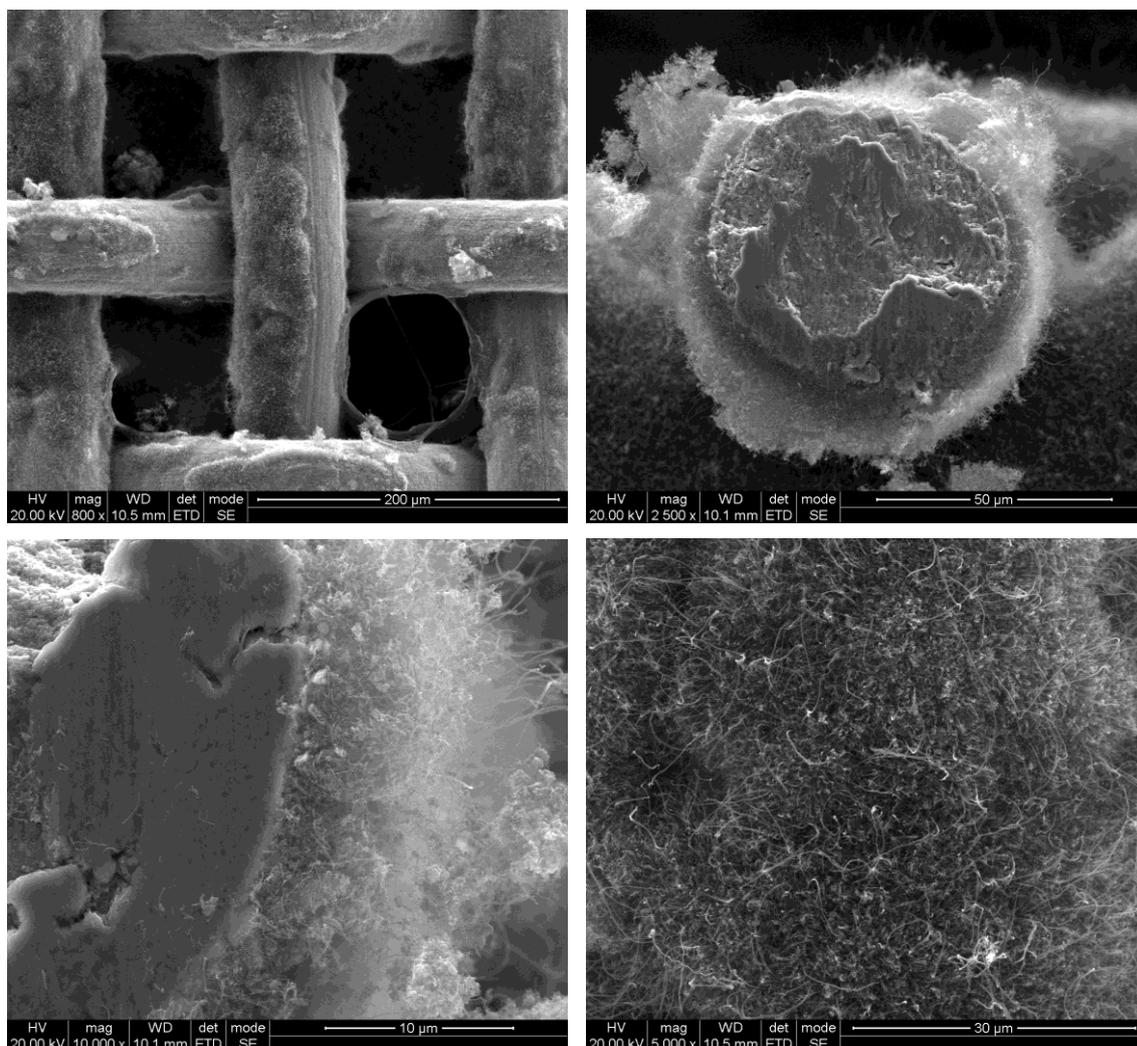


Figura IV-70: Imágenes SEM de la malla tras reacción a 850 °C. T^a oxidación y reducción: 800 °C. Alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Finalmente, a 900 °C, se obtiene la concentración más elevada de carbón al cabo de 30 minutos de reacción, aunque el material nanocarbonoso obtenido es el más heterogéneo y está mucho menos ordenado, apareciendo fibras más gruesas y cortas carentes de alineamiento (Figura IV-71). Además, la pureza estimada de las fibras formadas es baja, de un 11%, así como el grado de cristalinidad (Figura IV-72 y Tabla IV-18).

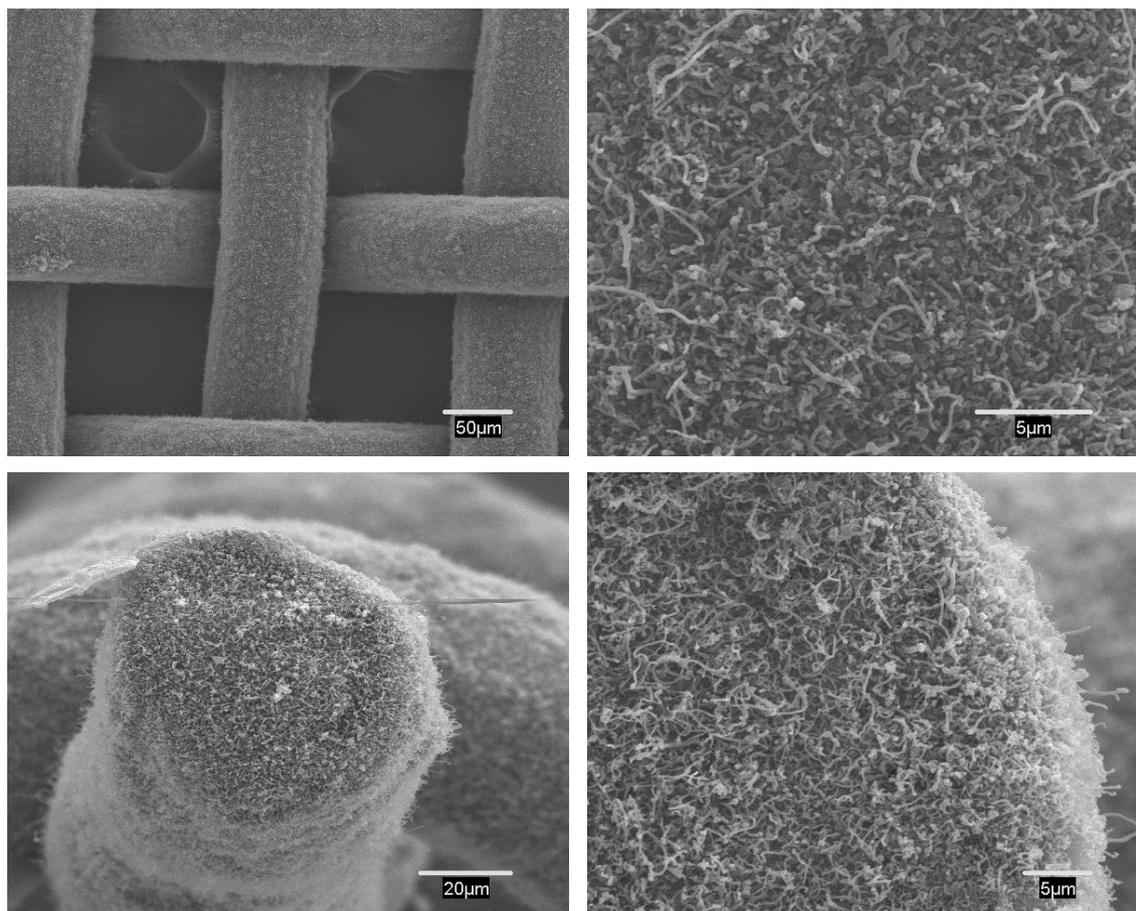


Figura IV-71: Imágenes SEM de la malla tras reacción a 900 °C. T^a oxidación y reducción: 800 °C. Alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Se ha observado que cuando la malla es oxidada a 900 °C experimenta un aumento en el tamaño de grano de las cristalitas metálicas. Esto produce un aumento en la velocidad de nucleación, lo cual está asociado a un incremento de la velocidad de formación de carbón inicial. Bajo estas condiciones se forma un menor número de fibras, pero de mayor diámetro (Villacampa et al. 2003), tal y como ocurre cuando la temperatura de reacción es de 900 °C.

Por ello, la **temperatura de reacción** seleccionada como óptima es 800 °C. A esta temperatura se observa la formación de capas homogéneas de producto, y se evita el estrés térmico, puesto que coincide con las temperaturas seleccionadas para oxidación y reducción. Además, el grado de cristalinidad y la pureza del material nanocarbonoso son mayores que los obtenidos a 700 y 900 °C, tal y como se deduce de los espectros Raman aquí expuestos (Figura IV-72 y Tabla IV-18).

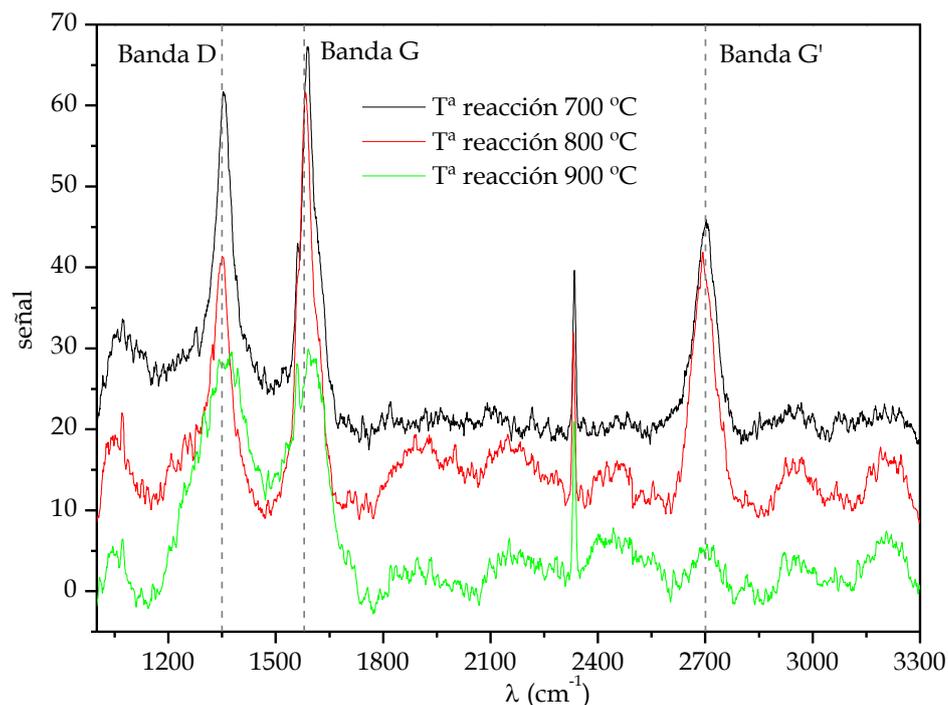


Figura IV-72: Espectros Raman de la malla después de reacción en función de la temperatura de reacción. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 800 °C. Alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Tabla IV-18: Resultados experimentales: influencia de la temperatura de reacción.

T ^a reacción (°C)	C _C final (%)	r _C max × 10 ³ (g C/g mon. min)	I _D /I _G	I _G /I _D	X (%)
700	0,3	0,30	0,8326	0,7586	42,62
750	1,4	0,98	N.D.	N.D.	N.D.
800	3,3	3,83	0,5887	1,0650	58,77
850	2,7	9,06	N.D.	N.D.	N.D.
900	4,3	9,02	0,9297	0,3934	11,36

N.D.: No determinado

IV.2.2.5.2 Composición de la alimentación

Los experimentos para estudiar la influencia de la composición del gas de reacción se llevan a cabo fijando en 800 °C la temperatura de oxidación, reducción y reacción, y con un caudal total de reacción de 600 N mL/min.

IV.2.2.5.2.1 Presión parcial de hidrógeno

La concentración de hidrógeno se varía desde 0 hasta 33,3%. El porcentaje de etano permanece constante (16,67%). Los caudales se muestran en la Tabla IV-19.

Tabla IV-19: Caudales de reacción (N mL/min) y porcentajes volumétricos correspondientes.

	Q ₁	% vol.	Q ₂	% vol.	Q ₃	% vol.	Q ₄	% vol.
C ₂ H ₆	100	16,67	100	16,67	100	16,67	100	16,67
H ₂	0	0,00	10	1,67	100	16,67	200	33,33
N ₂	500	83,33	490	81,66	400	66,66	300	50,00
Total	600	100	600	100	600	100	600	100

En la Figura IV-73 se representan la concentración de carbón y velocidad de reacción de estos ensayos. La presencia de una pequeña cantidad de hidrógeno en la alimentación (1,67%) provoca un gran aumento en la cantidad de carbón formado, incrementando sobre todo la velocidad de formación de material nanocarbonoso al inicio de la reacción (máximo en r_C).

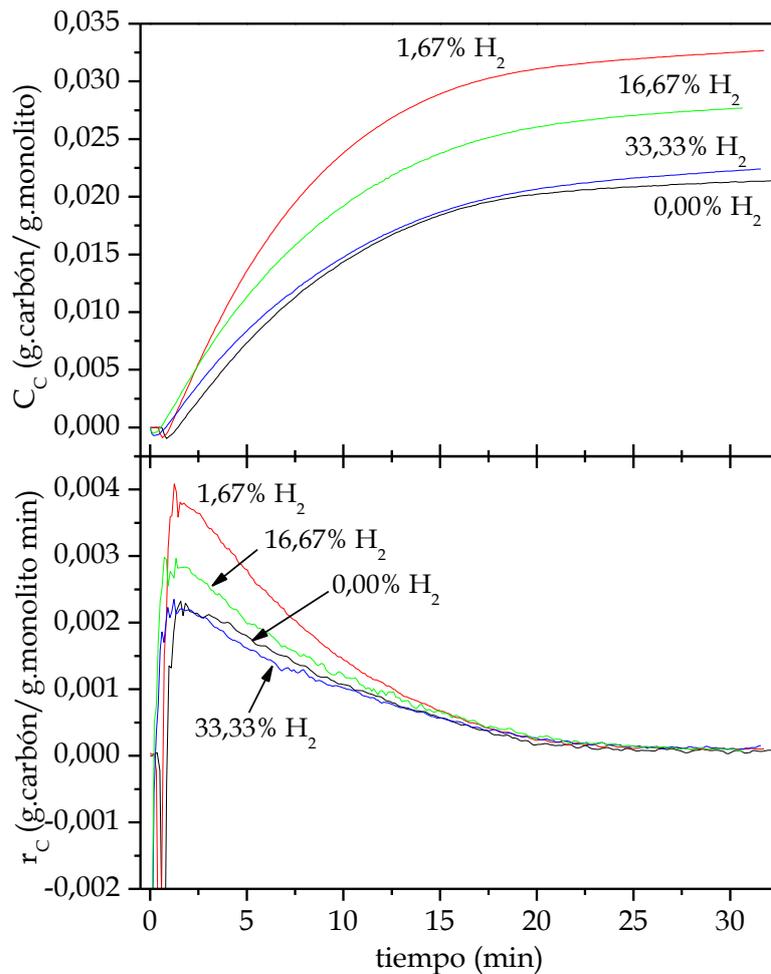


Figura IV-73: Influencia de la presión parcial de hidrógeno en la alimentación sobre la evolución de la concentración de carbón (C_C) y de la velocidad de formación de carbón (r_C). T^a de oxidación, reducción y reacción: 800 °C; caudal de reacción: 600 N mL/min.

Sin embargo, al aumentar el porcentaje de hidrógeno, el contenido en carbón decrece desde este máximo. Con un 33,3% en alimentación, se produce la misma cantidad de carbón que en el ensayo realizado en su ausencia. Además, porcentajes elevados de hidrógeno disminuyen la repetitividad de los resultados obtenidos.

La presencia de este máximo en la producción de carbón en función de la concentración de hidrógeno se explica porque, a bajas concentraciones, el hidrógeno previene la formación de carbón encapsulante, limpiando la superficie y evitando la desactivación del catalizador (Li et al., 1998; De Jong y Geus, 2000; Toebes et al., 2002; Chinthaginjala et al., 2007; Chinthaginjala y Lefferts, 2009).

No obstante, a altas concentraciones de hidrógeno, la competencia entre H_2 y C_2H_6 por los sitios metálicos superficiales, causa la disminución en la velocidad neta de formación de material nanocarbonoso, efecto ya observado sobre otro tipo de catalizadores metálicos (Snoeck et al., 1997a y b; Villacampa et al., 2003; Latorre et al., 2010b). Consecuentemente, al aumentar la concentración de hidrógeno, la cantidad de carbón formado decrece, por lo que es necesario alcanzar un compromiso entre ambos factores contrapuestos.

En la Figura IV-74 se muestran los primeros minutos de reacción de las curvas de concentración y velocidad de formación de carbón, donde se aprecia el acortamiento en el período de inducción para porcentajes de hidrógeno crecientes. Los valores de estos períodos y de $C_{C\ min}$ se recogen en la Tabla IV-20.

Chinthaginjala y Lefferts (2009) observaron un efecto similar al trabajar con espuma de níquel como sustrato metálico y etileno como fuente de carbono. En ese caso, el período de inducción disminuía cuando el hidrógeno era introducido en el minuto treinta de reacción. Sin embargo, si el hidrógeno se alimentaba desde el comienzo de la reacción, el efecto era el contrario, apreciándose un alargamiento en el período de inducción.

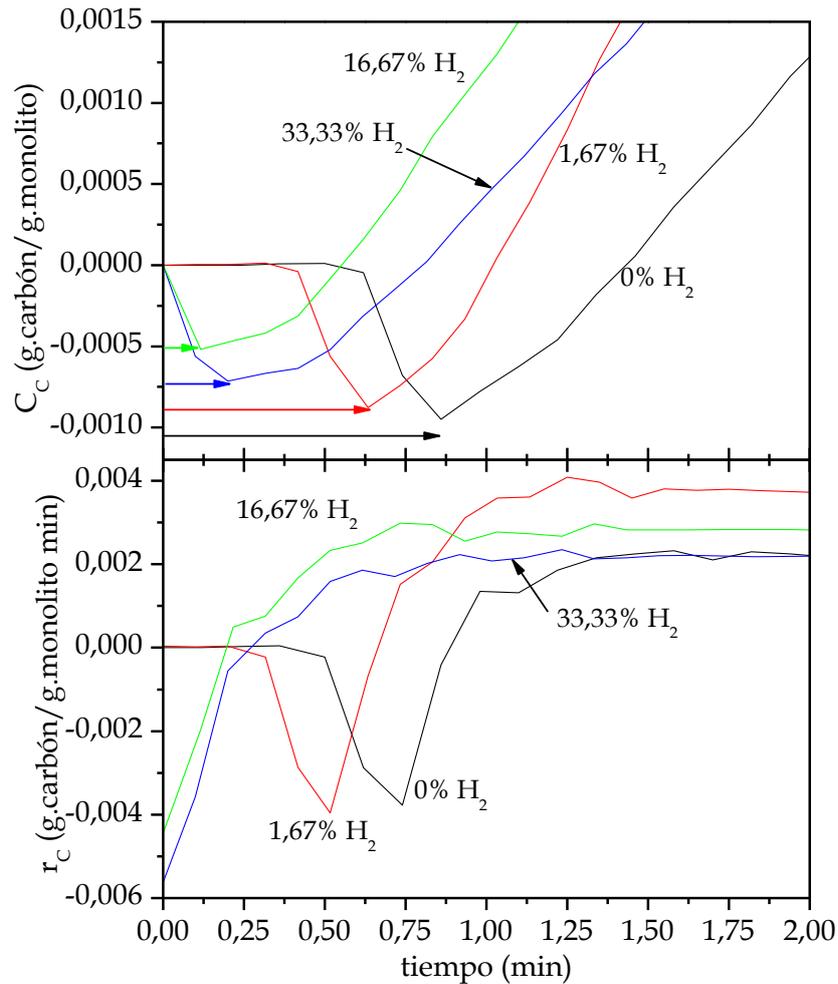


Figura IV-74: Influencia de la presión parcial de hidrógeno en la alimentación sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c) durante los minutos iniciales de reacción. T^a de oxidación, reducción y reacción: 800 °C; caudal de reacción: 600 N mL/min.

Tabla IV-20: Período de inducción y $C_{C\min}$ para los distintos porcentajes de hidrógeno en la alimentación.

% H ₂	Período de inducción (min)	Período de inducción (s)	$C_{C\min} \times 10^4$ (g C/g monolito)
0,00	0,98	58,8	-9,43
1,67	0,73	44,0	-8,81
16,67	0,10	6,0	-3,39
33,33	0,30	18,0	-7,29

Por otra parte, la adición de hidrógeno a la alimentación aparentemente no afecta de manera significativa a la morfología del producto obtenido después de reacción, tal y como se muestra en las siguientes micrografías SEM (Figuras IV-75 a IV-77), a excepción de la muestra sin hidrógeno (Figura IV-75), en la que se aprecian acúmulos locales de carbón, probablemente carbón amorfo, que se

diferencia de las nanofibras alineadas. Además, la longitud de las fibras es menor en este caso, en torno a $10\ \mu\text{m}$ frente a los $20\ \mu\text{m}$ observados en otras micrografías (Figuras IV-28 y IV-64).

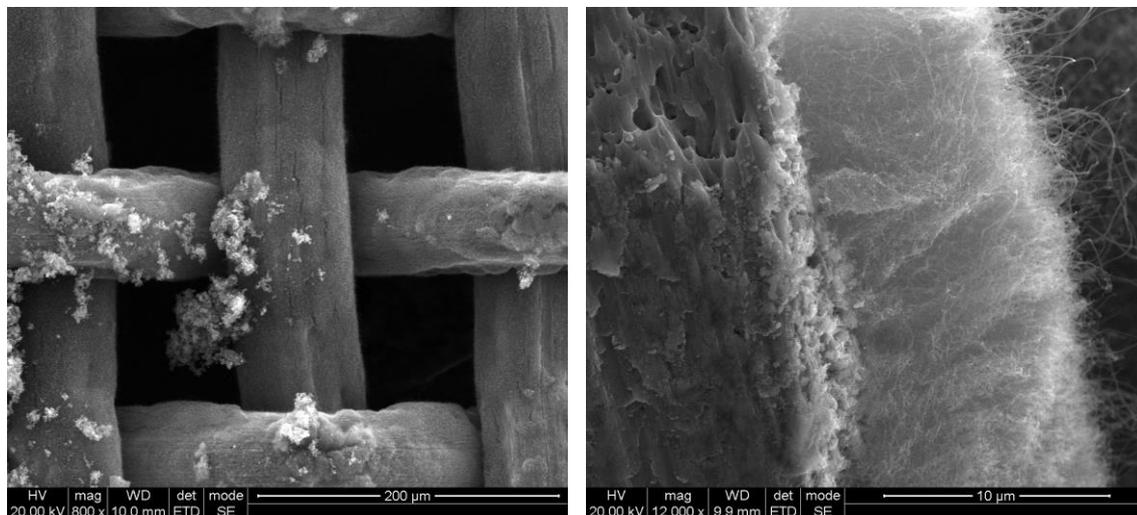


Figura IV-75: Imágenes SEM de la malla tras reacción con 16,67% de C_2H_6 y 0% de H_2 . T^a de oxidación, reducción y reacción: $800\ ^\circ\text{C}$; caudal de reacción: 600 N mL/min.

Con un 16,67% de hidrógeno (Figura IV-76), el aspecto del material es muy similar al de la muestra tras reacción con un 1,67% (Figura IV-64, ya mostrada).

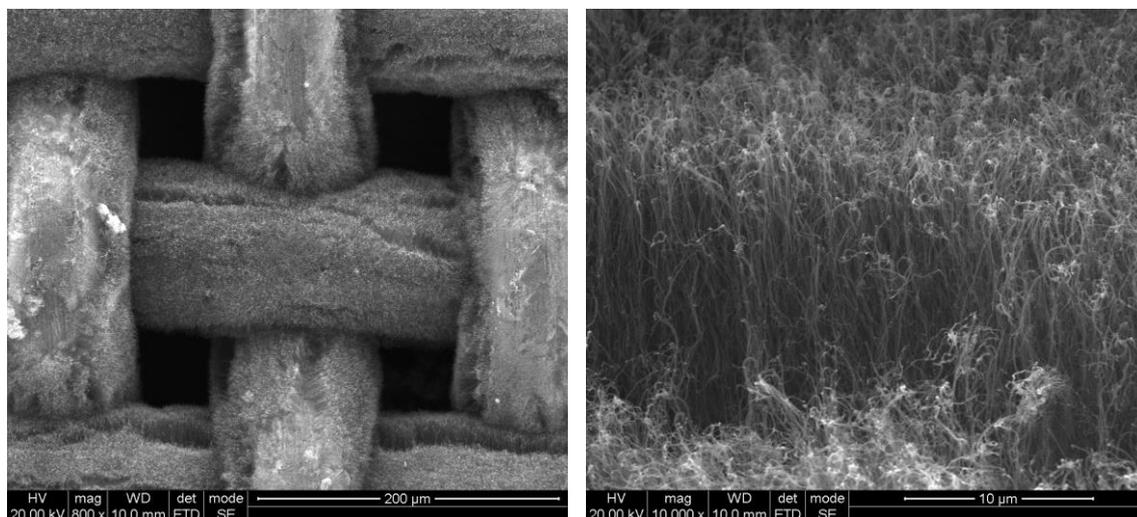


Figura IV-76: Imágenes SEM de la malla tras reacción con 16,67% de C_2H_6 y 16,67% de H_2 . T^a de oxidación, reducción y reacción: $800\ ^\circ\text{C}$; caudal de reacción: 600 N mL/min.

Con un 33,33% de hidrógeno (Figura IV-77), comienzan a observarse zonas de la superficie de la malla no cubiertas por producto, debido a que la competencia entre el etano y el hidrógeno por los centros activos es mayor.

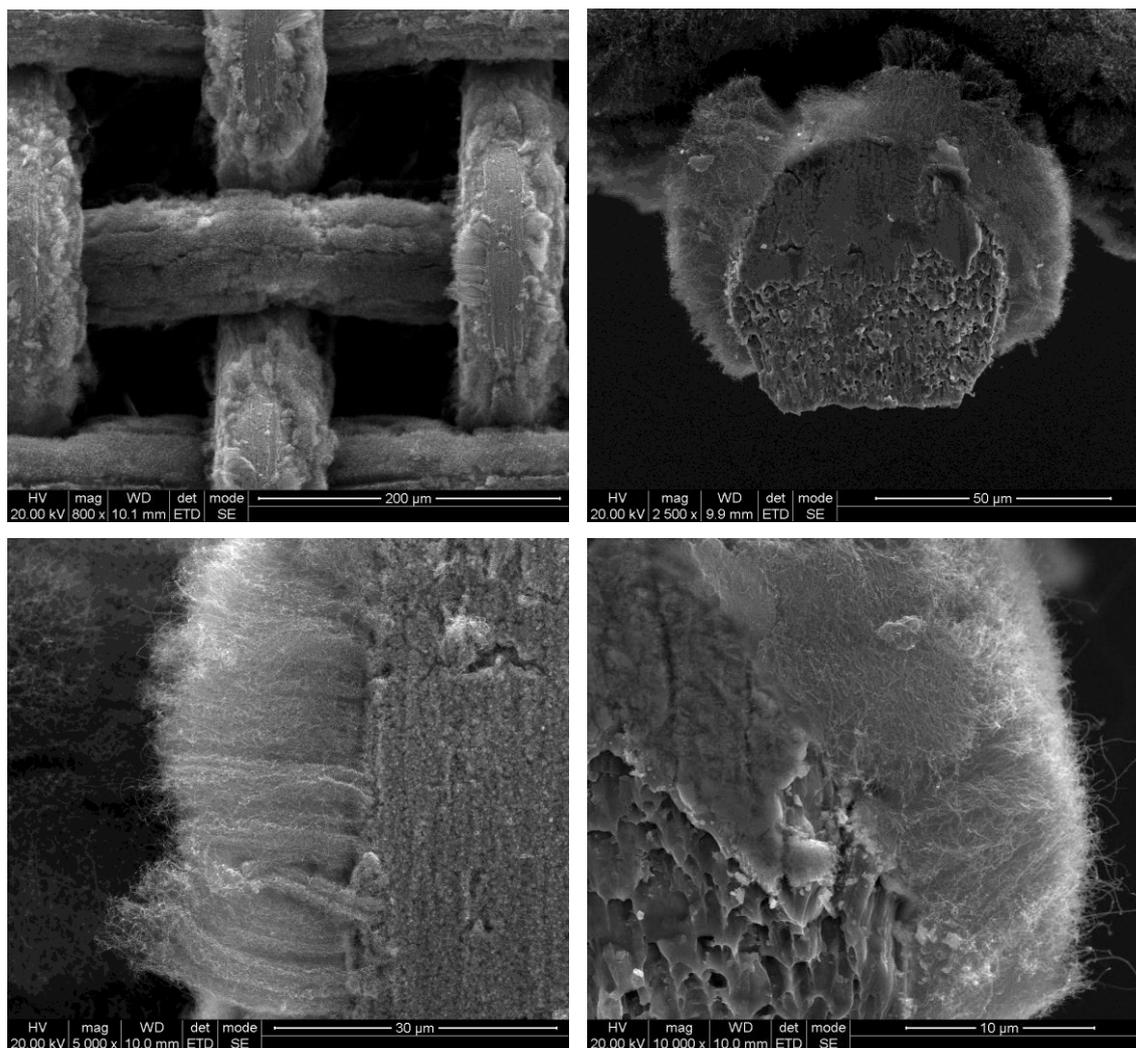


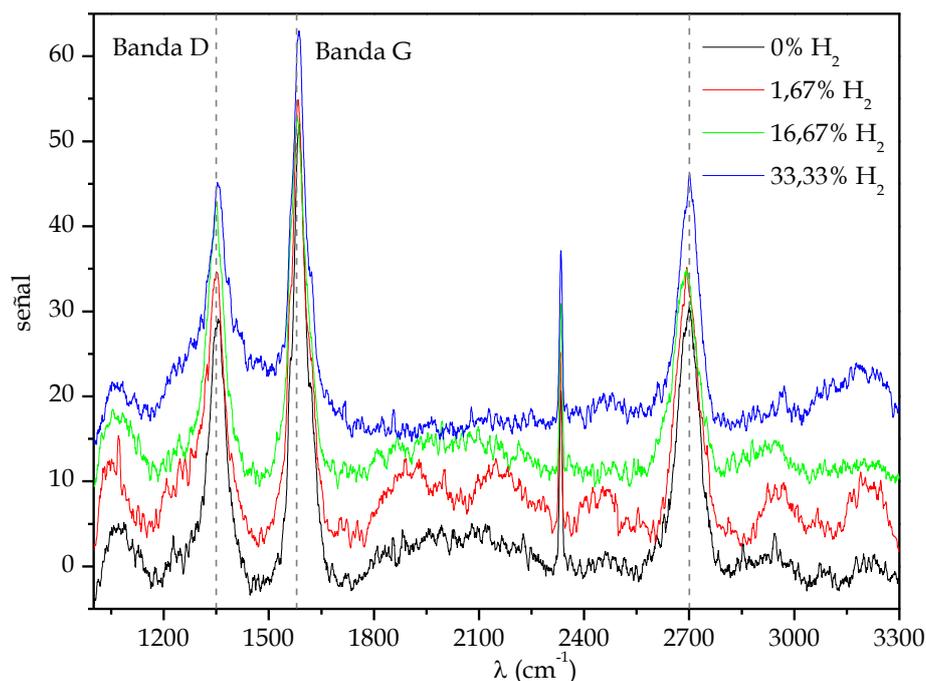
Figura IV-77: Imágenes SEM de la malla tras reacción con 16,67% de C_2H_6 y 33,33% de H_2 . T^a de oxidación, reducción y reacción: 800 °C; caudal de reacción: 600 N mL/min.

Respecto al grado de cristalinidad de las muestras después de reacción, la menor relación I_D/I_G se obtiene para el ensayo con un 1,67% de hidrógeno. En los demás casos este cociente es de mayor valor, y la proporción de carbón amorfo también es superior (obsérvense los valores de los cocientes en la Tabla IV-21 y los espectros Raman en la Figura IV-78). La pureza estimada de los nanotubos obtenidos se sitúa en torno a un 50-60% para los cuatro ensayos.

Por tanto, se considera como porcentaje óptimo un **1,67% de hidrógeno en reacción**, que garantiza unos buenos resultados tanto de productividad como de distribución y morfología de producto.

Tabla IV-21: Resultados experimentales: influencia del porcentaje de hidrógeno en alimentación.

% H ₂	C _C final (%)	r _C max × 10 ³ (g C/g mon. min)	I _D /I _G	I _G /I _D	X (%)
0	2,1	2,24	0,6822	1,1018	60,38
1,67	3,3	4,09	0,5887	1,0650	58,77
16,67	3,1	2,71	0,7955	0,8584	48,50
33,33	2,2	2,26	0,6696	0,9733	54,48


Figura IV-78: Espectros Raman de la malla después de reacción en función del porcentaje de hidrógeno en alimentación. T^a de oxidación, reducción y reacción: 800 °C; caudal de reacción: 600 N mL/min.

IV.2.2.5.2.2 Presión parcial de etano

Estos experimentos se llevan a cabo con un caudal total de 600 N mL/min y un 1,67% de hidrógeno en todos los casos. Los caudales volumétricos y los porcentajes utilizados se recogen en la Tabla IV-22.

Tabla IV-22: Caudales de reacción (N mL/min) y porcentajes volumétricos correspondientes.

	Q ₁	% vol.	Q ₂	% vol.	Q ₃	% vol.	Q ₄	% vol.	Q ₅	% vol.	Q ₆	% vol.
C ₂ H ₆	25	4,17	50	8,33	75	12,50	100	16,67	150	25,00	200	33,33
H ₂	10	1,67	10	1,67	10	1,67	10	1,67	10	1,67	10	1,67
N ₂	565	94,16	540	90,00	515	85,83	490	81,66	440	73,33	390	65,00
Total	600	100										

En la Figura IV-79 se observa el efecto de la concentración de etano sobre la etapa de reacción (concentración de carbón y velocidad de reacción). Estos resultados muestran que un incremento en la presión parcial de etano provoca un aumento de la cantidad de carbón producido y también de la velocidad de desactivación del catalizador. A bajas concentraciones de etano, el período inicial de inducción de la formación de CNT es más alto debido a la baja velocidad de carburización de las nanopartículas metálicas (Chiashi et al., 2007; Mora y Harutyunyan, 2008; Dussault et al., 2007). Concentraciones de etano más elevadas mejoran el proceso de difusión-precipitación a través de las cristalitas metálicas, incrementando la velocidad de reacción inicial. Sin embargo, cuanto mayor es la concentración de etano, también es mayor la velocidad de formación de las especies carbonosas que encapsulan y desactivan la superficie de las cristalitas metálicas (Villacampa et al., 2003; Latorre et al., 2010 a y b).

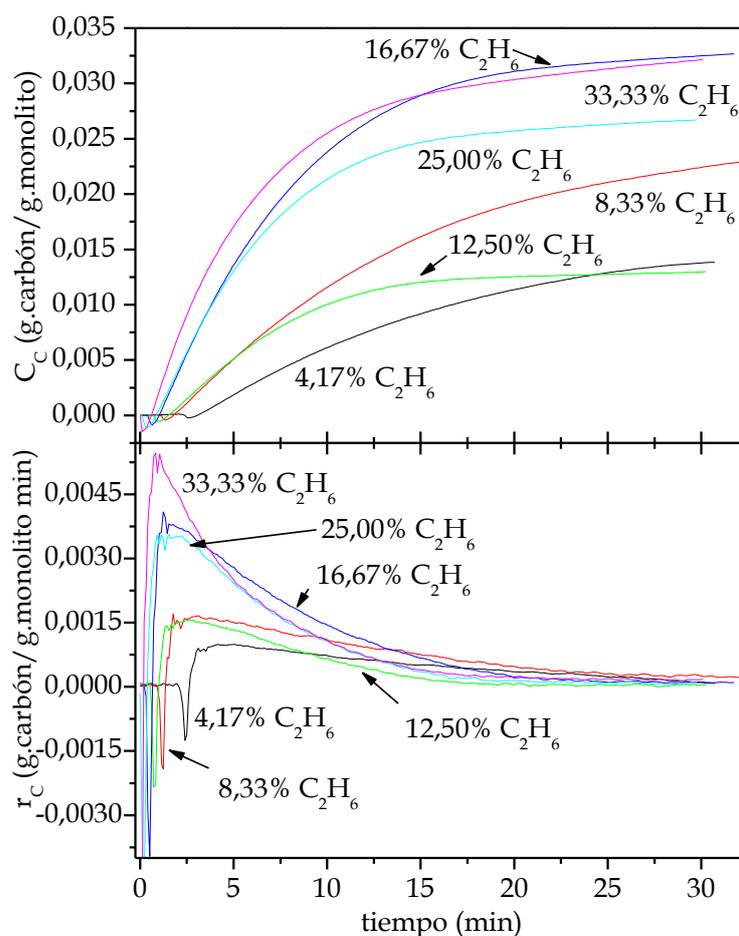


Figura IV-79: Influencia de la presión parcial de etano sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c). T^a de oxidación, reducción y reacción: 800 °C; caudal de reacción: 600 N mL/min.

Por encima de los 100 N mL/min de etano (i.e. $P_{C_2H_6}=0,167$) en alimentación, no aumenta la cantidad de producto formado al cabo de 30 minutos. La reacción con un 12,50% de hidrocarburo tiene una tendencia que difiere con respecto a los demás ensayos realizados: durante los primeros 5 minutos, la concentración de carbón se sitúa entre las curvas correspondientes a 4,17 y 8,33% de etano; transcurrido ese tiempo, la actividad decae y la producción de carbón final es inferior que la obtenida para un 4,17%. Se realizan réplicas de este experimento, que resultan ser repetitivas.

Si se observan en detalle las curvas de crecimiento para los primeros 4 minutos de reacción (Figura IV-80), se aprecia la relación entre los períodos de inducción y el porcentaje de etano.

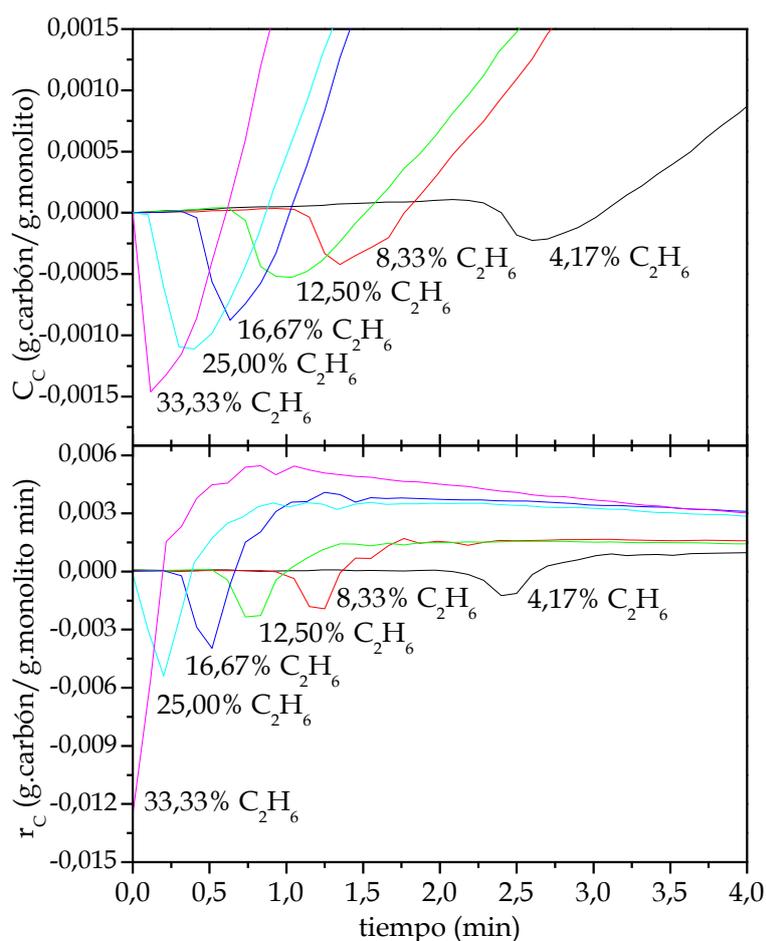


Figura IV-80: Influencia de la presión parcial de etano sobre la evolución de la concentración de carbón (C_C) y de la velocidad de formación de carbón (r_C) durante los minutos iniciales de reacción. T^a de oxidación, reducción y reacción: 800 °C; caudal de reacción: 600 N mL/min.

Al disminuir el porcentaje de etano en la alimentación, aumenta el tiempo de inducción, y simultáneamente, la caída que la curva de concentración de carbón experimenta en los instantes iniciales ($C_{C\ min}$), es menor (los valores se recogen en la Tabla IV-23).

Tabla IV-23: Período de inducción y $C_{C\ min}$ para los distintos porcentajes de etano en la alimentación.

% C ₂ H ₆	Período de inducción (min)	Período de inducción (s)	$C_{C\ min} \times 10^4$ (g C/g monolito)
4,17	2,70	162	-2,25
8,33	1,45	87	-4,21
12,50	1,13	68	-5,18
16,67	0,73	44	-8,81
25,00	0,50	30	-11,09
33,33	0,22	13	-15,19

Una explicación a la aparición de dicha caída podría ser que se está produciendo una reducción adicional de los óxidos metálicos, debido a que el caudal de reacción contiene hidrógeno. Tal y como se describe en el capítulo III, el proceso de crecimiento de las estructuras nanocarbonosas comienza con la descomposición del hidrocarburo, lo que genera átomos de carbono en la superficie metálica, y simultáneamente, aporta H₂ al medio de reacción. A porcentajes superiores de etano, el hidrógeno generado también es mayor, y consecuentemente, la reducción experimentada en los instantes iniciales es más alta. Una vez que comienza la formación de los nanotubos y nanofibras de carbono, la concentración de carbón aumenta.

Además de los resultados de concentración de carbón y velocidad de formación, se adjuntan micrografías SEM de algunas de estas muestras. Alimentando un 8,33% de etano en reacción, la longitud de las fibras formadas no supera los 10 μm (Figura IV-81). Para un 12,5% de etano en alimentación (Figura IV-82), la superficie de la malla presenta áreas no cubiertas por material nanocarbonoso, lo que podría deberse a un desprendimiento del mismo durante el proceso. Esto justifica el punto de inflexión detectado en la curva de crecimiento.

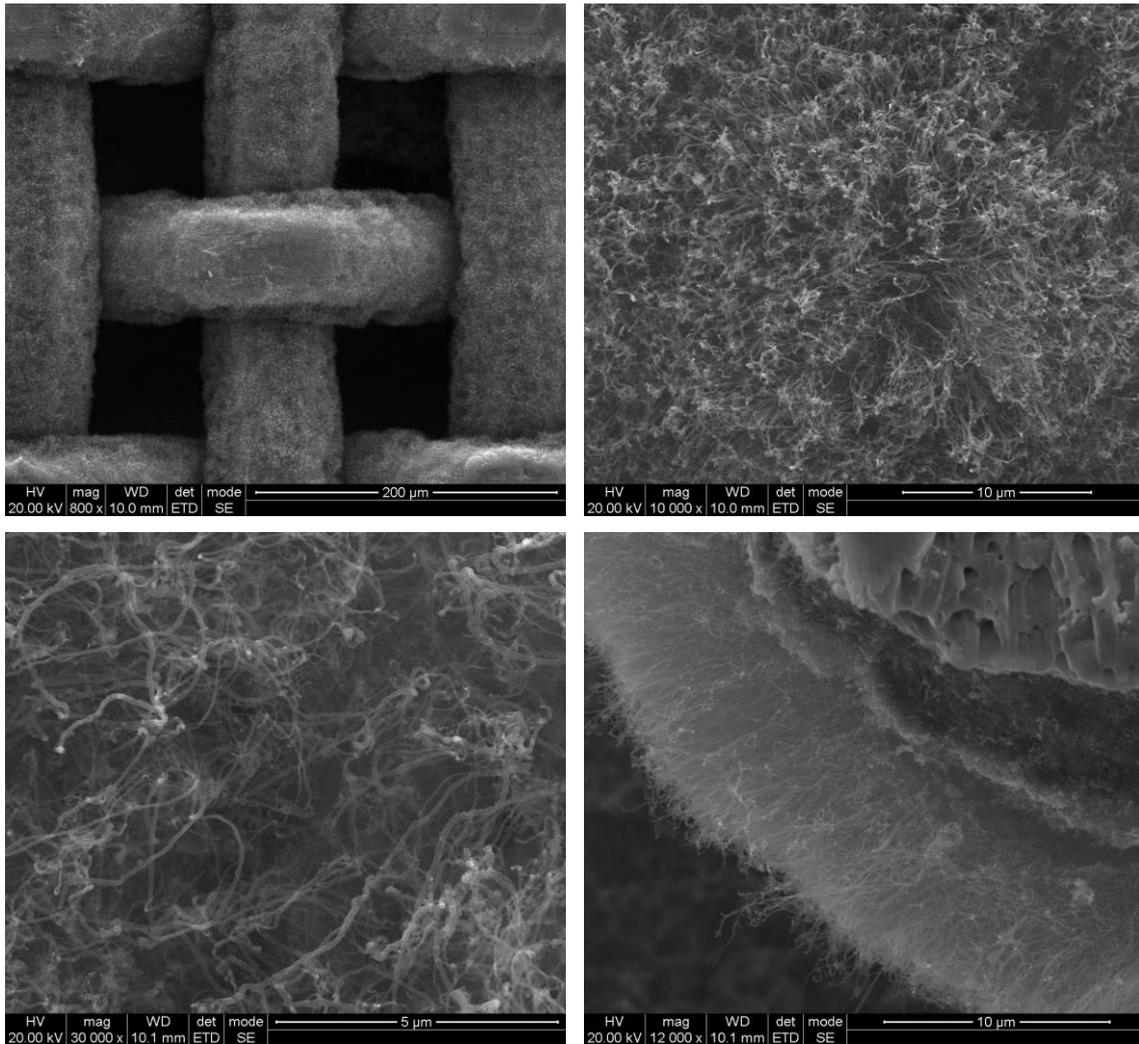


Figura IV-81: Imágenes SEM de la malla tras reacción con 8,33% de etano.

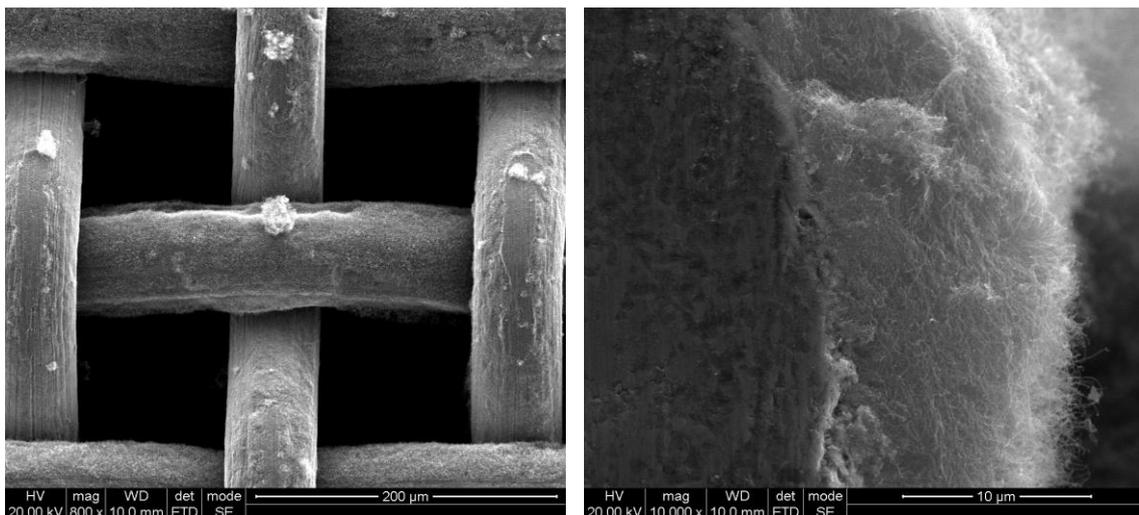


Figura IV-82: Imágenes SEM de la malla tras reacción con 12,50% de etano.

Finalmente, a partir de un 16,67% de etano en alimentación, las muestras presentan un aspecto similar en todos los casos (Figuras IV-64, IV-83 y IV-84), en

consonancia con los resultados cinéticos reflejados previamente (Figuras IV-79 y IV-80).

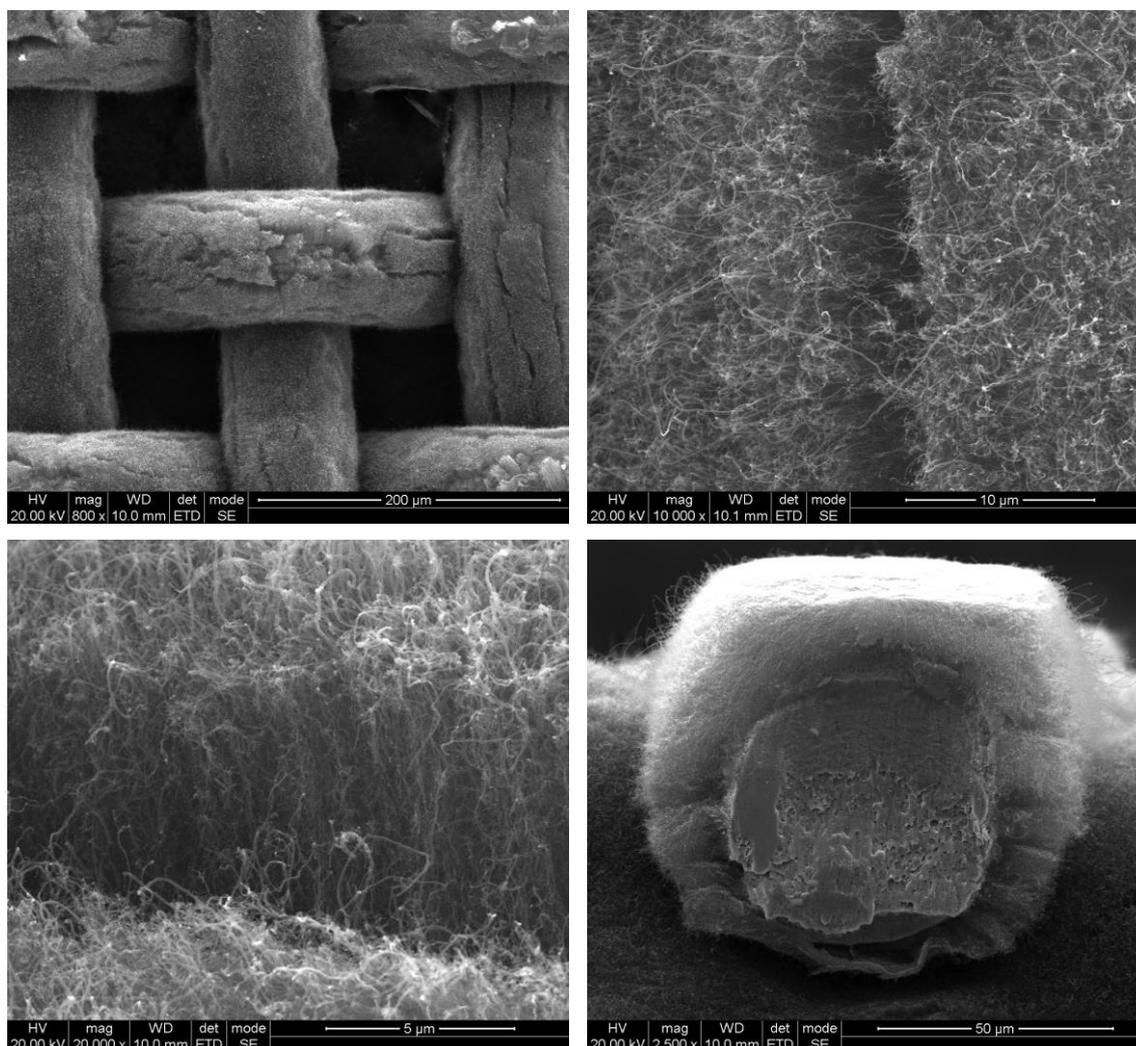


Figura IV-83: Imágenes SEM de la malla tras reacción con 25,00% de etano.

En algunas investigaciones se ha reportado un engrosamiento progresivo de las fibras con el incremento del caudal de hidrocarburo (Hordy et al., 2013), aunque la malla en ese caso no fue tratada previamente y se utilizó acetileno como fuente de carbono.

La composición seleccionada para reacción es de un **16,67% de etano** y un **1,67% de hidrógeno**, porcentajes que garantizan una adecuada producción de material nanocarbonoso y homogéneamente distribuido sobre la superficie de la malla.

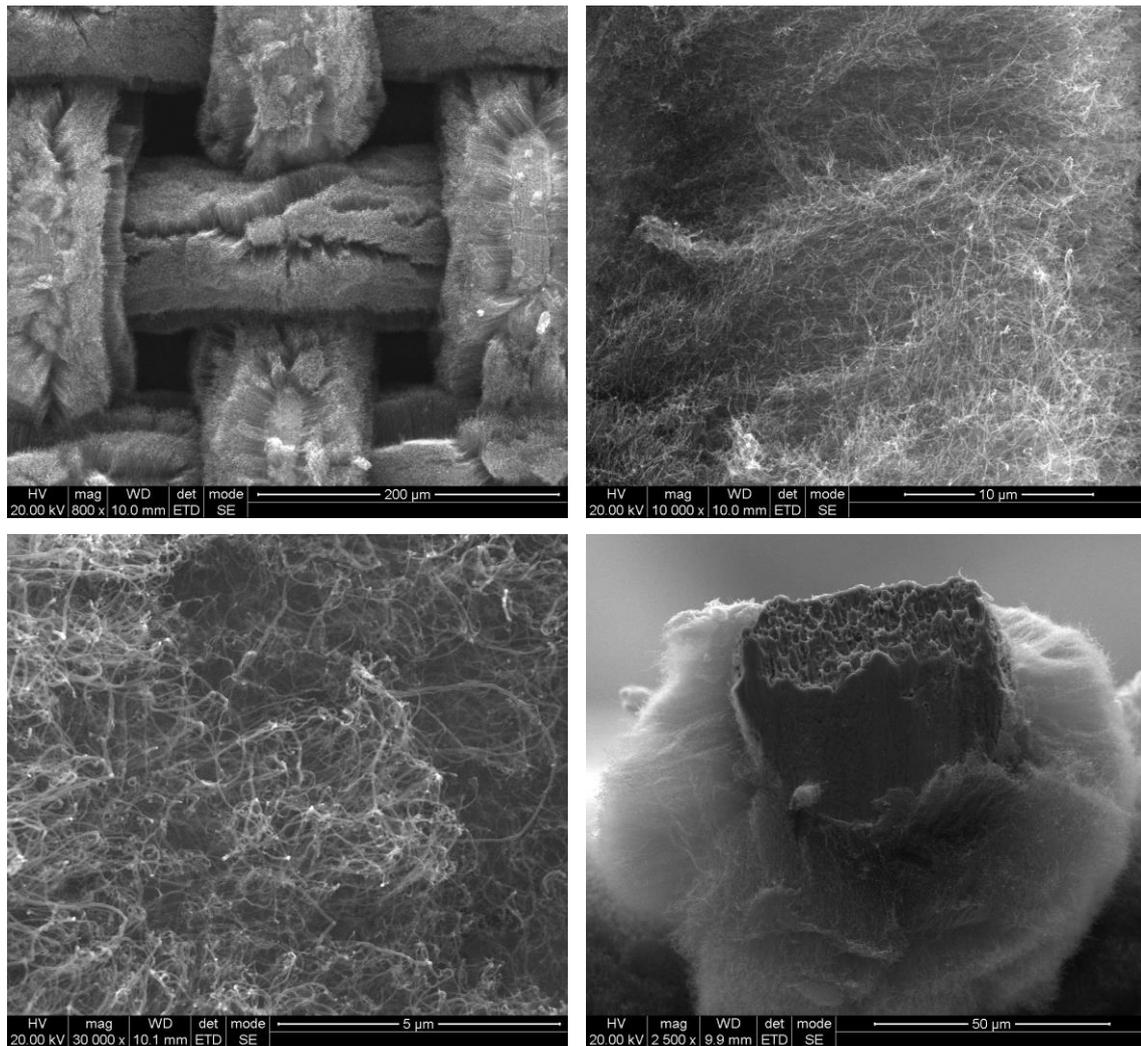


Figura IV-84: Imágenes SEM de la malla tras reacción con 33,33% de etano.

La cristalinidad de la muestra después de reacción con este caudal es adecuada. Ésta disminuye para las muestras obtenidas con porcentajes inferiores de etano (Tabla IV-24 y espectros Raman de la Figura IV-85).

Tabla IV-24: Resultados experimentales: influencia del porcentaje de etano en alimentación.

% C ₂ H ₆	C _C final (%)	r _C max × 10 ³ (g C/g mon. min)	I _D /I _G	I _G /I _D	X (%)
4,16	1,4	1,00	0,5962	1,1955	64,27
8,33	2,2	1,64	0,7550	0,9236	51,98
12,50	1,3	1,55	N.D.	N.D.	N.D.
16,67	3,3	3,83	0,5887	1,0650	58,77
25,00	2,7	3,50	N.D.	N.D.	N.D.
33,33	3,2	5,30	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: No determinado

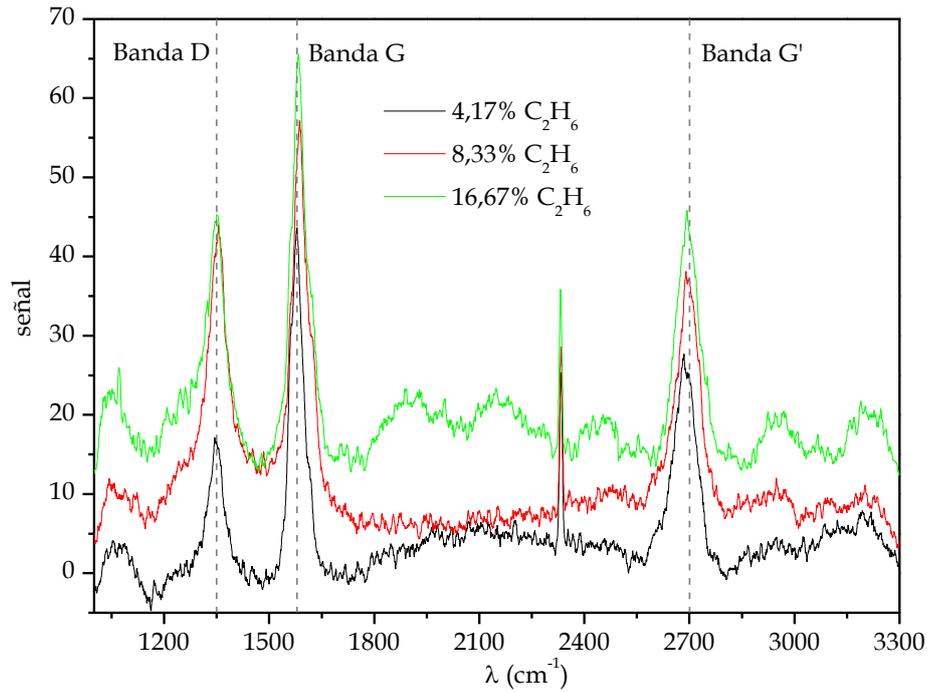


Figura IV-85: Espectros Raman de la malla después de reacción en función del porcentaje de etano en alimentación. T^a de oxidación, reducción y reacción: 800 °C; caudal de reacción: 600 N mL/min.

En la Tabla IV-25 se recopilan los valores de C_C final y r_C máxima para los principales ensayos realizados con malla de acero, excluyendo los resultados de los ensayos preliminares de selección de número de ciclos, vueltas de malla y caudal:

Tabla IV-25: Principales resultados experimentales: malla de acero AISI 316L.

Temperatura (°C) (ox./red./reac.)	Caudal reacción		C _C final (%)	r _C max × 10 ³ (g C/g mon. min)
	%H ₂	%C ₂ H ₆		
800/700/800	1,67	16,67	3,7	4,64
800/700/800 (no HCl)	1,67	16,67	1,8	1,86
800/700/800 (HF)	1,67	16,67	1,0	1,75
800/700/800 (HF)	1,67	16,67	1,5	2,25
800/700/800 (HF)	1,67	16,67	1,8	2,75
-/-/800	1,67	16,67	2,9	3,73
-/700/800	1,67	16,67	3,0	2,88
800/-/800	1,67	16,67	3,3	3,56
700/700/800	1,67	16,67	4,8	4,74
900/700/800	1,67	16,67	1,2	2,30
800/800/800	1,67	16,67	3,3	3,83
800/900/800	1,67	16,67	4,1	4,27
800/800/700	1,67	16,67	0,3	0,30

Tabla IV-25 (cont.): Principales resultados experimentales: malla de acero AISI 316L.

Temperatura (°C) (ox./red./reac.)	Caudal reacción		C _C final (%)	r _C max × 10 ³ (g C/g mon. min)
	%H ₂	%C ₂ H ₆		
800/800/750	1,67	16,67	1,4	0,98
800/800/850	1,67	16,67	2,7	9,06
800/800/900	1,67	16,67	4,3	9,02
800/800/800	0,00	16,67	2,1	2,24
800/800/800	16,67	16,67	3,1	2,71
800/800/800	33,34	16,67	2,2	2,26
800/800/800	1,67	4,17	1,4	1,00
800/800/800	1,67	8,33	2,2	1,64
800/800/800	1,67	12,50	1,3	1,55
800/800/800	1,67	25,00	2,7	3,50
800/800/800	1,67	33,33	3,2	5,30

IV.2.2.6 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales

En el Capítulo III se explica en detalle el modelo cinético que se va a aplicar para el ajuste de los datos experimentales obtenidos en la presente investigación. A continuación, se exponen los resultados de estos ajustes, así como el efecto de las variables estudiadas sobre los parámetros del modelo. Los parámetros son los siguientes:

j_{CO} : tiene unidades de (g carbón/g catalizador min), y es la velocidad de crecimiento de nanotubos de carbono intrínseca para el catalizador fresco (i.e. en ausencia de desactivación).

Ψ_S : es la función cinética de carburización intrínseca, y tiene unidades de tiempo⁻¹. Para un material dado, depende de las condiciones experimentales.

K_S : mide el peso del efecto autocatalítico en la cinética de carburización. Tiene unidades de g catalizador/g carbón.

Ψ_d : función cinética de desactivación (tiempo⁻¹).

Ψ_r : función cinética de regeneración (tiempo⁻¹).

a_s : actividad residual del sustrato metálico (adimensional).

t_s : tiempo en el que se alcanza la máxima velocidad de carburización-nucleación.

El parámetro K_s se ha fijado en 500 para todos los ajustes cinéticos. Aunque permite cierta variabilidad, los resultados cinéticos expuestos requieren valores de K_s superiores a 300 para poder realizar un ajuste adecuado al modelo cinético.

IV.2.2.6.1 Influencia del pretratamiento del material

En la Figura IV-86 se muestran los resultados del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético.

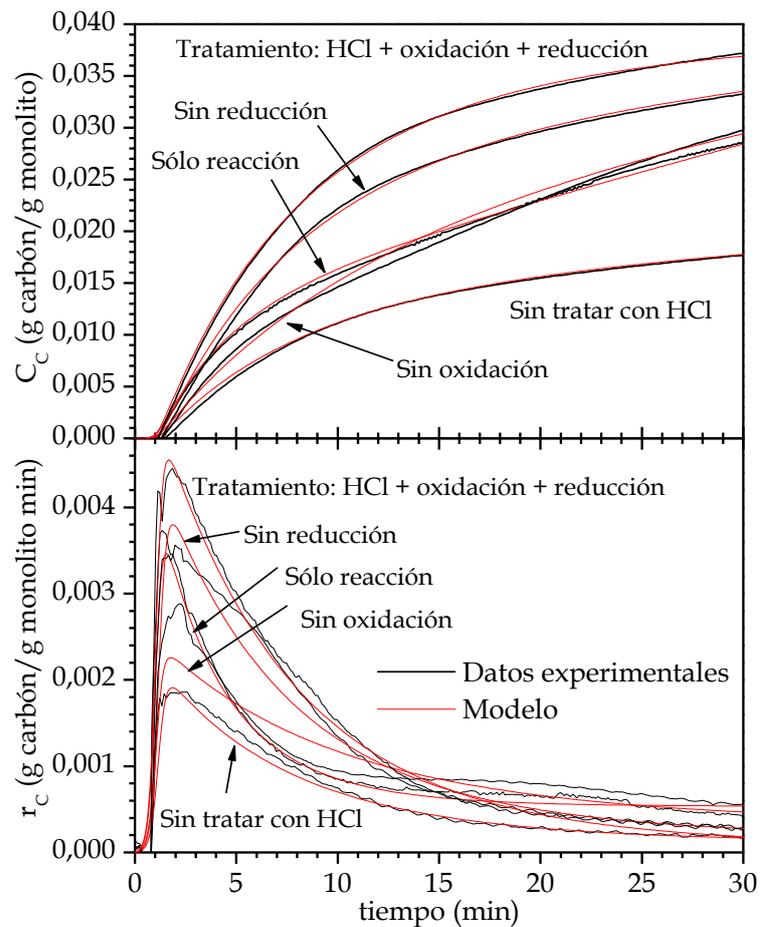


Figura IV-86: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes tratamientos de la malla de acero AISI316L.

Los primeros minutos de reacción se representan en la Figura IV-87.

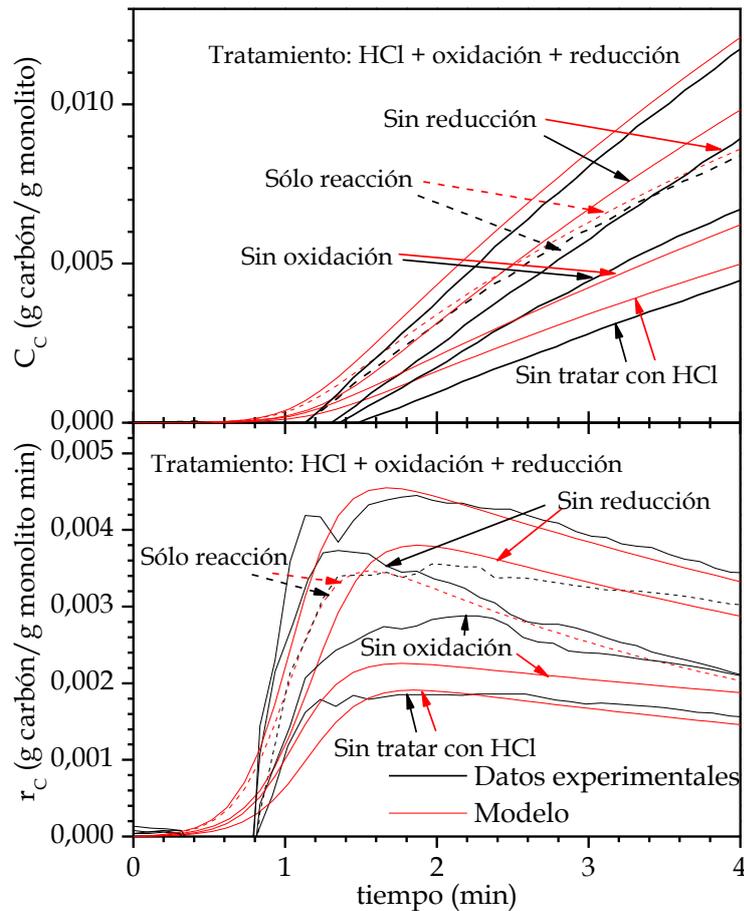


Figura IV-87: Detalle de los primeros minutos de reacción, para diferentes tratamientos de la malla de acero AISI 316L.

En la Tabla IV-26 se incluyen los valores de los parámetros cinéticos obtenidos y sus correspondientes errores estándar, los valores del cociente j_{CO}/Ψ_d (g carbón/g catalizador), la actividad residual (a_s) del sustrato metálico predicha por el modelo, determinada mediante la Ec. IV-II, y el valor de t_s , determinado mediante la Ec. IV-III:

$$a_s = \psi_r / (\psi_d + \psi_r) \tag{Ec. IV-II}$$

$$t_s = \ln(K_s) / \psi_s(1 + K_s) \tag{Ec. IV-III}$$

Los valores de los parámetros explican la tendencia observada de producción de carbón. La secuencia que produce más carbón incluye todas las etapas de pretratamiento y presenta un mayor valor de j_{CO} . Esta mayor velocidad

de producción de carbón corresponde a un mayor valor del cociente j_{CO}/Ψ_d . Dicho cociente refleja con una mayor precisión la velocidad de formación de carbón, al considerar la desactivación del sustrato metálico. Este experimento tiene además una menor actividad residual, lo que sugiere que, transcurridos treinta minutos de reacción, el crecimiento de material nanocarbonoso se ralentiza en gran medida. Por otra parte, la función cinética de regeneración (Ψ_r) es la más baja de los experimentos considerados en este apartado.

Tabla IV-26: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia del pretratamiento. Material: malla de acero inoxidable AISI 316L.

Tratamiento	j_{CO} $\times 10^3$ (g C/g cat. min)	Ψ_s $\times 10^2$ (min ⁻¹)	Ψ_d $\times 10$ (min ⁻¹)	Ψ_r $\times 10^2$ (min ⁻¹)	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s	t_s (min)
Sin HCl	2,554 ± 0,033	1,062 ± 0,255	1,444 ± 0,018	3,721 ± 0,051	0,0177	0,205	1,168
Sólo reacción	5,612 ± 0,219	1,193 ± 0,045	2,912 ± 0,098	13,001 ± 0,193	0,0193	0,309	1,040
Oxidación + Reacción	5,183 ± 0,053	1,038 ± 0,019	1,515 ± 0,014	3,357 ± 0,035	0,0342	0,181	1,195
Reducción + Reacción	2,715 ± 0,065	1,167 ± 0,071	0,967 ± 0,030	5,081 ± 0,149	0,0281	0,345	1,063
Todas las etapas	5,978 ± 0,078	1,182 ± 0,022	1,480 ± 0,025	1,637 ± 0,165	0,0404	0,100	1,049

K_s (g cat/g C) = 500 (en todos los casos)

El ensayo sin tratamiento previo con HCl presenta menor actividad de formación de carbón.

Con respecto a los parámetros de carburización, K_s y Ψ_s , los ajustes se han realizado manteniendo K_s constante. Incrementos en Ψ_s suelen ir acompañados de un acortamiento en el período de inducción, pero los valores son muy similares en todos los casos, lo que indica que el proceso de carburización no se ve afectado por el tipo de tratamiento.

El valor de t_s es muy similar en todos los casos, en torno a los 60-70 segundos, lo que indica que el máximo de velocidad de reacción se alcanza a tiempos muy similares.

IV.2.2.6.2 Influencia de la temperatura de oxidación

En la Figura IV-88 se observa el resultado del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético. Los primeros minutos de reacción aparecen en detalle en la Figura IV-89.

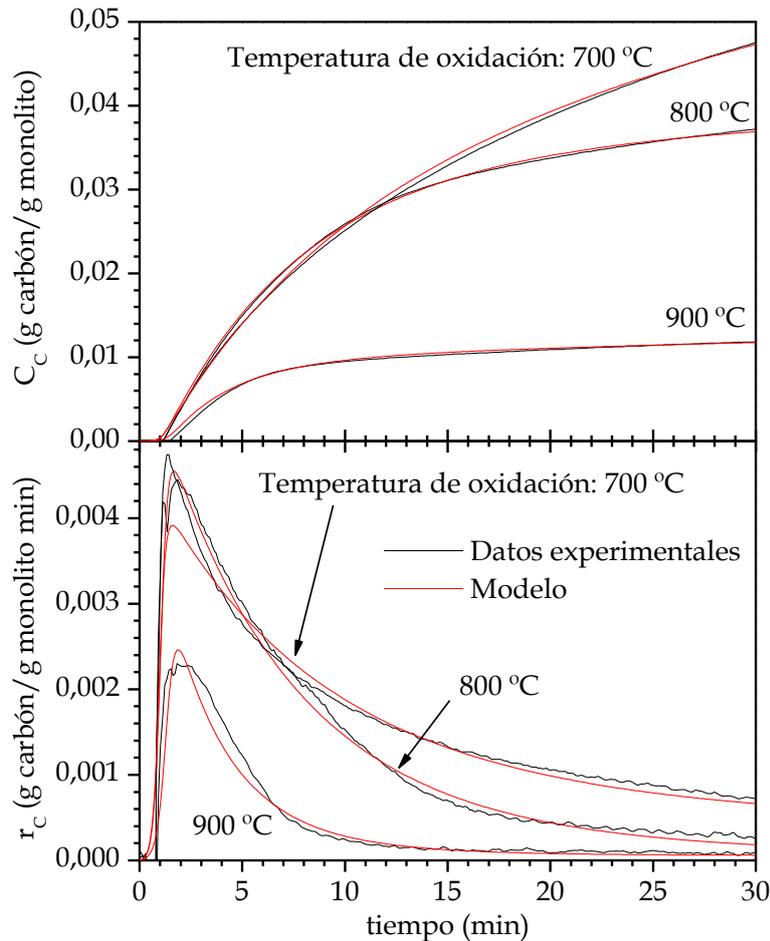


Figura IV-88: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de oxidación. Material: malla de acero AISI 316L.

En la Tabla IV-27 se recogen los valores de los parámetros cinéticos del modelo, además de los ya indicados anteriormente (j_{C0}/Ψ_d , a_s y t_s).

El mayor valor de j_{C0} corresponde a una temperatura de oxidación de 800 °C, aunque se mantiene en un mismo orden para tres temperaturas analizadas. El crecimiento de carbono para una oxidación a 700 °C es algo superior a las otras dos temperaturas consideradas, pero las micrografías SEM (Figura IV-57) mostraban un predominio de carbono amorfo.

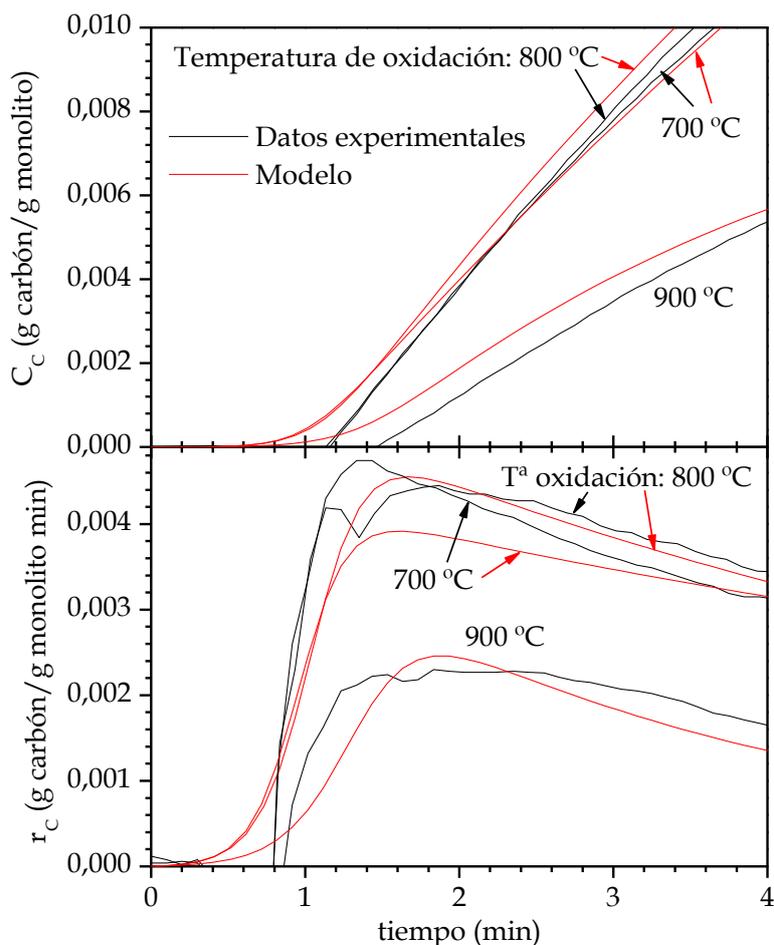


Figura IV-89: Detalle de los primeros minutos de reacción, para diferentes temperaturas de oxidación. Material: malla de acero AISI 316L.

Tabla IV-27: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de oxidación. Material: malla de acero inoxidable AISI 316L.

T^a oxidación	j_{CO} $\times 10^3$ (g C/g cat. min)	Ψ_s $\times 10^2$ (min^{-1})	Ψ_d $\times 10$ (min^{-1})	Ψ_r $\times 10^2$ (min^{-1})	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s	t_s (min)
700 °C	$4,690 \pm 0,048$	$1,286 \pm 0,035$	$1,035 \pm 0,013$	$4,472 \pm 0,062$	0,0453	0,302	0,965
800 °C	$5,978 \pm 0,078$	$1,182 \pm 0,022$	$1,480 \pm 0,025$	$1,637 \pm 0,165$	0,0404	0,100	1,049
900 °C	$4,980 \pm 0,243$	$0,934 \pm 0,031$	$3,372 \pm 0,108$	$4,080 \pm 0,183$	0,0148	0,108	1,328

K_s (g cat/g C) = 500 (en todos los casos)

Se observa que Ψ_d aumenta y simultáneamente Ψ_s disminuye al aumentar la temperatura de oxidación; la variación de Ψ_s se relaciona con la aparición más tardía del máximo de velocidad de reacción. La desactivación aumenta con el incremento de la temperatura de oxidación, y se observa la presencia de un mínimo a 800 °C para los valores de Ψ_r .

El cociente j_{CO}/Ψ_d disminuye a temperaturas de oxidación crecientes, y la actividad residual también pasa por un mínimo a 800 °C, aunque a 900 °C su valor apenas aumenta. Tal y como se comenta en el apartado IV.2.2.4.3, la actividad de la malla oxidada a 900 °C es muy baja debido a la fuerte cristalización que experimenta la superficie del sustrato metálico.

IV.2.2.6.3 Influencia de la temperatura de reducción

En la Figura IV-90 se recogen los resultados del modelado cinético de los datos experimentales obtenidos a diferentes temperaturas de reducción. En la Figura IV-91 se muestran con mayor detalle las curvas de crecimiento para los primeros minutos de reacción, próximas entre sí. Transcurridos los primeros minutos de reacción, las curvas comienzan a diferenciarse.

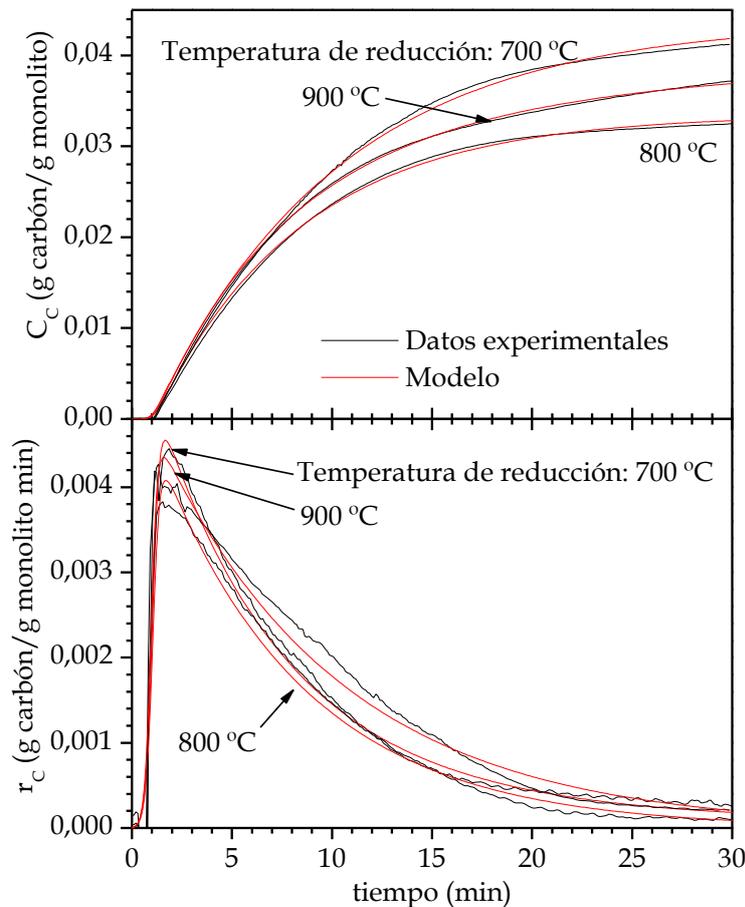


Figura IV-90: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de reducción. Material: malla de acero AISI 316L.

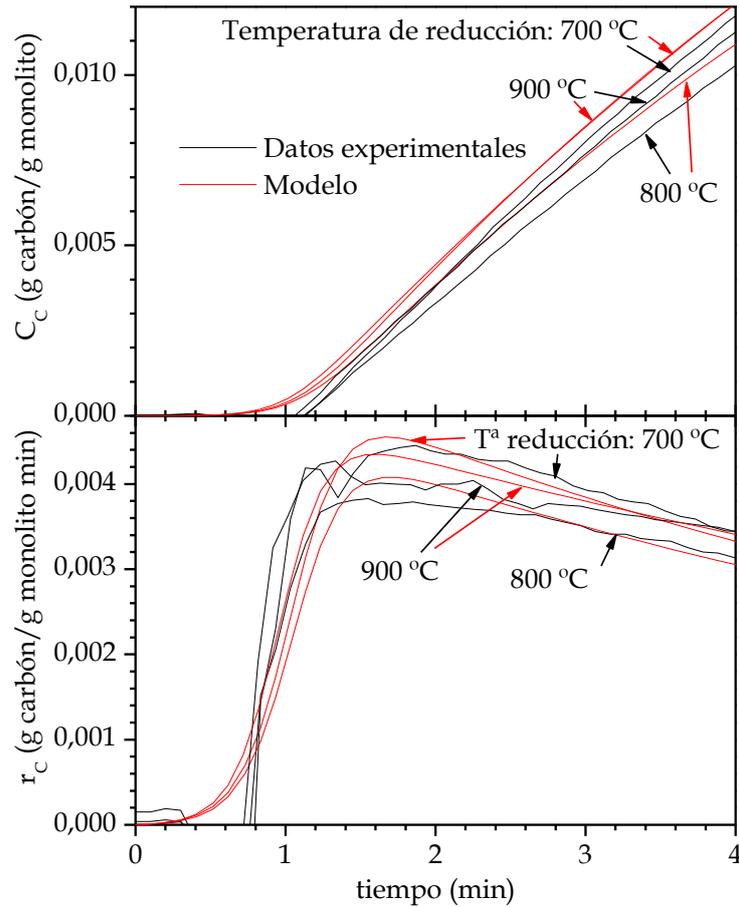


Figura IV-91: Detalle de los primeros minutos de reacción, para diferentes temperaturas de reducción. Material: malla de acero AISI 316L.

Los parámetros cinéticos obtenidos son del mismo orden, tal y como se deduce de los valores adjuntos (Tabla IV-28).

Tabla IV-28: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de reducción. Material: malla de acero inoxidable AISI 316L.

T^a reducción	j_{C0} $\times 10^3$ (g C/g cat. min)	Ψ_s $\times 10^2$ (min^{-1})	Ψ_d $\times 10$ (min^{-1})	Ψ_r $\times 10^2$ (min^{-1})	j_{C0}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s	t_s (min)
700 °C	$5,978 \pm 0,078$	$1,182 \pm 0,022$	$1,480 \pm 0,025$	$1,637 \pm 0,165$	0,0404	0,100	1,049
800 °C	$5,261 \pm 0,089$	$1,171 \pm 0,030$	$1,352 \pm 0,030$	0	0,0389	0	1,059
900 °C	$5,256 \pm 0,117$	$1,287 \pm 0,050$	$1,076 \pm 0,040$	0	0,0488	0	0,964

K_s (g cat/g C) = 500 (en todos los casos)

Los valores de j_{C0} se mantienen prácticamente constantes (caen ligeramente) para las tres temperaturas de reducción, lo que también ocurre para t_s . Por otra parte, Ψ_s aumenta al hacerlo la temperatura de reducción; valores de Ψ_s superiores suelen relacionarse con acortamientos en el período de inducción. En

cuanto a Ψ_d , se observa que disminuye conforme aumenta la temperatura de reducción. Esto implica que el sustrato se desactiva más lentamente a temperaturas de reducción superiores.

El cociente j_{CO}/Ψ_d aumenta con el incremento de temperatura de reducción, debido a que la desactivación disminuye simultáneamente, lo que hace que el cociente sea superior. La actividad residual es cero para 800 y 900 °C, debido a que los valores de Ψ_r son nulos para ambas temperaturas.

IV.2.2.6.4 Influencia de la temperatura de reacción

En la Figura IV-92 se comparan los datos experimentales con el resultado del ajuste de dichos datos al modelo cinético.

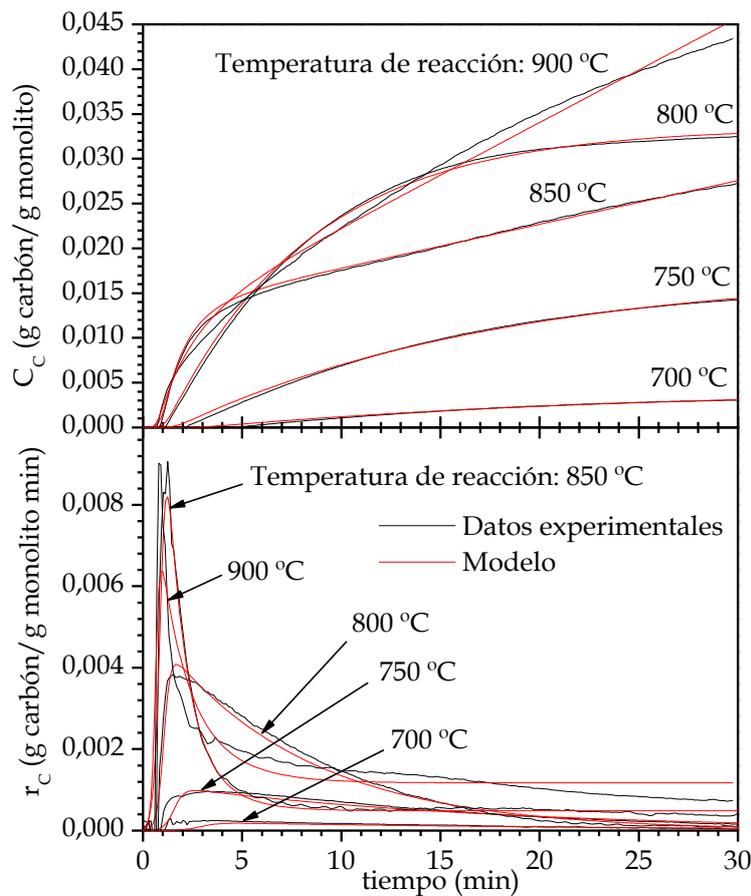


Figura IV-92: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de reacción. Material: malla de acero AISI 316L.

En la Figura IV-93 se pueden observar los primeros minutos de reacción de la figura precedente. En la Tabla IV-29 se recogen los valores de los parámetros cinéticos.

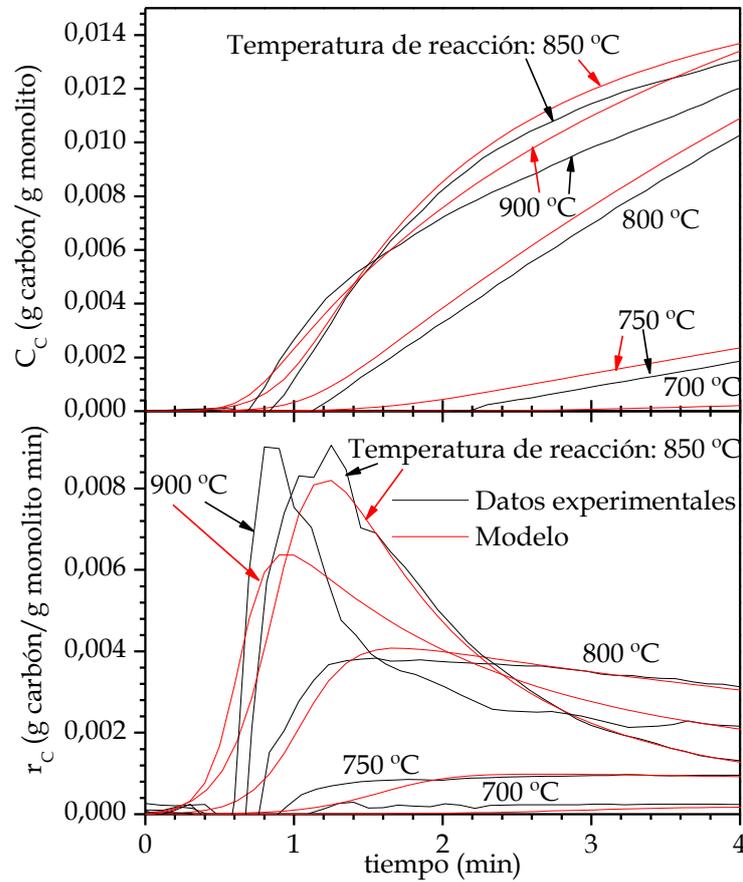


Figura IV-93: Detalle de los primeros minutos de reacción, para diferentes temperaturas de reacción. Material: malla de acero AISI 316L.

Tabla IV-29: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de reacción. Material: malla de acero inoxidable AISI 316L.

T ^a reacción	j _{C0} ×10 ³ (g C/g cat. min)	Ψ _S ×10 ² (min ⁻¹)	Ψ _d ×10 (min ⁻¹)	Ψ _r (min ⁻¹)	j _{C0} /Ψ _d (g C/g cat.)	a _S	t _S (min)
700 °C	0,229 ± 0,023	0,421 ± 0,041	0,460 ± 0,102	0	0,0049	0	2,95
750 °C	1,176 ± 0,044	0,782 ± 0,038	0,606 ± 0,056	0	0,0194	0	1,59
800 °C	5,261 ± 0,089	1,171 ± 0,03	1,352 ± 0,030	0	0,0404	0	1,06
850 °C	33,734 ± 0,272	1,315 ± 0,037	10,312 ± 0,324	0,141 ± 0,002	0,0327	0,120	0,94
900 °C	11,948 ± 1,904	1,910 ± 0,236	6,220 ± 0,710	0,284 ± 0,008	0,0192	0,313	0,65

K_S (g cat/g C) = 500 (en todos los casos)

La velocidad de crecimiento de nanotubos intrínseca aumenta al hacerlo la temperatura de reacción, excepto para 850 °C, cuyo valor de j_{C0} es más elevado que para el resto de temperaturas, saliéndose de la tendencia que sigue el resto de temperaturas, como se ha explicado en el punto IV.2.2.5.1.

Igualmente, el valor de Ψ_S aumenta al elevar la temperatura de reacción, debido a que el período de inducción disminuye con el aumento de temperatura, como se ha comentado en el punto IV.2.2.5.1, en la Tabla IV-17.

La desactivación también crece cuando lo hace la temperatura de reacción; los elevados valores de Ψ_d tanto para 850 como 900 °C se reflejan en un rápido descenso de la velocidad de reacción desde su valor máximo. La desactivación para estos dos casos es mucho más significativa que para el resto de temperaturas analizadas. Se observa la misma tendencia para Ψ_r .

El cociente j_{C0}/Ψ_d , presenta un máximo a 800 °C, temperatura de reacción seleccionada como óptima tanto en cantidad como en morfología y distribución del producto carbonoso obtenido (Figura IV-64), ya que cumple el compromiso entre elevada productividad y baja desactivación.

Finalmente, la actividad residual aumenta a temperaturas de reacción crecientes, debido a los valores de Ψ_r , mientras t_s disminuye con el incremento de temperatura. Desde 700 hasta 800 °C, Ψ_r es cero, lo que hace que la actividad residual sea nula en esos casos.

A continuación, se representan estos parámetros frente a la temperatura utilizando una expresión del tipo Arrhenius, para poder determinar la energía de activación E_a (kJ/mol) a partir de los parámetros cinéticos (Liu et al., 2005; Hong et al., 2011; Al-Johani y Salam, 2011). E_a es la energía que requieren los reactivos para que pueda tener lugar la reacción. La forma linealizada de esta expresión es la siguiente:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Ec. IV-IV}$$

En esta ecuación, k es el parámetro cinético, A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, R la constante de los gases ideales (8,314 J/mol K) y T es la temperatura de reacción en grados K.

Representando $\ln(k)$ frente a $1000/RT$ (temperatura en K), se obtiene una recta de pendiente negativa, cuyo valor absoluto es la energía de activación (kJ/mol). En la Figura IV-94 se muestran estas gráficas, incluyendo la ecuación resultante del ajuste y la regresión correspondiente.

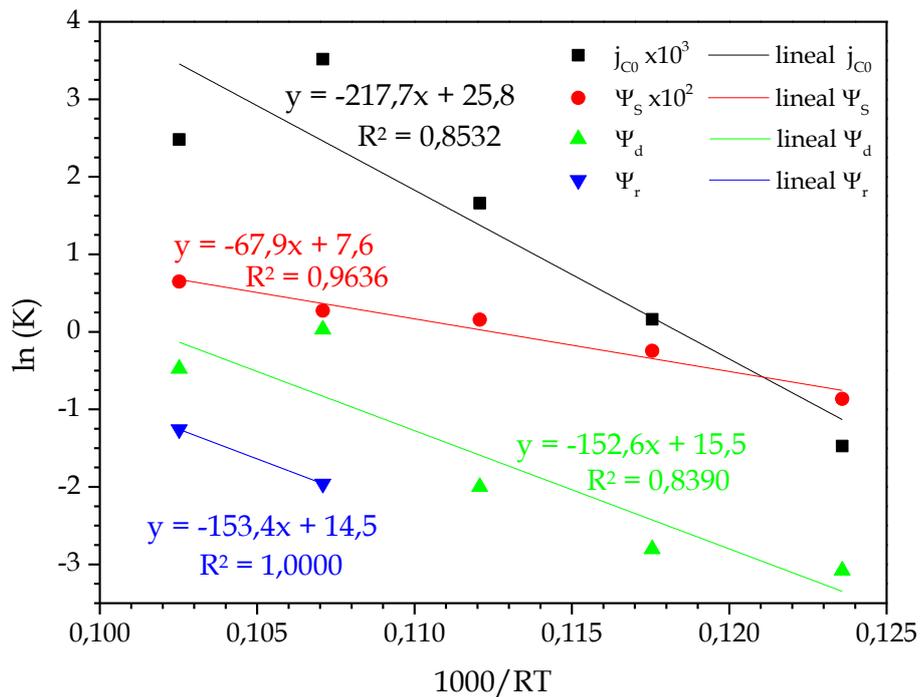


Figura IV-94: Ajuste de la ecuación de Arrhenius a los datos experimentales. Material: malla de acero AISI 316L.

En la Tabla IV-29 se recogen los valores de energía de activación determinados a partir de cada uno de los ajustes. Como se puede observar, la etapa limitante del proceso es la que corresponde al parámetro j_{CO} , que es el que requiere superar un mayor umbral de energía.

Tabla IV-30: Energía de activación.

Parámetro	E_a (kJ/mol)
j_{CO}	217,7
Ψ_s	67,9
Ψ_d	152,6
Ψ_r	153,4

IV.2.2.6.5 Influencia del porcentaje de hidrógeno en la alimentación

En la Figura IV-95 se muestra el resultado del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético. Los instantes iniciales de reacción se pueden observar con mayor claridad en la Figura IV-96.

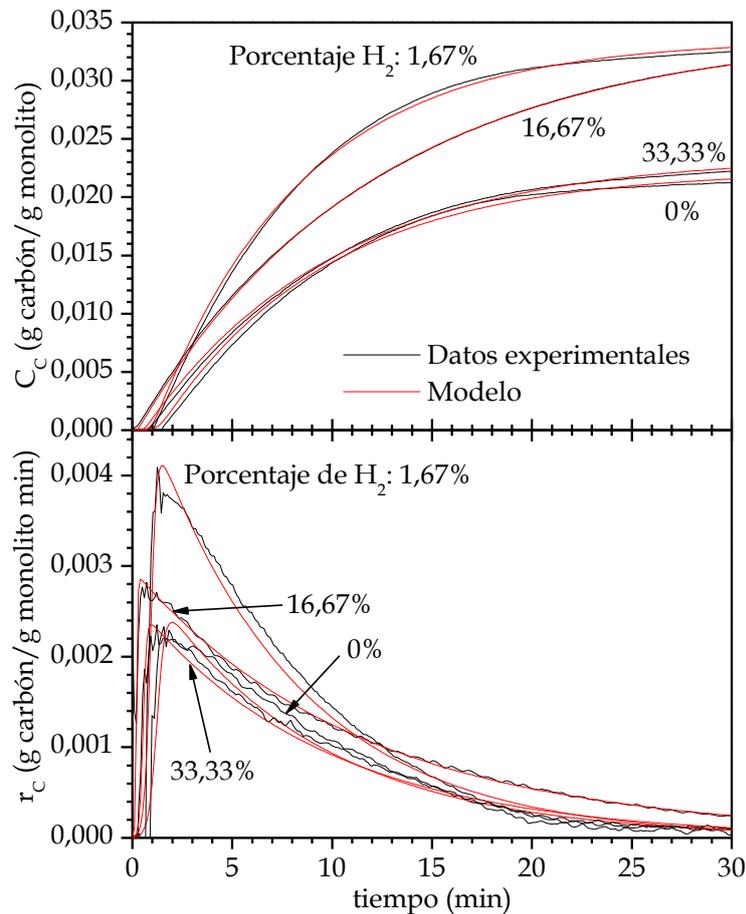


Figura IV-95: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes porcentajes de H_2 en la alimentación. Material: malla de acero AISI 316L.

En la Tabla IV-31 se recogen los valores numéricos, junto con los errores estándar, de los diferentes parámetros cinéticos determinados.

Se observa que j_{C0} alcanza un máximo para el ensayo realizado con un 1,67% de hidrógeno en la alimentación, y posteriormente su valor disminuye. Esta presión parcial de hidrógeno proporciona resultados aceptables tanto de productividad como de tipo de carbón producido, tal y como se indica en el apartado IV.2.2.5.2.1.

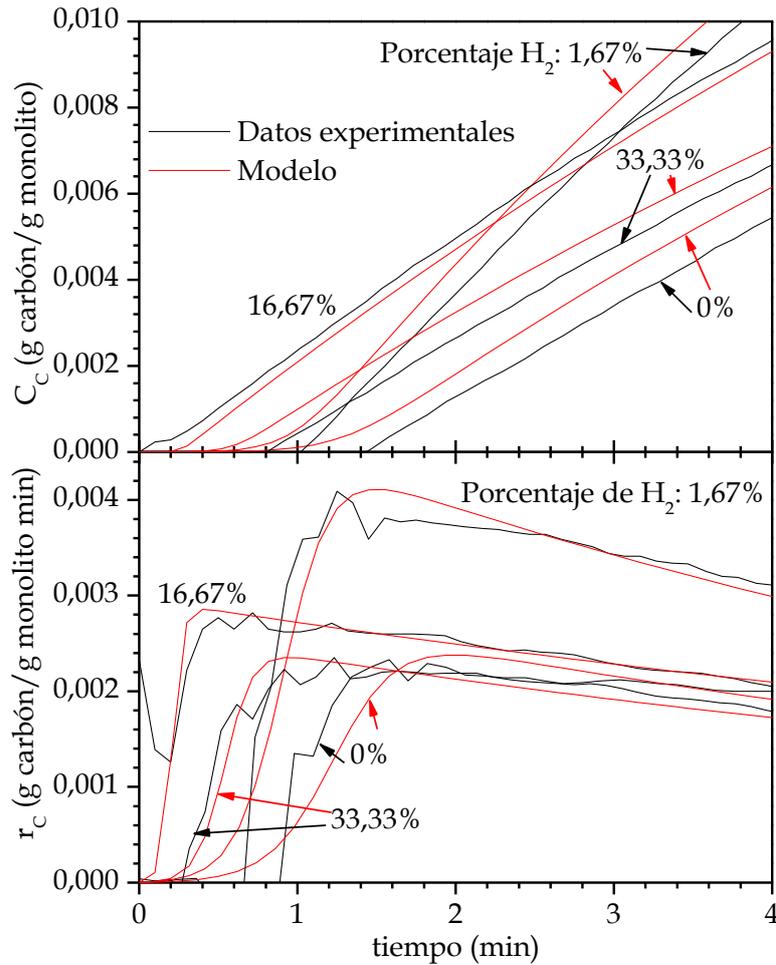


Figura IV-96: Detalle de los primeros minutos de reacción, para diferentes porcentajes de H₂ en la alimentación. Material: malla de acero AISI 316L.

Tabla IV-31: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia del porcentaje de hidrógeno en la alimentación. Material: malla de acero inoxidable AISI 316L.

% H ₂	j_{CO} $\times 10^3$ (g C/g cat. min)	Ψ_s $\times 10^2$ (min ⁻¹)	Ψ_d $\times 10$ (min ⁻¹)	Ψ_r $\times 10^2$ (min ⁻¹)	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s	t_s (min)
0	3,162 ± 0,045	0,886 ± 0,025	1,193 ± 0,012	0	0,0265	0	1,400
1,67	5,261 ± 0,089	1,171 ± 0,03	1,352 ± 0,03	0	0,0404	0	1,059
16,67	2,917 ± 0,006	4,058 ± 0,066	0,850 ± 0,004	0,294 ± 0,042	0,0343	0,033	0,306
33,33	2,697 ± 0,021	1,781 ± 0,064	1,063 ± 0,007	0	0,0253	0	0,696

K_s (g cat/g C) = 500 (en todos los casos)

Por otra parte, Ψ_s atraviesa un máximo para el experimento realizado con un 16,67% de H₂; el período de inducción para este experimento es el menor con respecto al resto de ensayos comparados (Tabla IV-20), y el máximo de velocidad se alcanza también antes (t_s es el menor de los casos considerados).

La desactivación es más marcada para un 1,67% de hidrógeno. Por lo que respecta al valor del cociente j_{CO}/Ψ_d , se observa la presencia de un máximo para un 1,67% de etano en reacción, experimento para el que se cumple el compromiso entre productividad y desactivación.

Por último, sólo ha sido posible determinar un valor de actividad residual para un 16,67% de H_2 , puesto que en el resto de experimentos los valores de Ψ_r son nulos.

IV.2.2.6.6 Influencia del porcentaje de etano en la alimentación

La Figura IV-97 recoge el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético. Los primeros minutos de reacción se representan en la Figura IV-98, donde se distinguen los diferentes períodos de inducción.

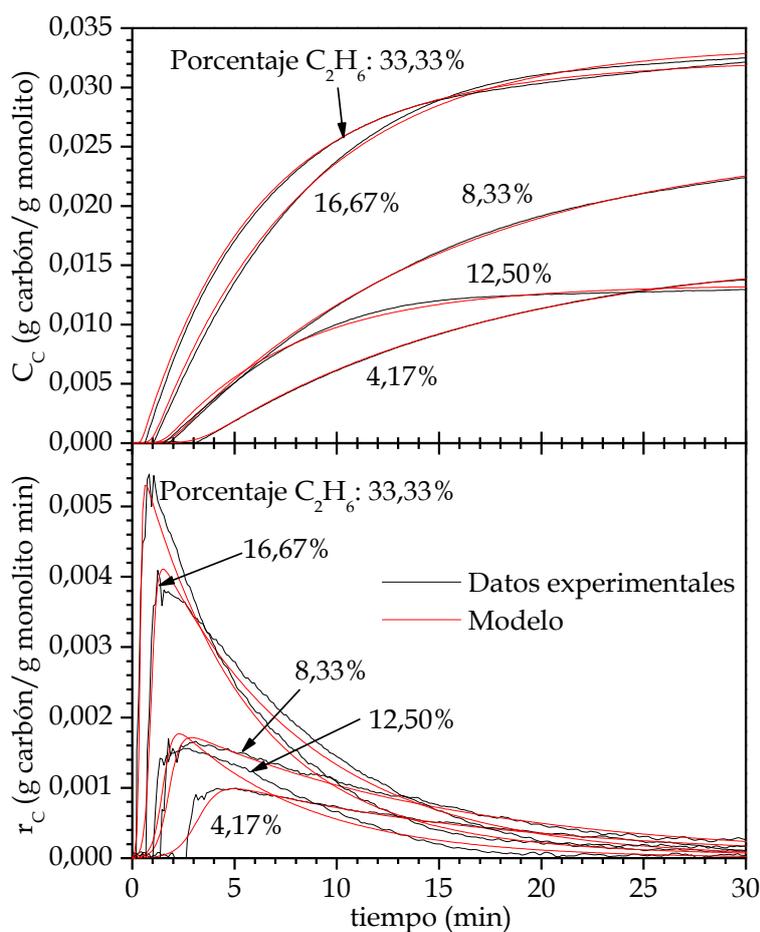


Figura IV-97: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes porcentajes de C_2H_6 en la alimentación. Material: malla de acero AISI 316L.

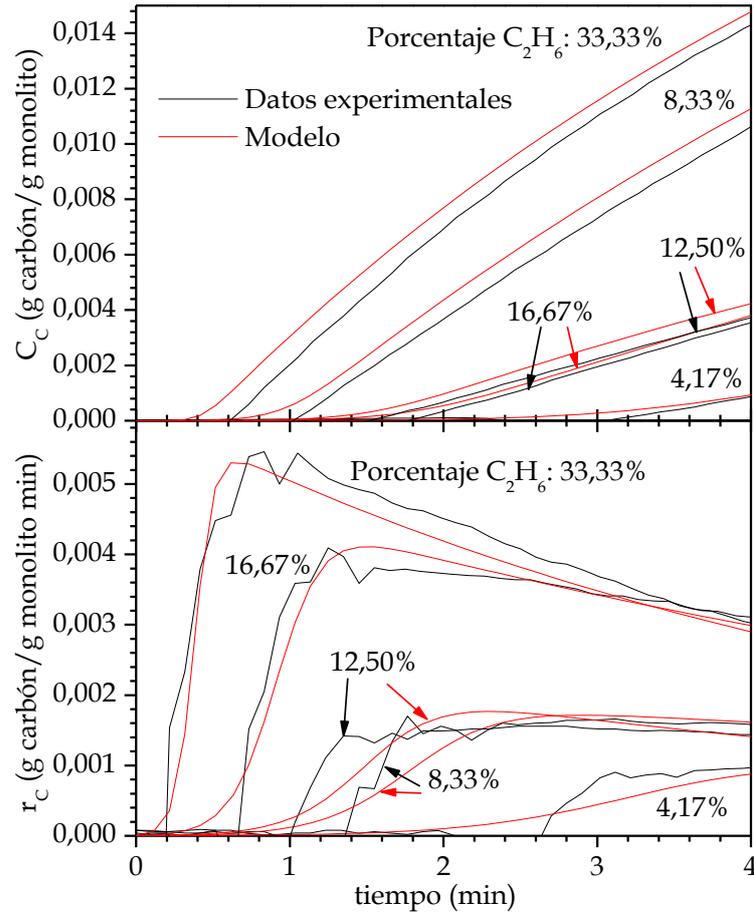


Figura IV-98: Detalle de los primeros minutos de reacción, para diferentes porcentajes de C_2H_6 en la alimentación. Material: malla de acero AISI 316L.

Al igual que ocurre con la temperatura de reacción, el porcentaje de etano en alimentación ejerce una fuerte influencia en el crecimiento de carbón, fenómeno que también se pone de manifiesto en los parámetros cinéticos obtenidos mediante el modelo cinético (Tabla IV-32).

Tabla IV-32: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia del porcentaje de etano en la alimentación. Material: malla de acero inoxidable AISI 316L.

% C_2H_6	j_{CO} $\times 10^3$ (g C/g cat. min)	Ψ_s $\times 10^2$ (min^{-1})	Ψ_d $\times 10$ (min^{-1})	Ψ_r $\times 10^2$ (min^{-1})	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s	t_s (min)
4,17	$1,472 \pm 0,009$	$0,368 \pm 0,021$	$0,708 \pm 0,004$	0	0,0208	0	3,371
8,33	$2,199 \pm 0,011$	$0,644 \pm 0,062$	$0,739 \pm 0,004$	0	0,0298	0	1,926
12,50	$2,729 \pm 0,052$	$0,741 \pm 0,018$	$1,563 \pm 0,020$	0	0,0175	0	1,674
16,67	$5,261 \pm 0,089$	$1,171 \pm 0,030$	$1,352 \pm 0,030$	0	0,0404	0	1,059
25,00	$4,933 \pm 0,063$	$1,565 \pm 0,056$	$1,587 \pm 0,014$	0	0,0311	0	0,793
33,33	$6,018 \pm 0,093$	$3,273 \pm 0,199$	$1,811 \pm 0,035$	$0,751 \pm 0,211$	0,0332	0,040	0,379

K_s (g cat/g C) = 500 (en todos los casos)

El valor de j_{CO} aumenta conforme se incrementa el porcentaje de etano utilizado en reacción. Es decir, la velocidad de crecimiento intrínseca se ve favorecida por porcentajes crecientes de hidrocarburo. El mayor incremento se produce al pasar de un 12,50 a un 16,67% de etano, y a partir de dicho porcentaje el valor de j_{CO} no aumenta de manera significativa, como se ha comentado en el punto IV.2.2.5.2.2. Por otra parte, el parámetro Ψ_S experimenta un aumento con el incremento de porcentaje de hidrocarburo, en concordancia con los períodos de inducción decrecientes, tal y como se mostraba en la Tabla IV-23.

Ψ_T es no nulo únicamente para el experimento con un 33,33% de etano. En el resto de casos al ser nulo la actividad residual determinada es cero.

En este caso el Modelo Fenomenológico puede explicar la variación en la longitud del período de inducción únicamente modificando el parámetro Ψ_S . Este hecho indica que probablemente el parámetro K_S está relacionado con la naturaleza del catalizador, mientras que el parámetro Ψ_S también depende de las condiciones de operación.

Para porcentajes de etano superiores a un 8,33%, la desactivación es más significativa, aunque de un mismo orden, sin observarse grandes cambios. La mayor desactivación se observa para un 12,50% de etano, en concordancia con los resultados cinéticos ya expuestos.

En los ensayos realizados con un 16,67, 25,00 y 33,33% de etano, la velocidad de reacción más elevada se ve compensada por una desactivación superior. Esto explica que al final de cada uno de estos experimentos, la cantidad total de nanotubos y nanofibras de carbono formados es similar (Mora y Harutyunyan, 2008). No obstante, por lo común la concentración de carbón formado aumenta conforme se incrementa la presión parcial de hidrocarburo (Pérez-Cabero et al., 2004, Chen et al., 2005, Dussault et al., 2007).

Finalmente, se observa que el cociente j_{CO}/Ψ_d aumenta al hacerlo el porcentaje de etano, y a partir de un 16,67% de etano, desciende.

IV.2.3 Caracterización de las muestras después de reacción

Parte de la caracterización de las muestras después de reacción se ha mostrado junto con los datos experimentales de crecimiento de material nanocarbonoso. Se han expuesto micrografías SEM, así como algunos de los resultados Raman más relevantes. Esta información ha permitido seleccionar los parámetros más adecuados a lo largo del estudio cinético. Puesto que uno de los objetivos de la presente investigación es el crecimiento de una capa homogénea de material nanocarbonoso sobre la superficie del sustrato metálico, es necesaria la comprobación mediante SEM del cumplimiento de dicho objetivo. Así mismo, la información proporcionada por los espectros Raman permite determinar la cristalinidad de las estructuras obtenidas.

Además, se ha caracterizado la muestra mediante XRD (apartado IV.2.1.3), TEM para algunas muestras (apartado IV.2.2.4.2), TPO y se han realizado ensayos de adherencia.

IV.2.3.1 Oxidación a temperatura programada (TPO)

Esta técnica permite determinar la oxidación de los diferentes tipos de carbón presentes en la muestra después de reacción.

En las siguientes figuras (Figuras IV-99 a IV-104) se representan los ensayos de oxidación a temperatura programada realizados a porciones de malla sometidas a diferentes condiciones de operación. La velocidad de calentamiento en estas pruebas ha sido de 10 °C/min.

Para la realización del TPO se toman porciones de malla de aproximadamente 50 mg para cada uno, y se dividen en trozos de menor tamaño para introducirlos en la celdilla de análisis, procedimiento que conlleva cierta pérdida de fibras debido a la manipulación de la malla. Se ha utilizado la menor atenuación posible debido a la baja señal obtenida; el porcentaje de peso de malla

es más elevado que el de material formado, y la oxidación afecta al material depositado, y no al soporte.

En la Figura IV-99 se muestran los resultados obtenidos para mallas sometidas a diferentes tratamientos.

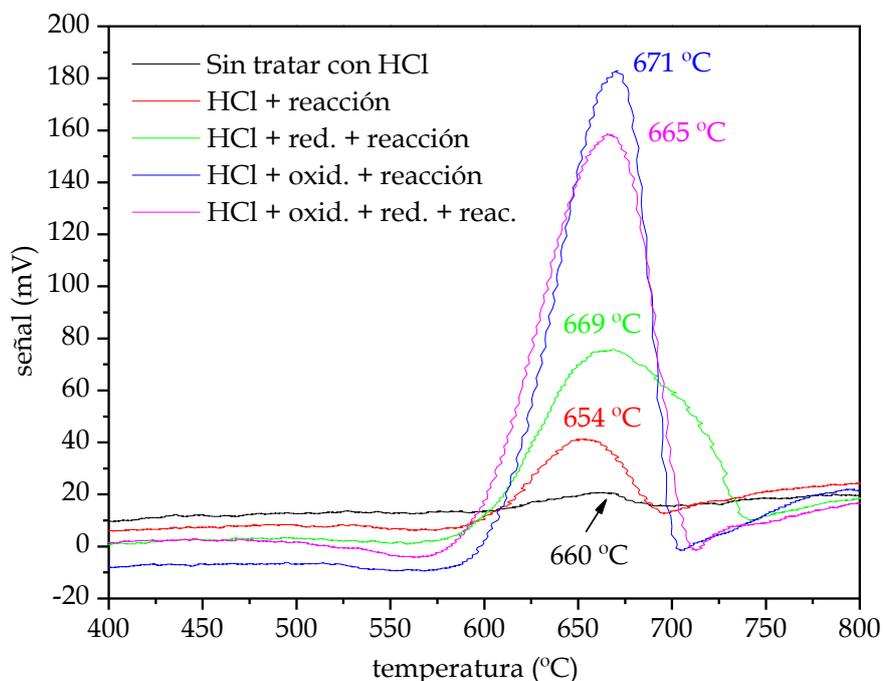


Figura IV-99: TPO de la malla de acero AISI 316L en función del pretratamiento. T^a oxidación: 800 °C, T^a reducción: 700 °C, T^a reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Por lo general, los picos a diferentes temperaturas en este tipo de diagramas corresponden a diferencias estructurales entre las especies carbonosas sintetizadas. Normalmente se asume que los picos a bajas temperaturas (en torno a 300 °C) corresponden a carbón menos ordenado, y por tanto, más reactivo (Tribolet y Kiwi-Minsker, 2005), mientras que los picos a temperaturas superiores (normalmente por encima de 500 °C) suelen asignarse a carbón más ordenado, es decir, menos reactivo, fruto de reacciones catalíticas sobre superficies metálicas activas (González et al., 2007; Altin y Eser, 2001; Baddour et al., 2010; Calgaro y Pérez-López, 2019).

En este caso, los picos detectados se ubican en torno a 650-670 °C, y se diferencian sobre todo en el área. Una mayor área corresponde a una mayor

cantidad de carbón en la muestra. Se observa que para la malla no tratada con ácido la señal es muy baja, en consonancia con la baja productividad de carbón (Figura IV-33). Dos de los picos presentan intensidades muy similares, que corresponden a las muestras con mayor similitud entre ellas: la malla sometida a todas las etapas experimentales (oxidación, reducción y reacción), y la malla para la que se prescindía de la reducción (Figura IV-41).

En la Figura IV-100 se exponen los resultados de los TPO para las mallas previamente oxidadas a diferentes temperaturas.

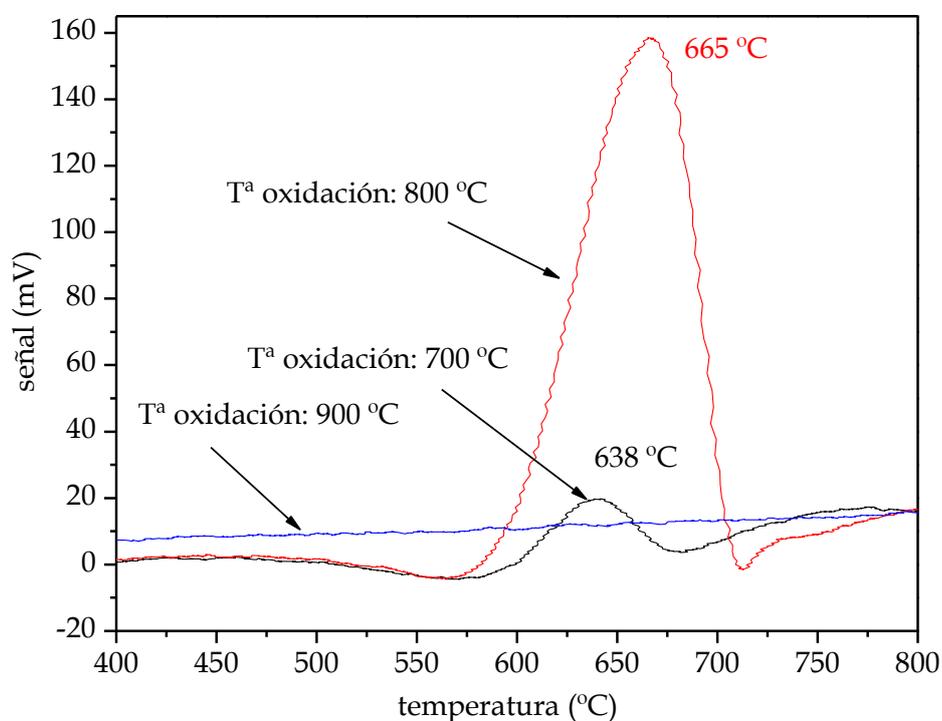


Figura IV-100: TPO de la malla de acero AISI 316L en función de la temperatura de oxidación. Tª reducción: 700 °C; Tª reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

El pico de mayor área (lo que indica la formación de una mayor cantidad de material nanocarbonoso) se produce para la malla oxidada a 800 °C. Este pico se obtiene a una temperatura superior (665 °C frente a los 638 °C de malla oxidada a 700 °C), que es un indicativo del mayor grado de cristalinidad del producto formado, en consonancia con las micrografías SEM ya mostradas en apartados precedentes (Figura IV-64) y los resultados proporcionados por los espectros Raman (Figura IV-35). La muestra oxidada a 900 °C proporciona poca señal debido

a la baja productividad, consecuencia de la cristalización que experimenta la superficie metálica (Figura IV-39).

Los resultados para las mallas reducidas a diferentes temperaturas se muestran en la Figura IV-101: las áreas de los picos son diferentes pero la productividad de carbón es similar en los tres casos (Figura IV-61). Estas diferencias de área probablemente se deban a la dificultad de introducir una cantidad significativa de producto en el interior del reactor. El máximo de la señal para reducción a 800 °C se produce a 680 °C, y a 696 °C para la muestra reducida a 900 °C.

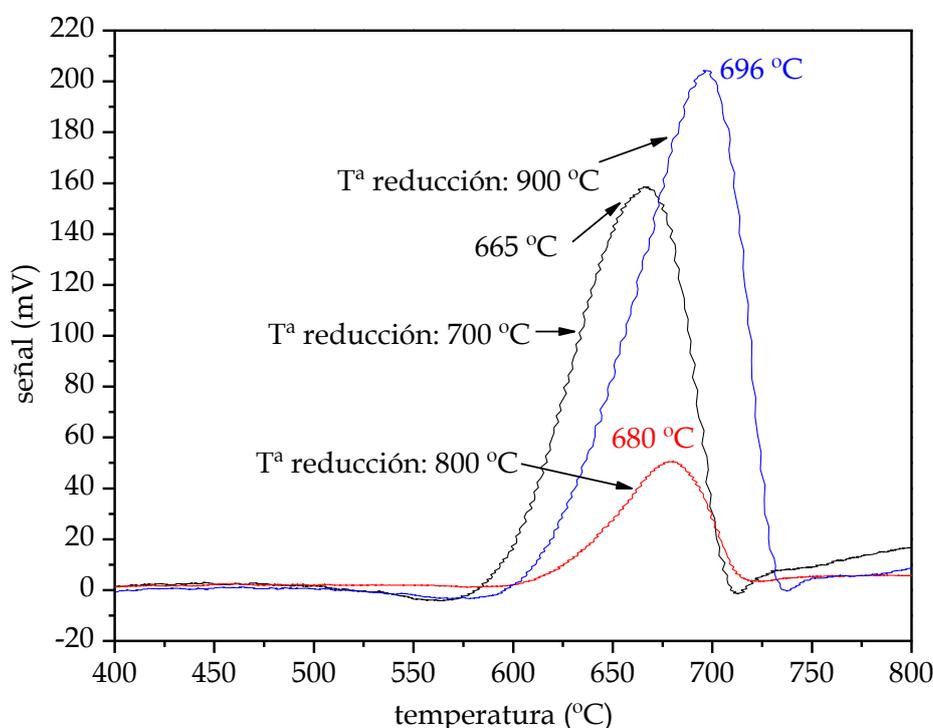


Figura IV-101: TPO de la malla de acero AISI 316L en función de la temperatura de reducción. T^a oxidación y reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

La señal de la muestra reducida a 700 °C tiene su máximo a 665 °C, adelantado con respecto a los demás. En este caso, la muestra con el máximo más tardío, reducida a 900 °C, es la que presenta la relación I_D/I_G (Tabla IV-16) más baja de los tres casos, 0,5544 frente a 0,5890 (700 °C) y 0,5887 (800 °C), lo que corresponde a un producto más grafitico.

Cuando el parámetro modificado es la temperatura de reacción, se observa que el pico de mayor valor se produce para la muestra que reacciona a 850 °C (Figura IV-102).

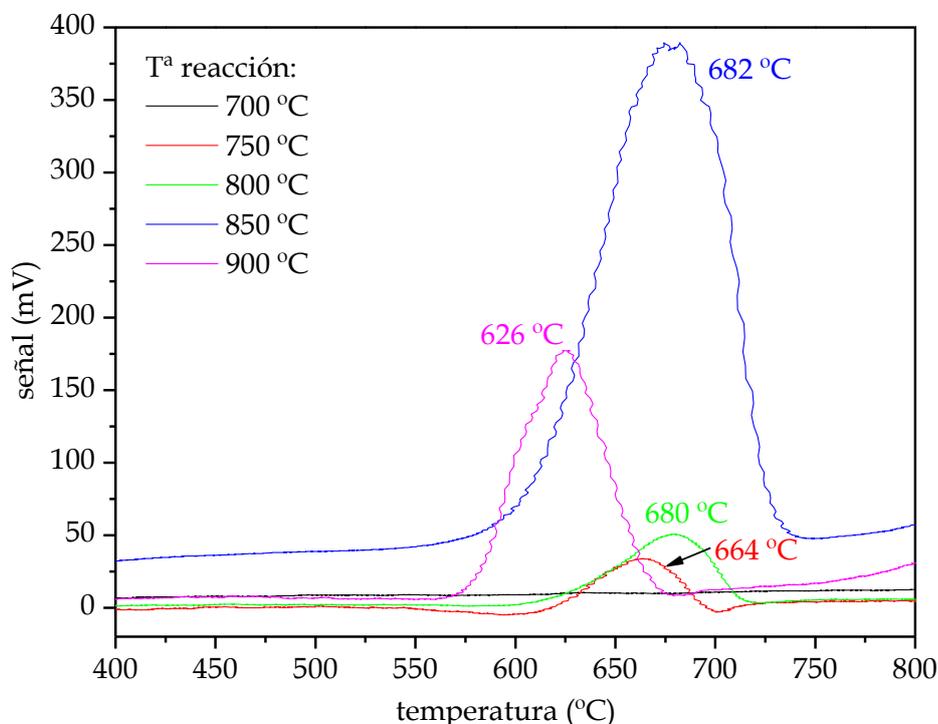


Figura IV-102: TPO de la malla de acero AISI 316L en función de la temperatura de reacción. T^a oxidación y reducción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

A esta temperatura se experimenta una fuerte desactivación transcurridos pocos minutos de reacción. Las muestras que reaccionan a 800 y 850 °C tienen sus máximos en la señal de TPO muy próximos entre sí, pero difieren notablemente en su área, probablemente debido a la cantidad de material nanocarbonoso que se ha introducido en la celda de análisis.

La muestra obtenida a 900 °C, cuyas estructuras carbonosas son menos ordenadas que para el resto de temperaturas analizadas, presenta una señal con un pico anterior a las demás, a 626 °C. Esta información corrobora los resultados Raman ya expuestos (Tabla IV-18), debido a la elevada relación I_D/I_G, de aproximadamente 0,92. Finalmente, la muestra sometida a reacción a 700 °C apenas proporciona señal en el ensayo debido a la baja cantidad de producto formado.

Los TPO para muestras con diferente porcentaje de hidrógeno en reacción se recogen en la Figura IV-103. La señal correspondiente al ensayo realizado sin hidrógeno alcanza su máximo a temperatura más baja que el resto, y es el que proporciona un material menos gráfítico con respecto a los aquí comparados.

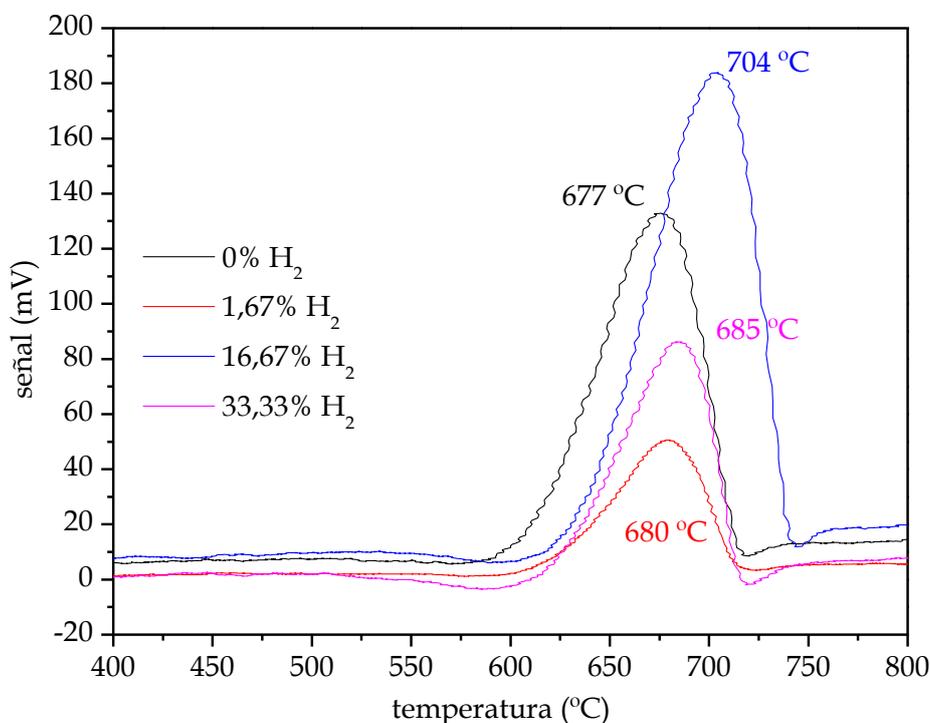


Figura IV-103: TPO de la malla de acero AISI 316L en función del porcentaje de hidrógeno en reacción. T^a de oxidación, reducción y reacción: 800 °C; caudal de reacción: 600 N mL/min.

Finalmente, se muestran los TPO de alguna de las mallas para las que se ha modificado el porcentaje de etano en reacción (Figura IV-104).

Dicho porcentaje no influye de manera significativa sobre el tipo de producto obtenido (apartado IV.2.2.6.6). Para un 33,33% de etano, el doble del porcentaje seleccionado como óptimo, el área del pico obtenido aumenta, aunque aparece a la misma temperatura.

En este tipo de ensayos se recomienda realizar un mayor número de réplicas e intentar minimizar la pérdida de material depositado sobre la malla al ser manipulada. No fue posible en este caso debido al tamaño limitado de las mallas y la necesidad de preservarlas para posteriores análisis (SEM, TEM,

Raman), por lo que no todas las áreas expuestas en las figuras corresponden necesariamente con una mayor o menor productividad.

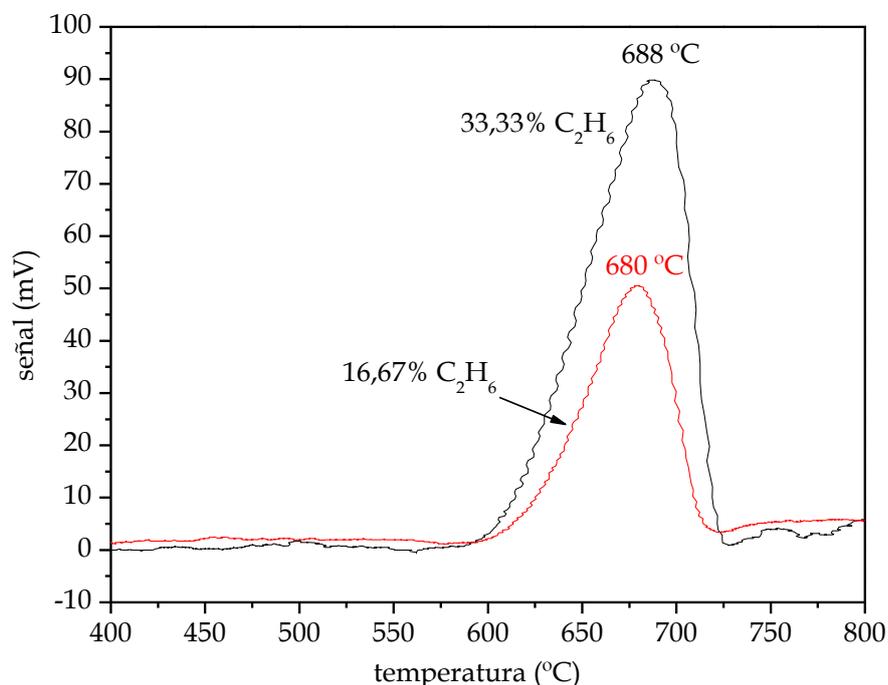


Figura IV-104: TPO de la malla de acero AISI 316L en función del porcentaje de etano en reacción. T^a de oxidación, reducción y reacción: 800 °C; caudal de reacción: 600 N mL/min.

IV.2.3.2 Superficie específica (BET)

La superficie específica de la malla de acero, sometida a oxidación, reducción y reacción a 800 °C, con caudales estándar, es de $2,1440 \pm 0,2753$ m²/g. La muestra sin tratar tiene una superficie específica de $0,8171 \pm 0,0332$ m²/g. El crecimiento de nanotubos de carbono ha provocado un aumento del área superficial, fenómeno ya observado por otros autores (Jarrah et al., 2003).

IV.2.3.3 Ensayos de adherencia

Estos ensayos se realizan para determinar la adherencia del producto carbonoso sobre las principales muestras, que es fundamental para llevar a cabo nuevas pruebas del material una vez que han crecido fibras. El objetivo final de la presente investigación es la creación de reactores catalíticos estructurados, que pueden ser aplicados a procesos de descontaminación tanto en fase gas como en

fase líquida. Por este motivo el producto carbonoso obtenido debe estar anclado en el soporte metálico a partir del cual ha crecido con la suficiente fuerza como para resistir su inmersión en fase líquida con posibilidad de agitación mecánica, por ejemplo (Dittmeyer et al., 2001; D'Arino et al., 2004).

Existen referencias en la bibliografía en las que se describen metodologías para comprobar la adherencia de diversos recubrimientos sobre diferentes soportes. Citando un ejemplo, Boix y cols. (2003) comprueban la adherencia de recubrimientos de PtCoFerrierita sobre monolitos cerámicos de cordierita utilizando para ello un método descrito en la literatura en una patente de Yasaki y colaboradores (1993). Este método también es empleado por Valentini y colaboradores (2001) para medir la adherencia de recubrimientos de alúmina sobre monolitos cerámicos y metálicos. El procedimiento consiste en medir la pérdida de peso que experimenta la muestra al ser expuesta a un baño de ultrasonidos durante una hora, en acetona. Posteriormente se seca durante 2 horas a 120 °C. Se pesa bajo atmósfera controlada (22 °C y 80% de humedad) antes y después del tratamiento con ultrasonidos. La pérdida de peso es una referencia del grado de adherencia alcanzado.

Este método se ha readaptado para las muestras aquí empleadas, utilizando agua destilada o etanol en lugar de acetona. Las muestras recubiertas por material nanocarbonoso son entonces expuestas al baño de ultrasonidos a 50 °C durante una hora, y posteriormente se secan en estufa a 120 °C, pesándolas tras una hora y media y transcurridas 24 horas, para comprobar si existe alguna variación de peso.

Se realizan ensayos de adherencia con las muestras indicadas en la Tabla IV-33. La 1 y 2 corresponden a ensayos isoterms y la 3 y 4 a una temperatura de reducción de 700 °C. En todos los casos el caudal de reacción es de 600 N mL/min (alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂). Son similares entre sí (Figuras IV-28 y IV-64) tanto en términos de productividad como en tipología y distribución de producto. Los resultados tras la prueba se recogen en la misma tabla.

La muestra 1 presenta un buen resultado de adherencia en agua, que disminuye en etanol (muestra 2). No obstante, cambiar la temperatura de alguna de las etapas experimentales implica una significativa pérdida de adherencia (23% frente a un 76-78%). Muy probablemente la ausencia de estrés térmico garantiza una mayor adherencia del material crecido sobre el soporte.

Tabla IV-33: Características de las muestras sometidas a ensayo de adherencia y resultados de las pruebas. Material: malla de acero AISI 316L.

Muestra	Peso inicial monolito (mg)	Producto depositado (mg)	Temperatura (°C) (ox./red./reacc.)	Disolvente	Peso final tras ensayo(mg)	Pérdida de producto (mg)
1	265,6	10,5	800/800/800	Agua	263,2	2,4 (23%)
2	261,4	10,3	800/800/800	Etanol	258,1	3,3 (32%)
3	244,7	11,5	800/700/800	Agua	235,9	8,8 (76%)
4	262,5	9,2	800/700/800	Agua	255,3	7,2 (78%)

En cualquier caso, las condiciones de estos ensayos de adherencia son más drásticas de lo que cabría esperar en posteriores pruebas del material, por lo que será en experimentos posteriores, bajo condiciones reales, donde realmente se comprobará el comportamiento de las muestras procesadas, y probablemente dicho comportamiento se encuentre dentro del rango de pérdida obtenido.

IV.3 RESUMEN Y CONCLUSIONES

IV.3.1 Resumen

A lo largo de este capítulo se han expuesto los resultados experimentales obtenidos en la formación de material nanocarbonoso mediante descomposición catalítica de un hidrocarburo sobre malla de acero AISI 316L.

Tanto la malla como el material formado han sido caracterizados mediante una serie de técnicas:

- Espectrofotometría de Absorción Atómica (AA).
- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).
- Difracción de Rayos X (XRD).
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Espectroscopía RAMAN.
- Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM).
- Oxidación a Temperatura Programada (TPO).
- Determinación de la superficie específica por adsorción de N₂ (BET).
- Ensayos de adherencia.

Los experimentos se han realizado en un sistema termogravimétrico, descrito en el capítulo II, lo que posibilita la obtención de las curvas de crecimiento de carbón y la velocidad de reacción. Se ha analizado la influencia de las condiciones experimentales en el crecimiento de material nanocarbonoso: elección de número de ciclos experimentales e hidrocarburo, grado de empaquetamiento del monolito, caudal de operación, pretratamiento del material (tratamiento ácido, etapas previas de oxidación y reducción y modificación de sus temperaturas) y condiciones de operación del proceso (temperatura de reacción y composición de la alimentación).

Se ha aplicado un modelo de transporte difusivo de carbón (capítulo III) a los datos experimentales, lo que ha posibilitado la obtención de una serie de parámetros cinéticos correlacionados con las condiciones de operación de los distintos ensayos.

IV.3.2 Conclusiones

IV.3.2.1 Hidrocarburo y número de ciclos

La malla de acero presenta escasa reactividad utilizando metano en la alimentación, por lo que se selecciona etano como fuente de carbono. Un mayor

número de ciclos de operación produce material amorfo no distribuido de manera uniforme, por tanto un único ciclo de operación es suficiente.

IV.3.2.2 Grado de empaquetamiento y caudal de reacción

Se comprueba que la reactividad mejora notablemente en monolitos de una vuelta de malla, y se fija un caudal de reacción de 600 N mL/min para garantizar la ausencia de problemas de difusión externa.

IV.3.2.3 Pretratamiento del material

Un tratamiento previo con HCl incrementa la rugosidad superficial de la malla, lo que mejora notablemente la homogeneidad y distribución de material nanocarbonoso formado posteriormente, así como el grado de pureza del mismo. Así mismo, las etapas previas de oxidación y reducción acondicionan la superficie para la posterior reacción, posibilitando la formación de bosques de nanotubos alineados verticalmente. La oxidación crea grietas y recovecos y posibilita la eliminación de la capa de óxido protectora del acero, y la posterior reducción produce la reducción de los óxidos metálicos previamente formados.

Con respecto a las temperaturas de operación de las etapas previas, se observa que un aumento de la temperatura de oxidación (hasta 900 °C) provoca una fuerte cristalización de la superficie de la malla, lo que la inactiva, por lo que se selecciona como temperatura de oxidación 800 °C. La temperatura de reducción presenta una menor influencia en el rango analizado, pero se fija en 800 °C para evitar estrés térmico y por la mayor pureza del material formado.

IV.3.2.4 Condiciones de operación del proceso

Conforme aumenta la temperatura de reacción (desde 700 hasta 900 °C) se produce un acortamiento en el período de inducción, así como un aumento en la cantidad de carbón formado. No obstante, a 850 °C se produce desprendimiento

del material formado y a 900 °C la cristalización de la superficie provoca la aparición de nanotubos de carbono de mayor grosor, no alineados. Por ello se selecciona la temperatura de 800 °C como óptima, lo que garantiza menor estrés térmico y la producción de bosques de nanotubos de carbono, mayoritariamente de pared múltiple.

Un pequeño aumento en la presión parcial de hidrógeno tiene un efecto beneficioso sobre la calidad y cantidad de material nanocarbonoso, debido al efecto regenerador del mismo, eliminando carbón desactivante depositado sobre la superficie. No obstante, a porcentajes crecientes se produce la competencia entre el hidrógeno y el etano por los sitios activos metálicos, lo que implica una disminución de la producción de carbón. Se fija en un 1,67% de hidrógeno el valor óptimo.

Finalmente, un incremento en la presión parcial del etano produce un acortamiento del período de inducción y un incremento en la producción de carbón. De manera paralela se produce una creciente desactivación de la superficie, ya que aumenta la velocidad de formación de las especies de carbono encapsulante. Se selecciona como porcentaje óptimo de operación un 16,67% de etano.

El modelo descrito en el capítulo III se aplica de manera satisfactoria a los resultados cinéticos obtenidos, permitiendo la determinación de una serie de parámetros: j_{CO} (g carbón/g catalizador min), Ψ_s (tiempo⁻¹), K_s (g catalizador/g carbón), Ψ_d (tiempo⁻¹), Ψ_r (tiempo⁻¹), a_s (adimensional) y t_s (tiempo). La evolución de los parámetros de este modelo es coherente con las tendencias observadas de manera experimental.

CAPÍTULO V

Otros materiales y estructuras

Capítulo V. Otros materiales y estructuras

V.1 Espuma de acero AISI 316L

V.1.1 Caracterización físico-química del material

V.1.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA)

V.1.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)

V.1.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

V.1.2 Estudio previo del material

V.1.3 Estudio cinético del material

V.1.3.1 Influencia de las etapas de activación

V.1.3.1.1 Temperatura de oxidación

V.1.3.1.2 Temperatura de reducción

V.1.3.2 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD

V.1.3.2.1 Temperatura de reacción

V.1.3.2.2 Composición de la alimentación

V.1.3.2.2.1 Presión parcial de hidrógeno

V.1.3.2.2.2 Presión parcial de etano

V.1.3.3 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales

V.1.3.3.1 Influencia de la temperatura de oxidación

V.1.3.3.2 Influencia de la temperatura de reducción

V.1.3.3.3 Influencia de la temperatura de reacción

V.1.3.3.4 Influencia del porcentaje de hidrógeno en la alimentación

V.1.3.3.5 Influencia del porcentaje de etano en la alimentación

V.1.4 Caracterización de las muestras después de reacción

V.1.4.1 Superficie específica (BET)

V.1.4.2 Ensayos de adherencia

V.2 Mallas de filtración de acero

V.2.1 Caracterización físico-química del material

V.2.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA)

V.2.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)

V.2.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

V.2.2 Estudio previo del material

V.2.3 Estudio cinético del material

V.2.3.1 Influencia del tipo de malla

V.2.3.2 Influencia de las etapas de activación

V.2.3.2.1 Pretratamiento ácido

V.2.3.2.2 Eliminación de la oxidación y/o reducción

V.2.3.2.3 Etapa de oxidación

V.2.3.2.4 Etapa de reducción

V.2.3.3 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD

V.2.3.3.1 Temperatura de reacción

V.2.3.3.2 Composición de la alimentación

V.2.3.3.2.1 Presión parcial de hidrógeno

V.2.3.3.2.2 Presión parcial de etano

V.2.3.4 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales

V.2.3.4.1 Influencia de la temperatura de oxidación

V.2.3.4.2 Influencia de la temperatura de reacción

V.2.4 Caracterización de las muestras después de reacción

V.2.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

V.2.4.2 Espectroscopía Raman

V.2.4.3 Superficie específica BET

V.2.4.4 Ensayos de adherencia

V.3 Espuma de Inconel

V.3.1 Caracterización físico-química del material

V.3.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA)

V.3.2 Estudio previo del material

V.3.3 Estudio cinético del material

V.3.3.1 Influencia de las etapas de activación

V.3.3.1.1 Temperatura de oxidación

V.3.3.1.2 Temperatura de reducción

V.3.3.2 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD

V.3.3.2.1 Temperatura de reacción

V.3.3.2.2 Composición de la alimentación

V.3.3.2.2.1 Presión parcial de hidrógeno

V.3.3.2.2.2 Presión parcial de etano

V.3.3.3 Estudio a bajas temperaturas

V.3.3.3.1 Influencia de la presión parcial de hidrógeno

V.3.3.3.2 Influencia de la presión parcial de etano

V.3.3.4 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales

V.3.3.4.1 Influencia de la temperatura de oxidación

V.3.3.4.2 Influencia de la temperatura de reducción

V.3.3.4.3 Influencia de la temperatura de reacción

V.3.3.4.4 Ensayos isotermos

V.3.4 Caracterización de las muestras después de reacción

V.3.4.1 Superficie específica (BET)

V.3.4.2 Ensayos de adherencia

V.4 Fecralloy

V.4.1 Estudio previo del material

V.4.2 Estudio cinético del material

V.4.2.1 Influencia de las etapas de activación

V.4.2.1.1 Temperatura de oxidación

V.4.2.1.2 Temperatura de reducción

V.4.2.2 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD

V.4.2.2.1 Temperatura de reacción

V.4.2.3 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales

V.4.2.3.1 Influencia de la temperatura de oxidación

V.4.2.3.2 Influencia de la temperatura de reducción

V.4.2.3.3 Influencia de la temperatura de reacción

V.4.3 Caracterización de las muestras después de reacción

V.4.3.1 Ensayos de adherencia

V.5 Monolitos de malla y chapa

V.5.1 Caracterización físico-química de los materiales

V.5.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA)

V.5.1.2 Superficie expuesta

V.5.2 Resultados experimentales

V.5.2.1 Monolitos de cilindros apilados (SMC)

V.5.2.2 Monolitos de malla corrugada (CMM)

V.5.2.3 Monolitos de placa corrugada (CFM)

V.6 Resumen y conclusiones

V.6.1 Resumen

V.6.2 Conclusiones

V.6.2.1 Espuma de acero

V.6.2.1.1 Influencia de las etapas de activación

V.6.2.1.2 Influencia de las condiciones de operación

V.6.2.2 Mallas de filtración

V.6.2.2.1 Influencia de las etapas de activación

V.6.2.2.2 Influencia de las condiciones de operación

V.6.2.3 Espuma de Inconel

V.6.2.3.1 Influencia de las etapas de activación

V.6.2.3.2 Influencia de las condiciones de operación

V.6.2.4 Fecralloy

V.6.2.5 Monolitos de malla y chapa

En el capítulo IV se mostraron los resultados experimentales de crecimiento de material nanocarbonoso sobre malla de acero AISI 316L. La selección de las condiciones experimentales adecuadas permitió la formación de una capa homogénea de haces de nanotubos y nanofibras alineados verticalmente.

No obstante, existen otro tipo de estructuras metálicas susceptibles de ser utilizadas como soporte para la reacción CCVD. En este capítulo se exponen los principales resultados obtenidos con algunos de estos materiales, así como con monolitos elaborados con malla y chapa de acero.

Estos materiales se sometieron a un barrido inicial de condiciones experimentales con objeto de determinar un punto de partida de las mismas.

V.1 ESPUMA DE ACERO AISI 316L

Uno de los materiales disponibles para el estudio es espuma de acero. La espuma utilizada en este caso es de la casa Goodfellow®, de una densidad bruta de $0,55 \text{ g/cm}^3$, y con 24 poros por cm, aproximadamente (Figura V-1).

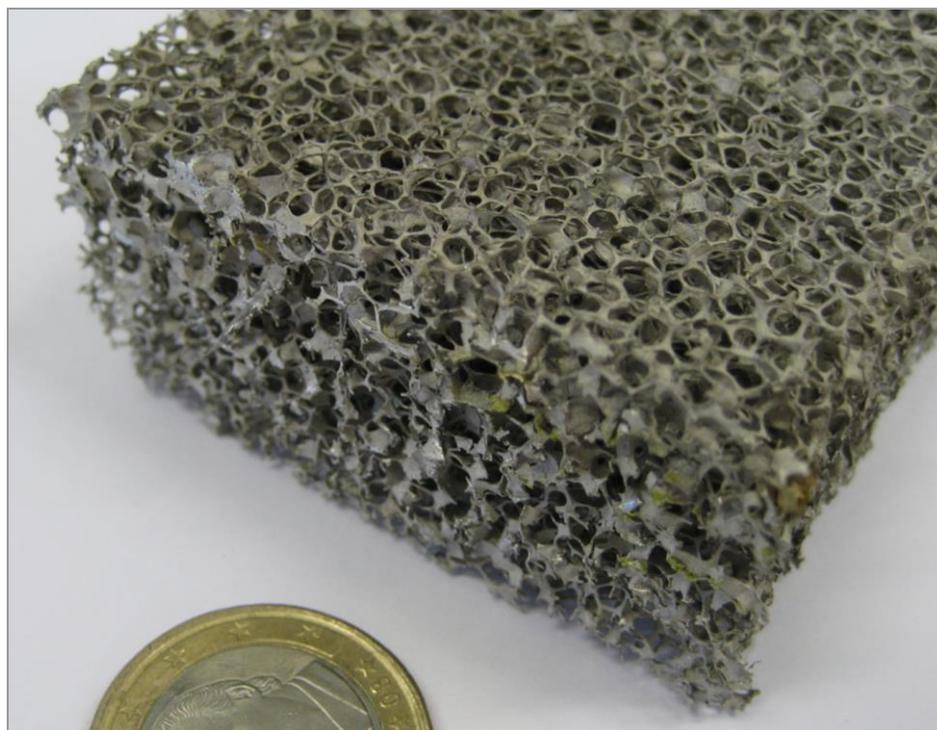


Figura V-1: Aspecto macroscópico de la espuma de acero.

Nuevamente se trata de una aleación 316, que tal y como se indicaba en el capítulo IV, es un acero inoxidable austenítico de uso general con una estructura cúbica de caras centradas. Es esencialmente no magnético en estado recocido y sólo puede endurecerse en frío. Se añade molibdeno para aumentar la resistencia a la corrosión especialmente en entornos que contienen cloruros. El bajo contenido en carbono de la aleación 316L otorga una mejor resistencia a la corrosión en estructuras soldadas.

V.1.1 Caracterización físico-química del material

La espuma de acero se analiza mediante espectrofotometría de absorción atómica (AA), difracción de Rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

V.1.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA)

Para la aplicación de esta técnica se disuelven pequeñas porciones de espuma en agua regia.

La composición resultante de estos análisis se muestra en la Tabla V-1, comparándose con los datos de malla de acero AISI 316L.

Tabla V-1: Composición real de la espuma de acero AISI 316L vs. malla de acero tratada con HCl.

	Espuma de acero	Malla tratada
% Fe	70,39	59,52
% Cr	13,64	17,00
% Ni	10,86	13,17
% Mn	1,43	1,80

Los valores de cromo, níquel y manganeso, algo inferiores a los de la malla, se encuentran dentro del rango típico para acero AISI 316L, así como el contenido en hierro (60-70%).

V.1.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura V-2 se muestra el difractograma general para la espuma de acero, tras una serie de etapas fundamentales: sin tratar, tras oxidación, después de reducción y tras reacción. La muestra se tritura en un molino de bolas para reducir el tamaño de grano y poder ser analizada. Los difractogramas presentan señal de ruido debido a la estructura de la muestra. No obstante, es posible extraer información útil de ellos.

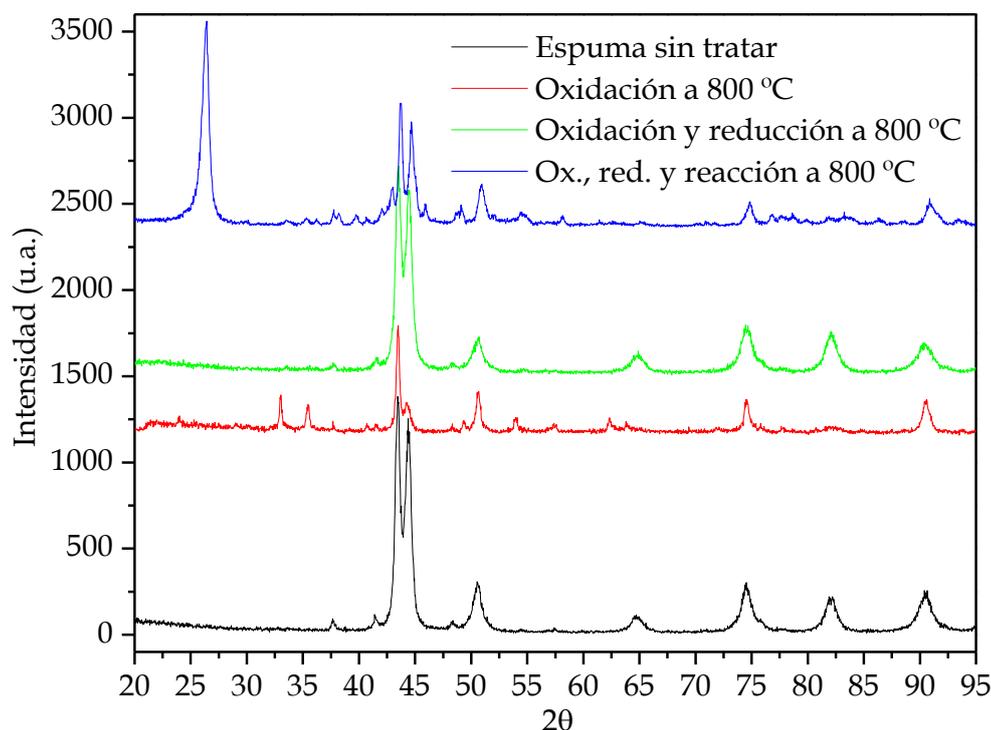


Figura V-2: Difractograma de Rayos X para la espuma de acero, tras una serie de etapas fundamentales.

En todos los difractogramas se observan unos picos en torno a 43,6, 50,8, 74,7 y 90,8°. Estos picos están asociados a la austenita, que es el material base de la espuma de acero, tal y como se observó en los difractogramas correspondientes a la malla de acero.

En la Figura V-3 se muestran en detalle los picos a 43,6 y 50,8°. Se produce corrimiento de los picos después de reacción con respecto a los demás por un posible cambio en la estructura. Además, se observa un pico a 44,4°, que ya se detectó en la malla de acero no tratada con ácido. En su caso se asoció a la

martensita; en estos difractogramas, y debido al tamaño de los picos, probablemente se deban a la existencia de otra fase que luego se identificará.

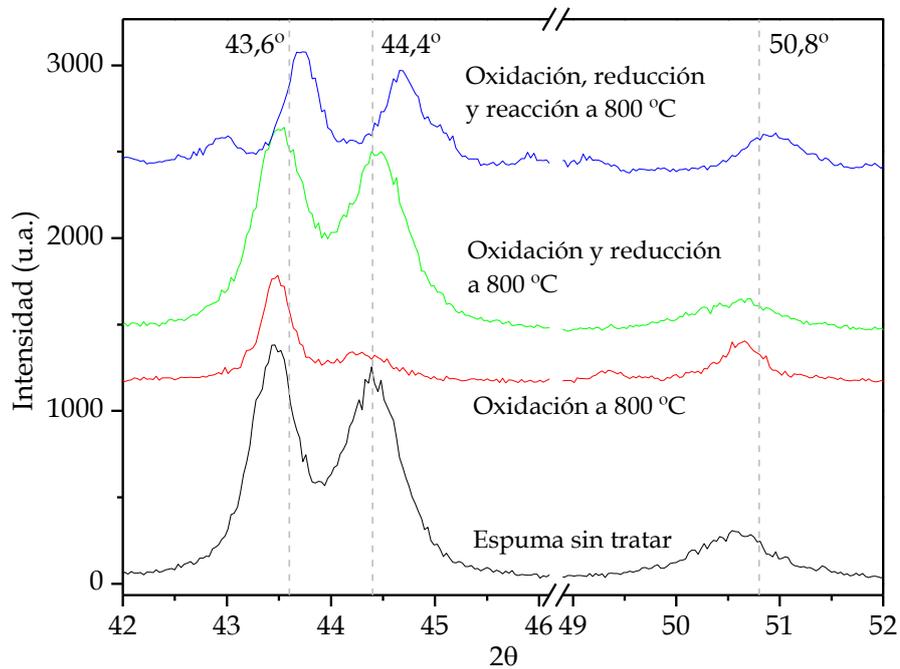


Figura V-3: Detalle (42 a 52°) del difractograma de Rayos X para la espuma de acero, tras una serie de etapas fundamentales.

En la Figura V-4 se muestran únicamente los picos a 74,7 y a 90,8°.

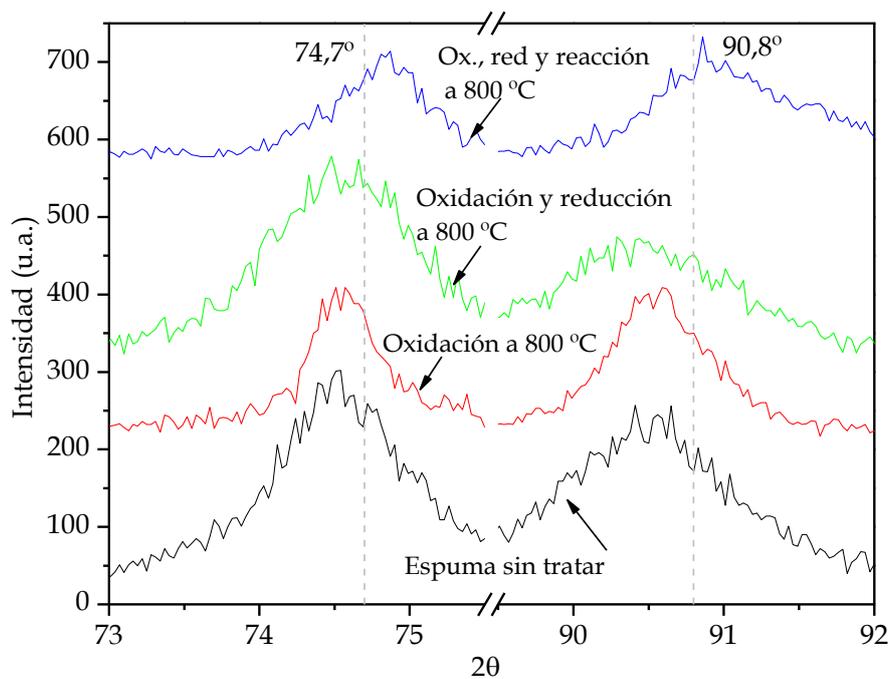


Figura V-4: Detalle (74,7 y 90,8°) del difractograma de Rayos X para la espuma de acero, tras una serie de etapas fundamentales.

En la Figura V-5 se recoge el difractograma de la muestra oxidada a 800 °C, señalando algunos de los picos correspondientes al carburo de cromo (Cr_{23}C_6 , JCPDS: 89-2724). Para este patrón los mayores valores se concentran en torno a los 44°, por lo que podría ser una fase presente en la muestra oxidada.

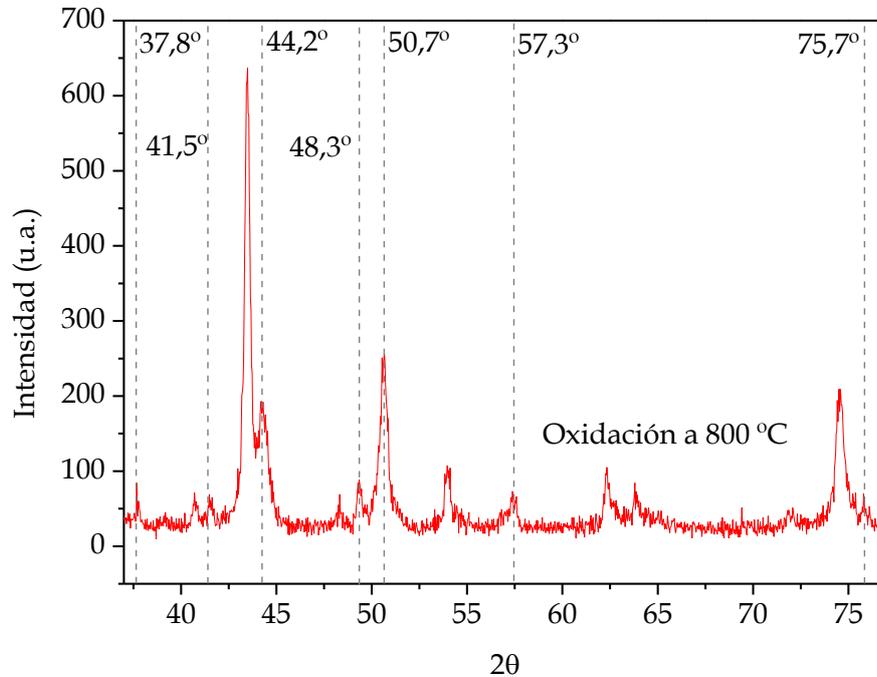


Figura V-5: Detalle (37 a 80°) del difractograma de Rayos X para la espuma de acero, tras oxidación a 800 °C.

Además de esta fase cristalina, en la Figura V-6 pueden apreciarse dos picos en torno a 33,1 y 35,6°, que al igual que para la malla pueden ser identificados como hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Fe^{+3}), patrón JCPDS 89-0598.

La señal de la austenita enmascara la baja señal en este rango para la muestra reducida, por lo que no es posible ver la reducción del tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ que sí se observó en los difractogramas de la malla. También se observa un pico de gran intensidad en torno a 26,4° para la muestra sometida a reacción, lo que corresponde a grafito.

Finalmente, en la Figura V-7 se señalan los principales picos que por su relación de intensidades podrían identificarse con carburo de hierro (CFe_3 ; JCPDS: 89-2005); las mayores señales se concentran en torno a 43°, aunque la presencia de la austenita también contribuye a dicha señal. El pico a 44,6° podría identificarse

como ferrita, es decir, hierro tipo alfa. Por tanto, la muestra tras reacción podría contener ferrita, austenita, carburo de hierro y grafito.

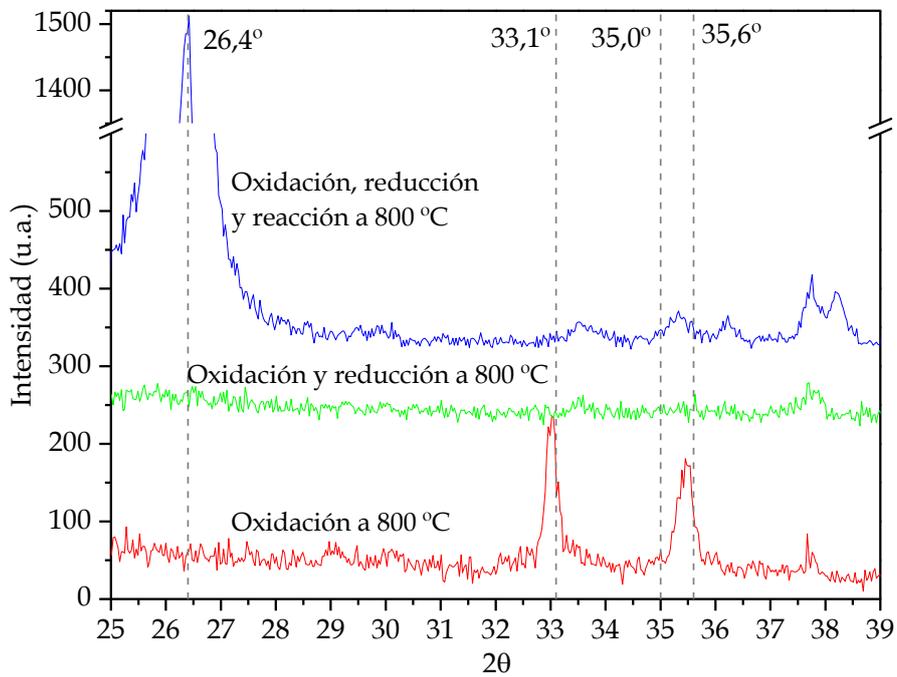


Figura V-6: Detalle (25 a 39°) del difractograma de Rayos X para la espuma de acero, tras una serie de etapas fundamentales.

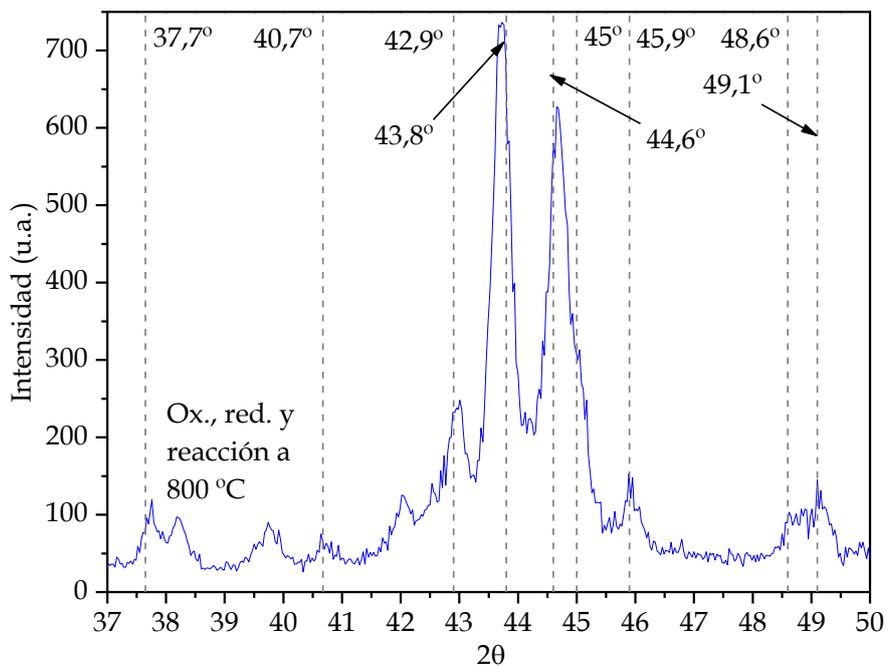


Figura V-7: Detalle (37 a 50°) del difractograma de Rayos X para la espuma de acero tras reacción.

V.1.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura V-8 se muestran una serie de imágenes de la superficie de la espuma de acero, sin recibir ningún tipo de tratamiento. Se distingue la presencia de canales y los límites de grano de la superficie. Esta técnica volverá a aplicarse sobre el material a lo largo del estudio experimental.

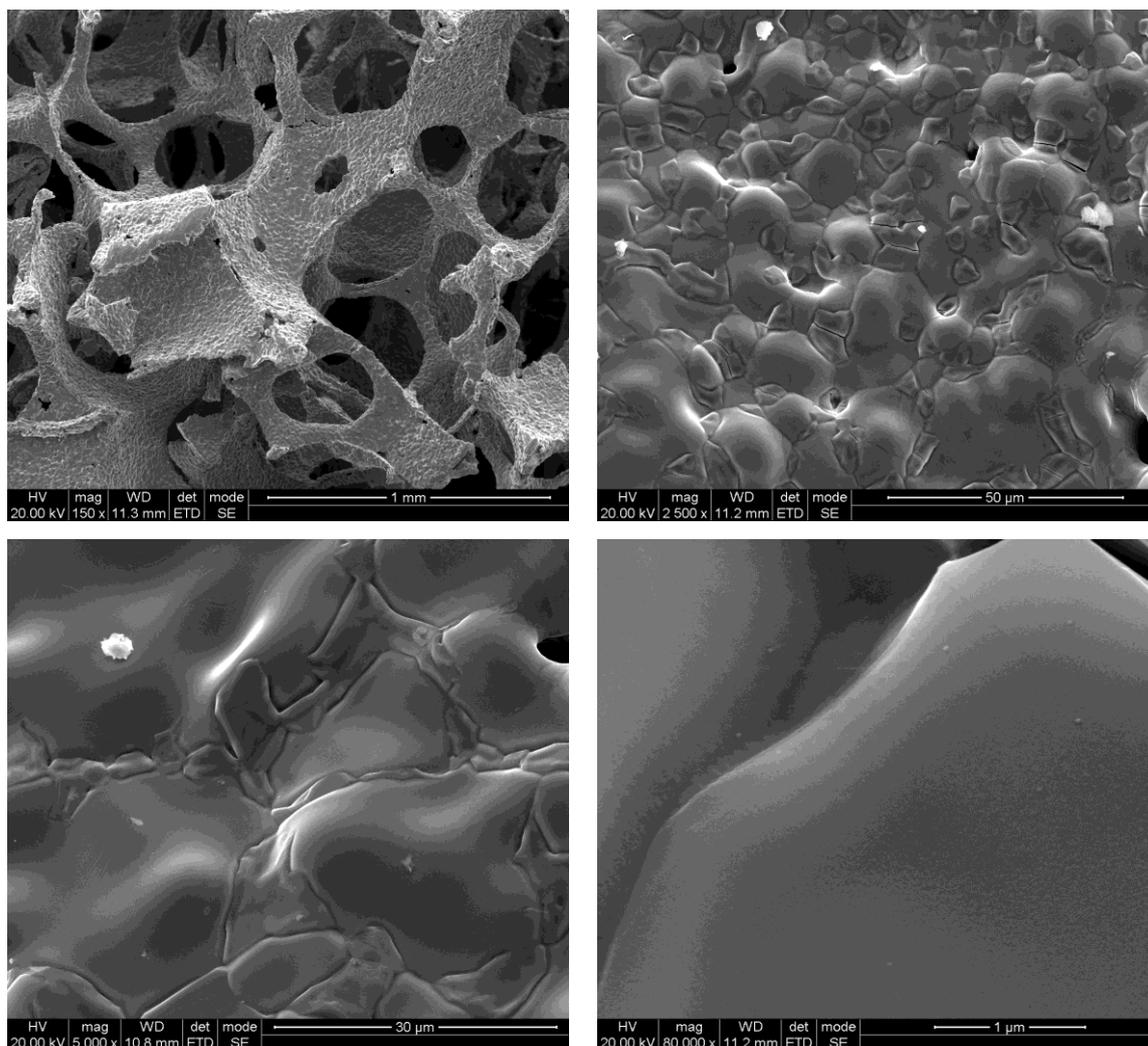


Figura V-8: Micrografías SEM de la superficie de la espuma de acero sin tratar.

V.1.2 Estudio previo del material

Las temperaturas iniciales para este material son las que se consideraron óptimas en el estudio de malla de acero: oxidación, reducción y reacción a 800 °C. Se utiliza un caudal de reacción de 600 N mL/min, con un 1,67% de H₂, 33,33%

C_2H_6 y 65,00% N_2 . El porcentaje inicial de etano es superior al utilizado en el estudio de la malla, con objeto de aumentar la productividad de la espuma.

Para los experimentos se toman pequeñas fracciones de material, no tratado con ácido. Los análisis con fragmentos de espuma de un peso similar (420 ± 20 mg) muestran una adecuada repetitividad, tal y como se observa en la Figura V-9.

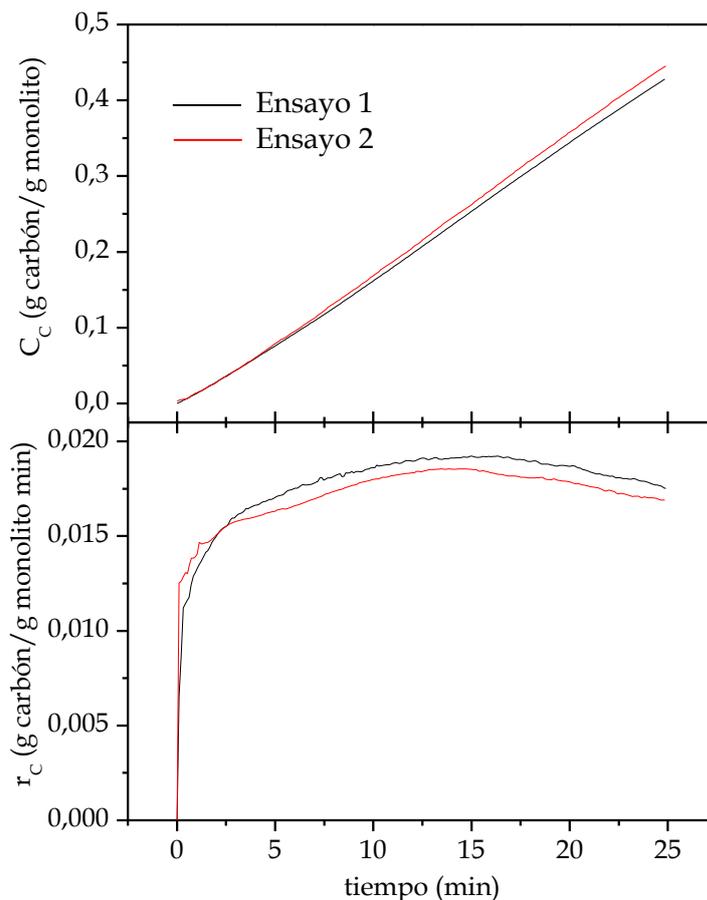


Figura V-9: Estudio de repetitividad de la espuma de acero AISI 316L. T^a oxidación, reducción y reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H_2 , 33,33% C_2H_6 , 65,00% N_2 .

Además de la buena repetitividad de los ensayos, se observa que el material es altamente reactivo a pesar de no haber sido tratado con ácido, alcanzándose un 40% de concentración de carbón transcurridos 30 minutos de experimento. La productividad de la malla de acero tras 30 minutos de ensayo fue 10 veces inferior. Por ello se descarta tratar la espuma con HCl, lo que además permite mantener la integridad de la estructura.

V.1.3 Estudio cinético del material

V.1.3.1 Influencia de las etapas de activación

Se analiza la influencia de las temperaturas de oxidación y reducción sobre la reacción final.

En la Tabla V-2 se muestra el rango de las condiciones experimentales para los ensayos con la espuma de acero.

Tabla V-2: Rango de las condiciones experimentales durante los ensayos con espuma de acero.

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Caudal (N mL/min)
Oxidación	Desde 700 hasta 900	60	100 aire/100 N ₂
Reducción	Desde 700 hasta 900	60	100 H ₂ /100 N ₂
Reacción	Desde 700 hasta 900	30	H ₂ : desde 0 hasta 50; C ₂ H ₆ : desde 0 hasta 250; N ₂ : hasta 600 (caudal total).

V.1.3.1.1 Temperatura de oxidación

Para evaluar la influencia de la temperatura de oxidación se fijan las siguientes condiciones experimentales: reducción a 800 °C; reacción a 800 °C, caudal total: 600 N mL/min, composición de la alimentación (%H₂/ %C₂H₆/ %N₂): 1,67/33,33/65,00.

En la Figura V-10 se muestran las curvas de crecimiento para las temperaturas de oxidación consideradas. Se observa que un incremento en la temperatura de oxidación conlleva un aumento progresivo en la cantidad de producto obtenido, así como un aumento en la velocidad de reacción.

De 700 a 800 °C el aumento en la producción es menor (40% hasta 53%) que de 800 a 900 °C (53% hasta 72%). No se detecta una fuerte desactivación en el tiempo de ensayo, excepto para oxidación a 700 °C, donde la actividad comienza a decaer transcurridos 10 minutos de reacción.

La cantidad superior de carbón se logra oxidando la muestra a 900 °C, lo que de manera simultánea fragiliza la estructura en mayor medida y hace que se desmorone.

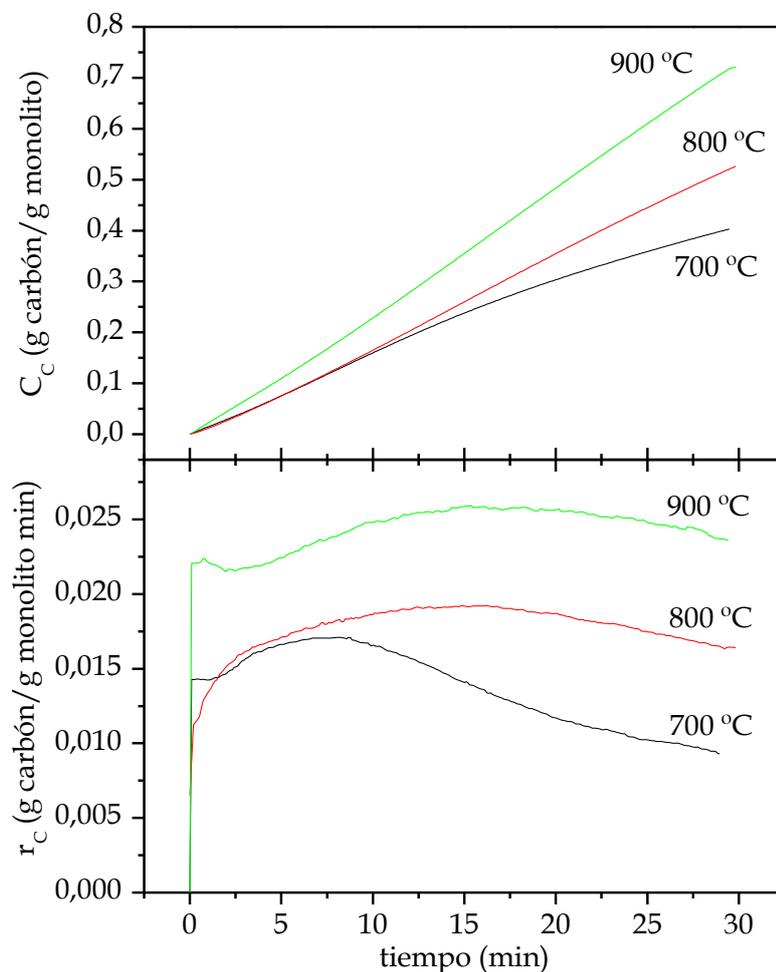


Figura V-10: Influencia de la temperatura de oxidación sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c). T^a reducción y reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂. Material: espuma de acero AISI 316L.

En la Figura V-11 se muestran imágenes SEM del material después de reacción, tras haber sido oxidado a 900 °C.

Se observa que la superficie de la espuma queda cubierta de material nanocarbonoso, tanto nanotubos como nanofibras de carbono, de grosor variable, desde unos 60 hasta 100 nm (Figura V-11 C). En la Figura V-11 D pueden observarse acúmulos localizados que podrían corresponder a carbón amorfo.

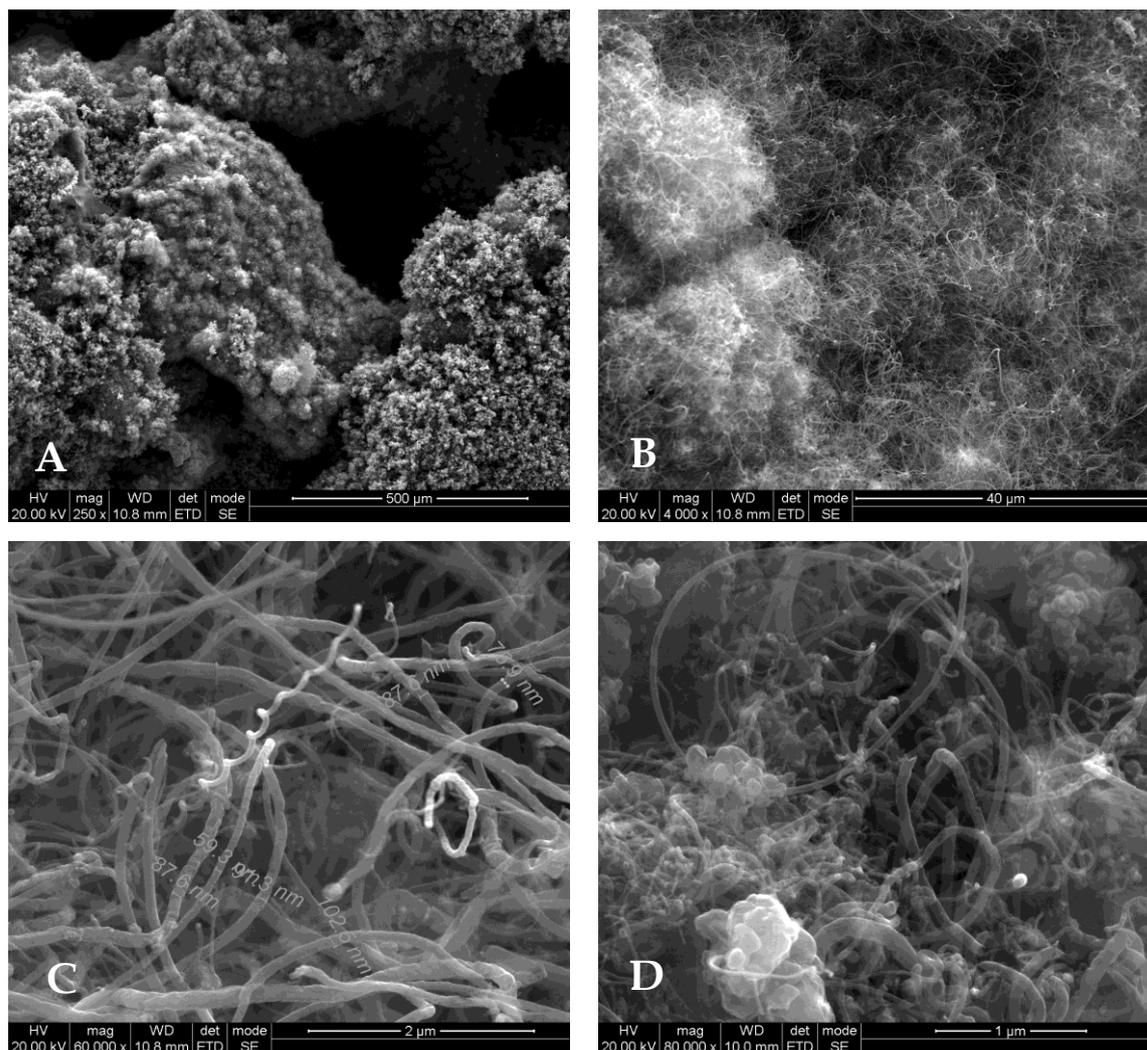


Figura V-11: Imágenes SEM de la espuma tras reacción, a temperatura de oxidación de 900 °C. Alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

En la Figura V-12 se recopilan una serie de micrografías de la espuma después de reacción cuando la oxidación se ha producido a 800 °C. Se observan fibras de grosor variable (Figura V-12 C), desde unos 10 hasta 60 nm, de menor grosor que las de la imagen anterior (Figura V-11 C), además de acúmulos locales de carbón amorfo. Para ambas temperaturas, el material nanocarbonoso que se forma no constituye haces alineados, como sí se produce en el caso de la malla de acero. Una causa podría ser la existencia de canales preferenciales en la espuma debido a su morfología, lo que concentraría la formación de productos en zonas determinadas. Las estructuras formadas están entrelazadas entre sí.

En las micrografías SEM de la Figura V-13 se muestra el aspecto superficial de la espuma después de haber sido sometida, sólo, a oxidación a 800 °C.

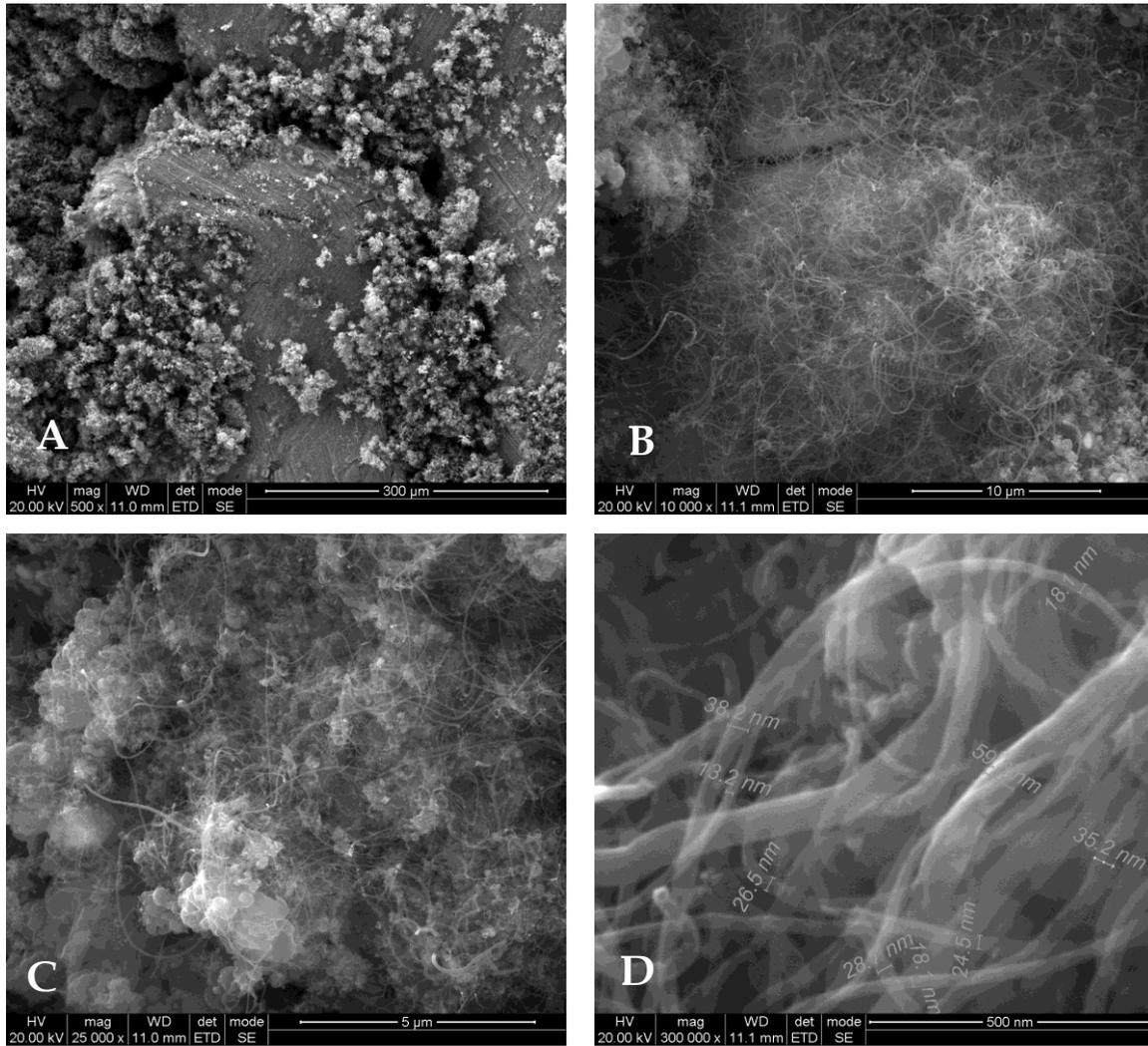


Figura V-12: Imágenes SEM de la espuma tras reacción, a temperatura de oxidación de 800 °C. Alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

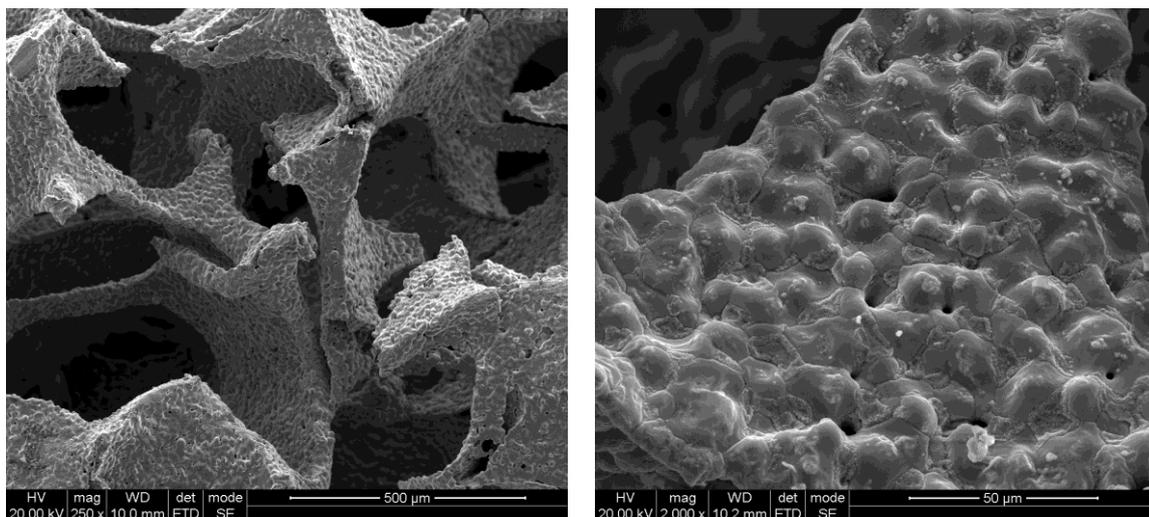


Figura V-13: Imágenes SEM de la espuma de acero tras oxidación a 800 °C.

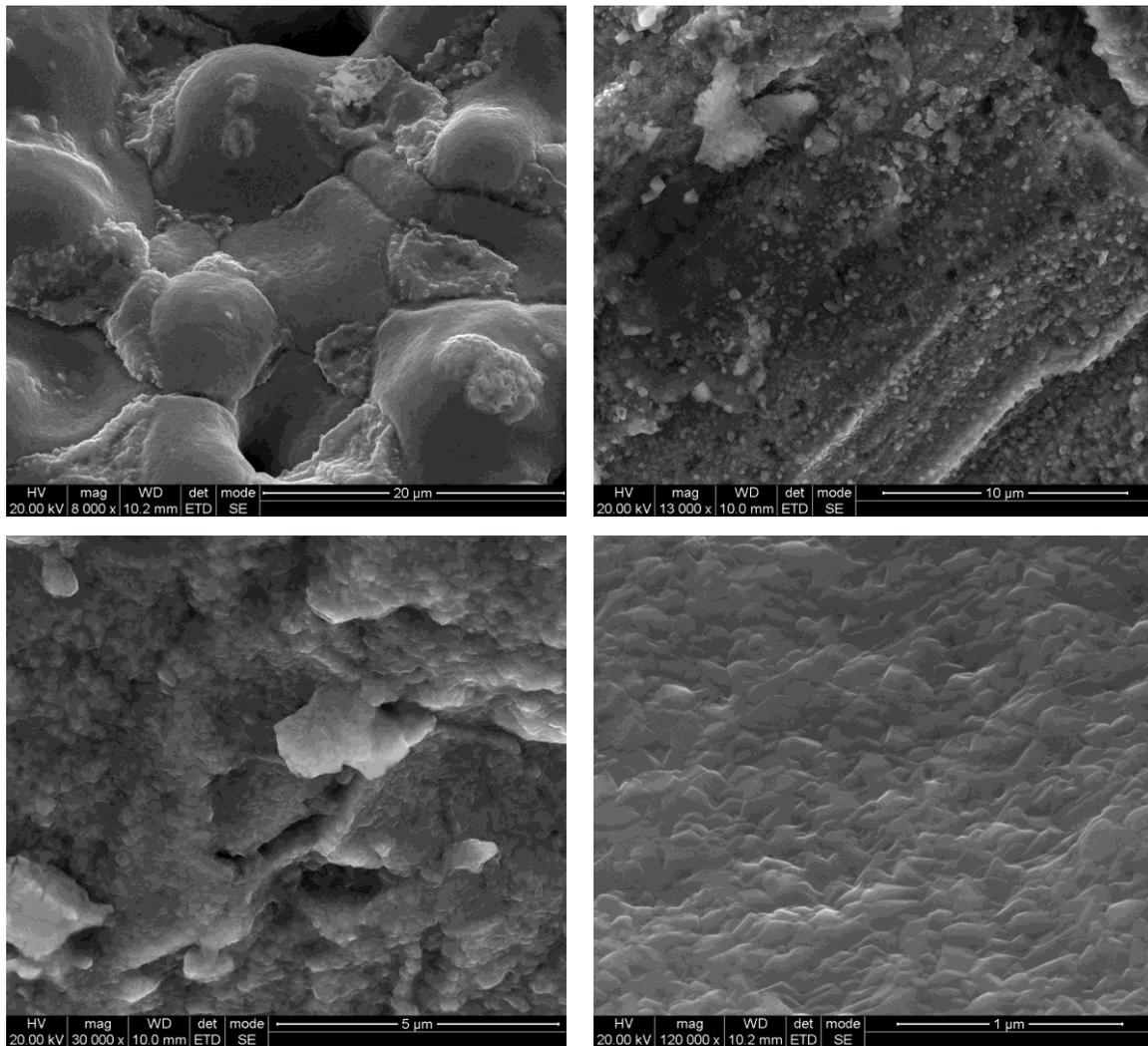


Figura V-13 (cont.): Imágenes SEM de la espuma de acero tras oxidación a 800 °C.

La superficie ha cambiado debido al tratamiento, la rugosidad superficial es mayor, en contraste con el aspecto de la espuma sin tratar ya mostrado en la Figura V-8.

Debido a que la espuma se fragiliza tras ser oxidada a 900 °C, se selecciona la temperatura de 800 °C para la **etapa de oxidación**.

V.1.3.1.2 Temperatura de reducción

Para evaluar su influencia, se fijan las siguientes condiciones experimentales: oxidación a 800 °C; reacción a 800 °C, caudal total: 600 N mL/min, composición de la alimentación (%H₂/ %C₂H₆/ %N₂): 1,67/33,33/65,00.

En la Figura V-14 se muestran las curvas de crecimiento para las cuatro temperaturas de reducción consideradas. Un incremento en la temperatura de reducción desde 700 hasta 800 °C provoca un aumento en la concentración de carbón producido (desde un 39% hasta un 52%). A partir de esa temperatura se produce un descenso en la productividad desde este máximo (hasta un 33% a 900 °C).

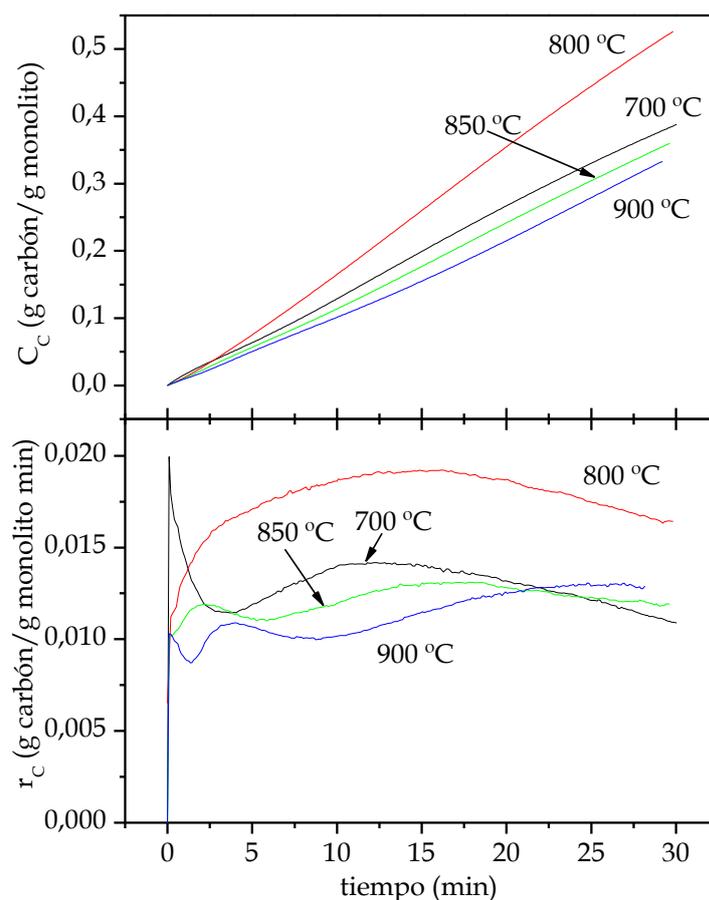


Figura V-14: Influencia de la temperatura de reducción sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c). T^a de oxidación y reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H_2 , 33,33% C_2H_6 , 65,00% N_2 . Material: espuma de acero AISI 316L.

Los cambios superficiales del material después de la etapa de oxidación y reducción se muestran en la Figura V-15. Se ha incrementado la rugosidad y los óxidos metálicos han dado paso a sitios metálicos activos para la reacción de descomposición del etano.

La espuma tras oxidación y reducción se analiza mediante espectroscopía de fluorescencia de Rayos X (EDX) con objeto de determinar la composición

superficial de ciertos puntos. Este contenido metálico constituye el punto de partida para la reacción posterior. Los resultados se muestran en la Tabla V-3.

Se analizan 3 zonas específicas, indicadas en la Figura V-15 A y B. Las composiciones corresponden a unas zonas determinadas, mientras que los valores de la Tabla V-1 se refieren al conjunto de la muestra. El componente mayoritario es el hierro (especialmente en la zona 1, por lo que probablemente el acúmulo blanquecino de la micrografía corresponda a hierro); la zona 2 muestra un mayor contenido en cromo. El níquel se detecta mayoritariamente en la zona 3, y el molibdeno en la zona 2. El manganeso se encuentra presente en las tres zonas en cantidades similares, lo que sugiere una distribución homogénea sobre la superficie. El silicio sólo se detecta en la zona 3.

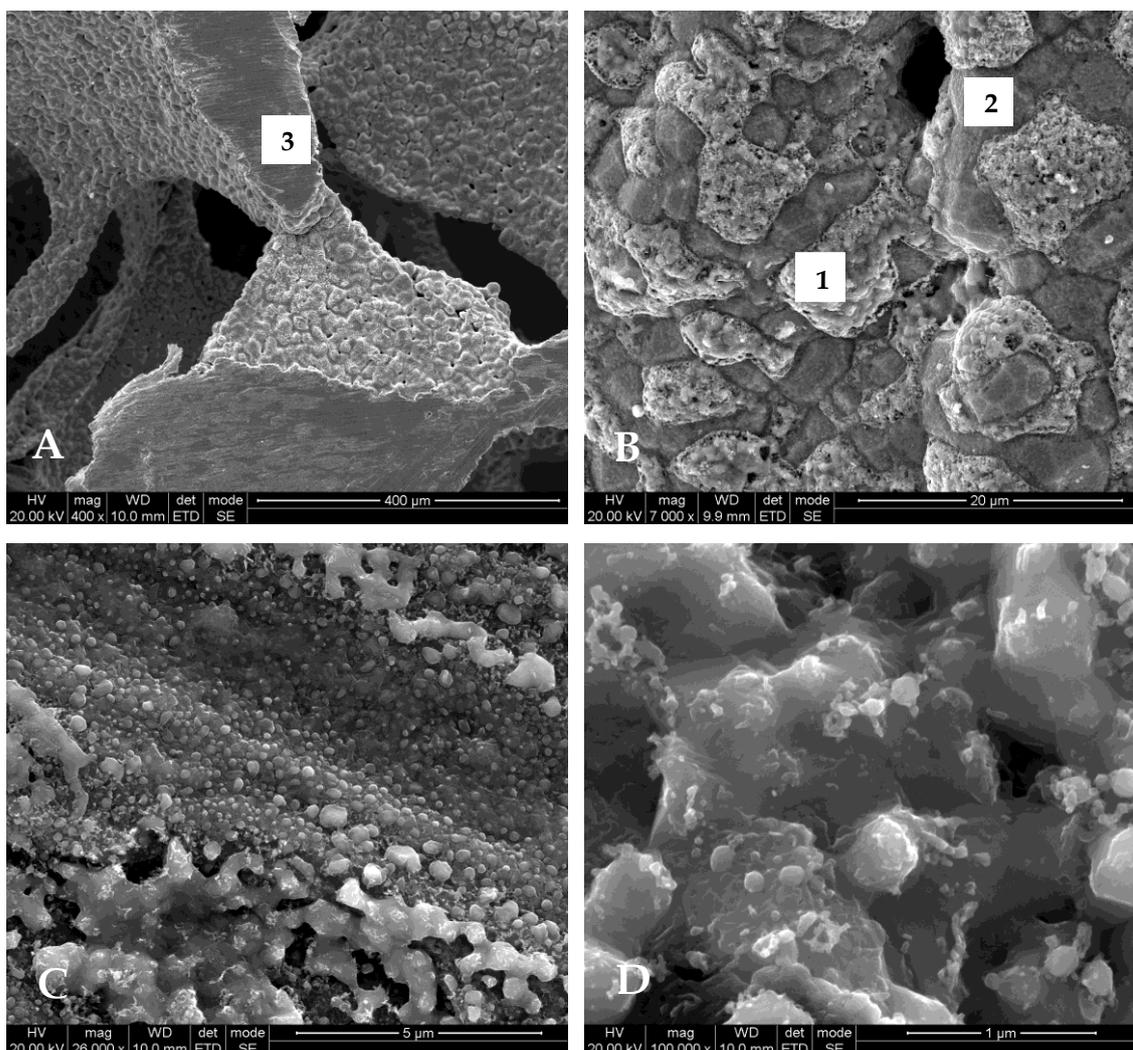


Figura V-15: Imágenes SEM de la espuma de acero tras oxidación y reducción a 800 °C

Tabla V-3: Resultados del análisis EDX de varias zonas de la espuma de acero, después de oxidación y reducción a 800 °C.

Elemento	Zona 1		Zona 2		Zona 3	
	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico
C	1,38	6,09	1,54	5,49	1,02	3,23
O			9,20	24,67	16,08	38,41
Si					2,00	2,72
Cr	6,28	6,40	50,95	42,05	16,15	11,87
Mn	1,88	1,81	1,37	1,07	1,98	1,38
Fe	87,39	82,92	29,84	22,93	53,15	36,37
Ni	3,08	2,78	2,17	1,58	8,63	5,62
Mo			4,94	2,21	0,99	
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

V.1.3.2 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD

Una vez fijadas las temperaturas de oxidación y reducción en 800 °C, se estudia la influencia de la temperatura de reacción, así como el porcentaje de etano e hidrógeno en reacción.

V.1.3.2.1 Temperatura de reacción

Las condiciones experimentales fijadas son: oxidación a 800 °C; reducción a 800 °C; caudal total de reacción: 600 N mL/min, composición de la alimentación (%H₂/ %C₂H₆/ %N₂): 1,67/33,33/65,00.

La Figura V-16 muestra la influencia de la temperatura de reacción sobre el crecimiento de carbón.

Un incremento de la temperatura produce un progresivo aumento de la actividad (3,7% a 700 °C, 15% a 750 °C, 52% a 800 °C). Alcanzado ese máximo, la productividad decrece con la temperatura. Durante los primeros 15 minutos las curvas a 800 y 850 °C muestran un crecimiento similar, pero a partir de ese momento la actividad decrece para 850 °C. La velocidad de reacción en los instantes iniciales es superior para 850 y 900 °C, así como la posterior desactivación. Probablemente la rápida descomposición del hidrocarburo y

formación de producto nanocarbonoso implique una saturación de los sitios activos y por tanto un descenso en la actividad.

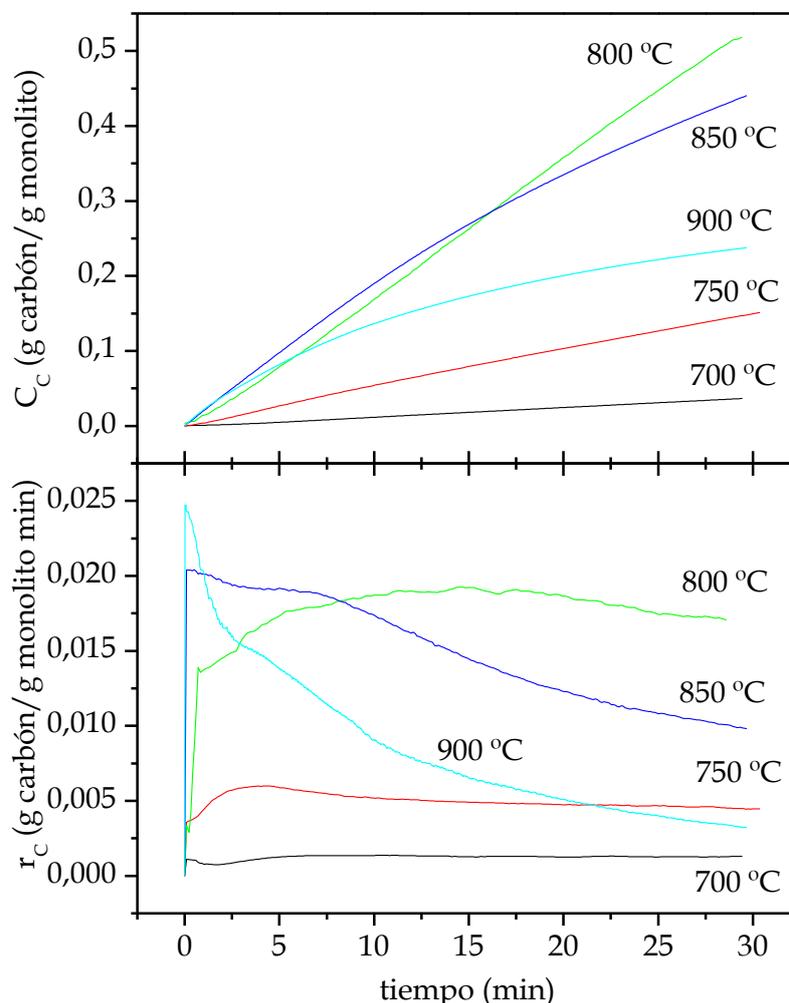


Figura V-16: Influencia de la temperatura de reacción sobre la evolución de la concentración de carbono (C_C) y de la velocidad de formación de carbono (r_C). T^a de oxidación y reducción: 800 °C; alimentación: 1,67% H_2 , 33,33% C_2H_6 , 65,00% N_2 . Material: espuma de acero AISI 316L.

En la Figura V-17 se muestra el aspecto de la espuma después de reacción a 900 °C. Se aprecia la formación de fibras más cortas y gruesas (al igual que ocurría con la malla de acero), del orden de 1 μm frente a los 20-30 nm que se observaban tras reacción a 800 °C.

Por tanto, se selecciona como **temperatura óptima de reacción 800 °C**, lo que garantiza una elevada producción de material nanocarbonoso entrelazado, sin alineamiento aparente.

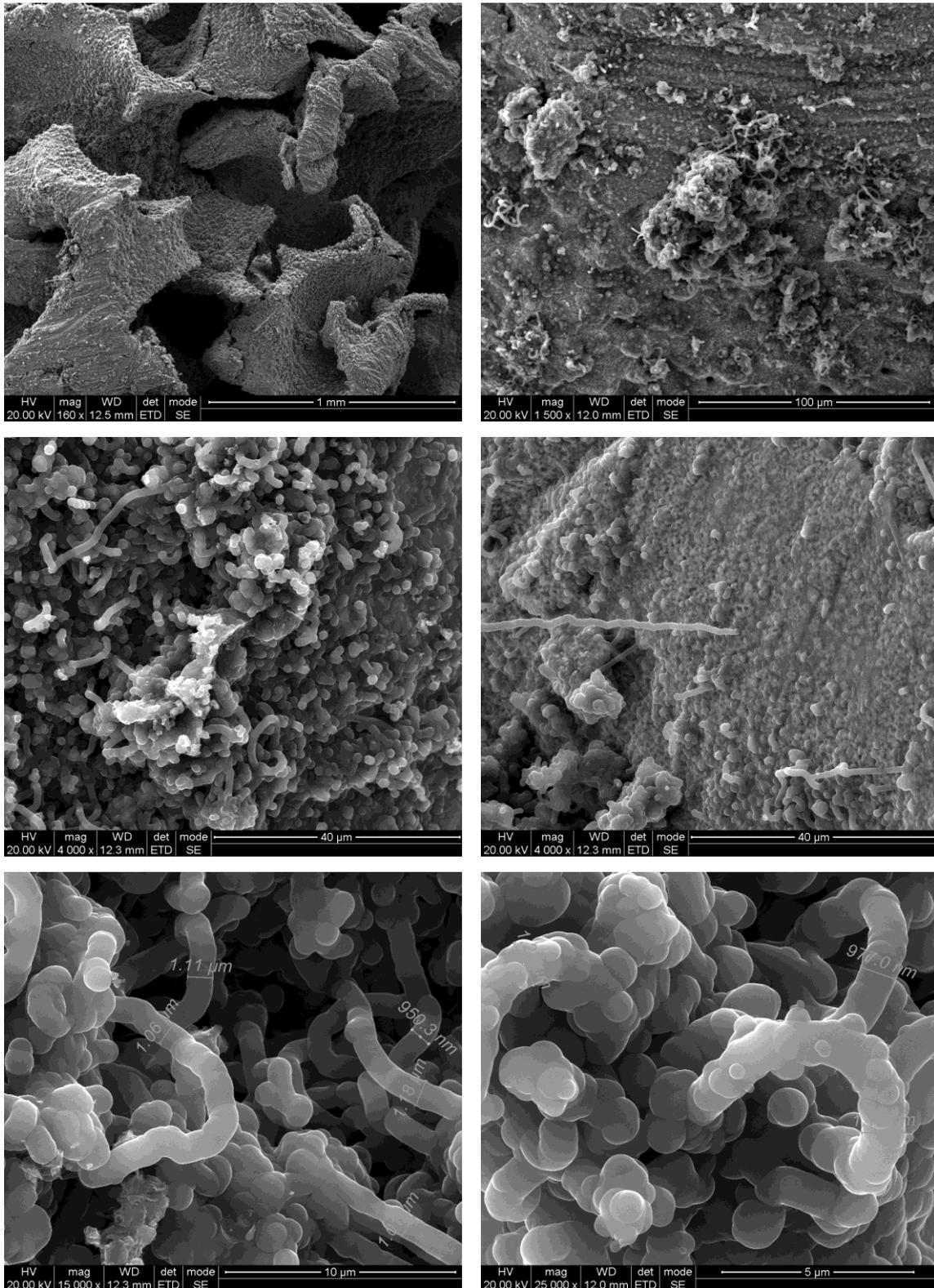


Figura V-17: Imágenes SEM de la espuma tras reacción a 900 °C. Alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

En el estudio de Tuzovskaya et al. (2012) se optó por trabajar con unas condiciones de operación más suaves: los ensayos fueron isoterms (oxidación, reducción y reacción a 700 °C), pero utilizaron etileno como fuente de carbono. El

resultado final fue la formación de una capa de material nanocarbonoso sobre la superficie de la espuma. Se formaron mayoritariamente nanotubos de carbono de pared múltiple de diámetros en torno a 70 nm.

V.1.3.2.2 Composición de la alimentación

Se fija en 800 °C la temperatura de oxidación, reducción y reacción, y se establece un caudal de reacción de 600 N mL/min.

V.1.3.2.2.1 Presión parcial de hidrógeno

La concentración de hidrógeno se modifica desde 0 hasta 8,33% (Tabla V-4). El porcentaje de etano permanece constante (33,33%).

Tabla V-4: Caudales de reacción (N mL/min) y porcentajes volumétricos correspondientes. Material: espuma de acero AISI 316L.

	Q ₁	% vol.	Q ₂	% vol.	Q ₃	% vol.	Q ₄	% vol.	Q ₅	% vol.	Q ₆	% vol.
C₂H₆	200	33,33	200	33,33	200	33,33	200	33,33	200	33,33	200	33,33
H₂	0	0,00	10	1,67	20	3,33	30	5,00	35	5,83	50	8,33
N₂	400	66,67	390	65,00	380	63,34	370	61,67	365	60,84	350	58,34
Total	600	100	600	100	600	100	600	100	600	100	600	100

Los resultados experimentales se muestran en la Figura V-18. Se observa que un ligero incremento (1,67%) en la cantidad de hidrógeno en reacción aumenta la productividad de carbón. Un 3,33% produce la misma actividad, y a partir de dicho porcentaje, comienza a decaer. El hidrógeno en reacción tiene un efecto regenerante, ya que limpia la superficie de carbón encapsulante, pero a porcentajes elevados se produce la competencia entre hidrógeno e hidrocarburo por los sitios activos, lo que se traduce en una menor actividad.

Las micrografías de la Figura V-19 muestran el producto formado en ausencia de hidrógeno en la etapa de reacción. Son fibras que guardan similitud a las mostradas en la Figura V-12 (1,67% de H₂ en reacción), aunque se aprecia una mayor proporción de carbón amorfo.

Se selecciona un **1,67% de H₂ en alimentación** en términos de productividad y tipo de material obtenido.

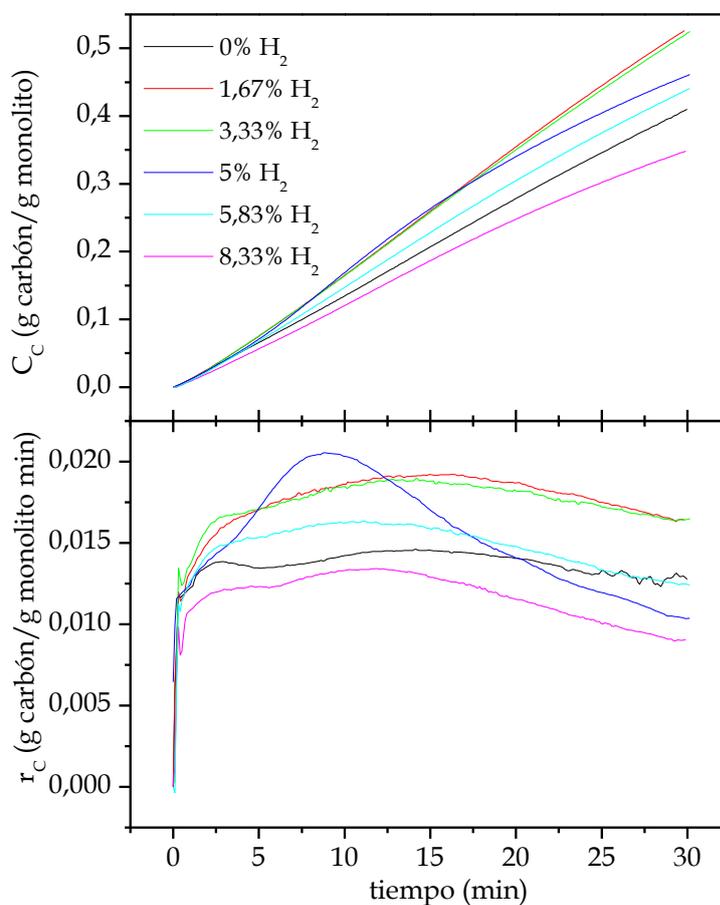


Figura V-18: Influencia de la presión parcial de hidrógeno sobre la evolución de la concentración de carbono (C_c) y de la velocidad de formación de carbono (r_c). T^a oxidación, reducción y reacción 800 °C; caudal de reacción: 600 N mL/min. Material: espuma de acero AISI 316L.

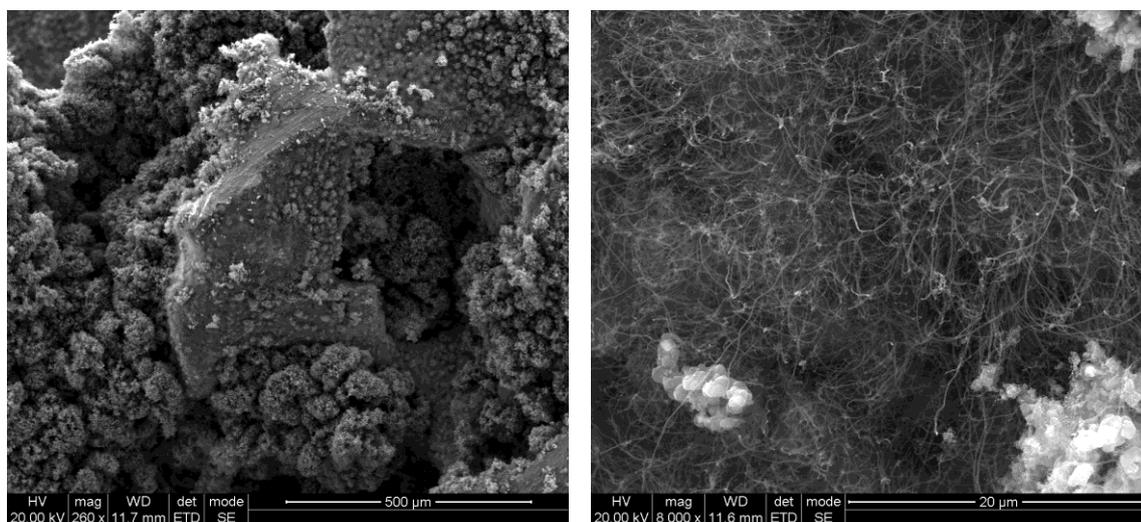


Figura V-19: Imágenes SEM de la espuma tras reacción con 0% H₂, 33,33% C₂H₆, 66,67% N₂. T^a oxidación, reducción y reacción 800 °C.

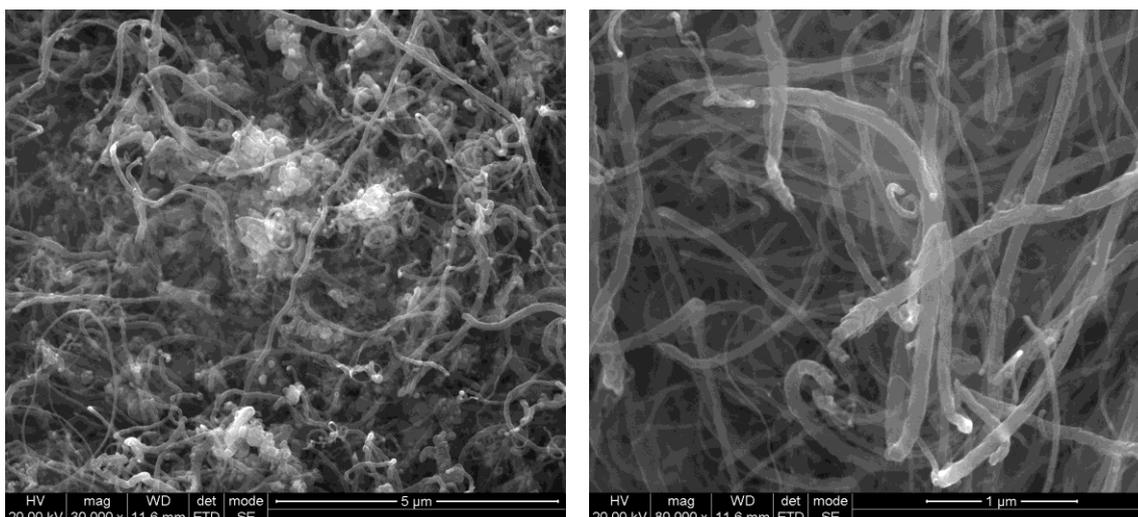


Figura V-19 (cont.): Imágenes SEM de la espuma tras reacción con 0% H₂, 33,33% C₂H₆, 66,67% N₂. Tª oxidación, reducción y reacción 800 °C.

V.1.3.2.2.2 Presión parcial de etano

Para comprobar el efecto de la presión parcial de etano, se modifica el porcentaje de hidrocarburo desde un 16,67% hasta un 41,67% (Tabla V-5). El porcentaje de H₂ se mantiene en un 1,67%.

Tabla V-5: Caudales de reacción (N mL/min) y porcentajes volumétricos correspondientes. Material: espuma de acero AISI 316L.

	Q ₁	% vol.	Q ₂	% vol.	Q ₃	% vol.	Q ₄	% vol.
C ₂ H ₆	100	16,67	150	25,00	200	33,33	250	41,67
H ₂	10	1,67	10	1,67	10	1,67	10	1,67
N ₂	490	81,66	440	73,33	390	65,00	340	56,66
Total	600	100	600	100	600	100	600	100

En la Figura V-18 se recogen las curvas de crecimiento de carbón para los porcentajes considerados. Incrementos en el porcentaje de etano producen un aumento progresivo de la productividad, pero por encima de un 33,33% se produce un descenso de la actividad por la probable formación de especies encapsulantes inhibitoras del proceso.

Finalmente se selecciona un **33,33% de etano en alimentación**, lo que garantiza una adecuada productividad.

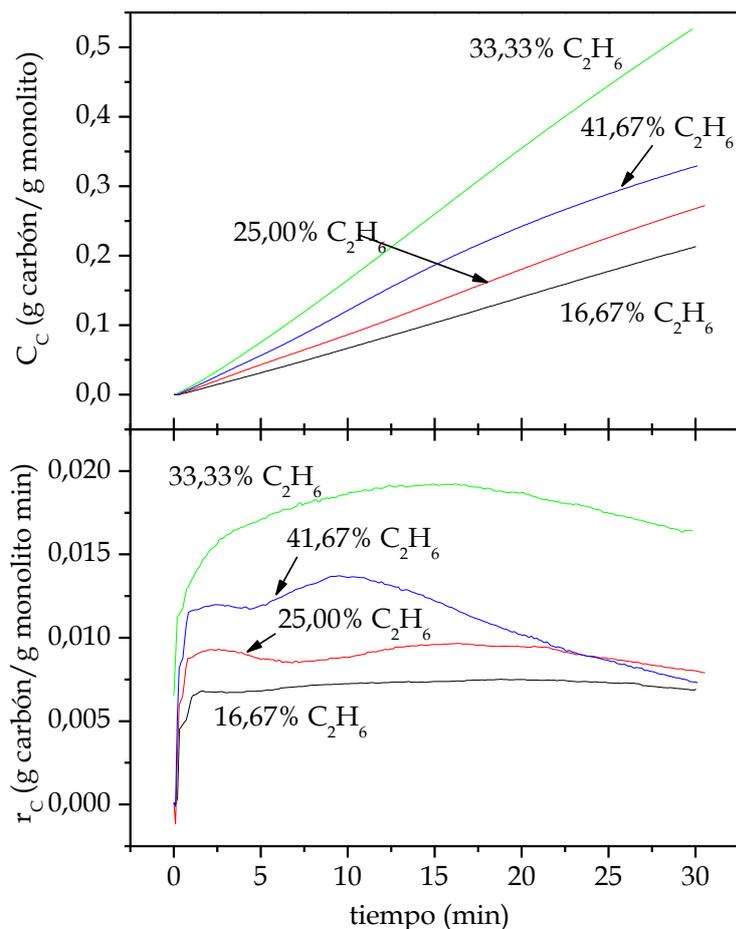


Figura V-20: Influencia de la presión parcial de etano sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c). T^a de oxidación, reducción y reacción: 800 °C; caudal de reacción: 600 N mL/min. Material: espuma de acero AISI 316L.

En la Tabla V-6 se recogen los resultados de concentración de carbón final así como de velocidad máxima de formación de producto para cada uno de los experimentos realizados con espuma de acero:

Tabla V-6: Resultados experimentales: espuma de acero AISI 316L.

Temperatura (°C) (ox./red./reac.)	Caudal reacción		C_c final (%)	$r_{C \max} \times 10^3$ (g C/g mon. min)
	%H ₂	%C ₂ H ₆		
700/800/800	1,67	33,33	40,3	17,11
800/800/800	1,67	33,33	52,6	19,22
850/800/800	1,67	33,33	42,5	15,61
900/800/800	1,67	33,33	72,1	25,92
800/700/800	1,67	33,33	38,7	19,94
800/850/800	1,67	33,33	36,0	13,11
800/900/800	1,67	33,33	32,0	13,07
800/800/700	1,67	33,33	3,7	1,37
800/800/750	1,67	33,33	15,1	6,00

Tabla V-6 (cont.): Resultados experimentales: espuma de acero inoxidable.

Temperatura (°C) (ox./red./reac.)	Caudal reacción		C _C final (%)	r _C max × 10 ³ (g C/g mon. min)
	%H ₂	%C ₂ H ₆		
800/800/850	1,67	33,33	44,1	20,41
800/800/900	1,67	33,33	23,8	24,75
800/800/800	1,67	16,67	21,3	7,51
800/800/800	1,67	25,00	26,9	9,67
800/800/800	1,67	41,67	32,9	13,71
800/800/800	0,00	33,33	41,0	14,61
800/800/800	3,33	33,33	52,3	18,97
800/800/800	5,00	33,33	46,0	20,55
800/800/800	5,83	33,33	34,8	13,42
800/800/800	8,33	33,33	43,9	16,35

V.1.3.3 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales

El modelo cinético descrito en el capítulo III se aplica a los datos experimentales. Para el ajuste se requieren valores nulos de K_s: el período de inducción es muy corto con este material, ya que la etapa de carburización tiene lugar rápidamente. Además, t_s, el tiempo en el que se alcanza la máxima velocidad de carburización-nucleación, es nulo, debido a que este máximo se alcanza rápidamente.

V.1.3.3.1 Influencia de la temperatura de oxidación

Los resultados gráficos del ajuste se recogen en la Figura V-21.

En Tabla V-7 se muestran los parámetros resultantes del ajuste al modelo cinético. La velocidad de carburización intrínseca (j_{c0}) aumenta con el incremento de la temperatura de oxidación, lo que corresponde a un mayor crecimiento de producto. El parámetro Ψ_s presenta valores similares para las tres temperaturas: el máximo de velocidad inicial se alcanza prácticamente a la vez en los tres casos. La desactivación (Ψ_d) es, según el modelo, más significativa a 800 °C, pero está compensado por una constante de regeneración (Ψ_r) mayor. Ψ_r es nulo para 700 °C, y su correspondiente a_s también.

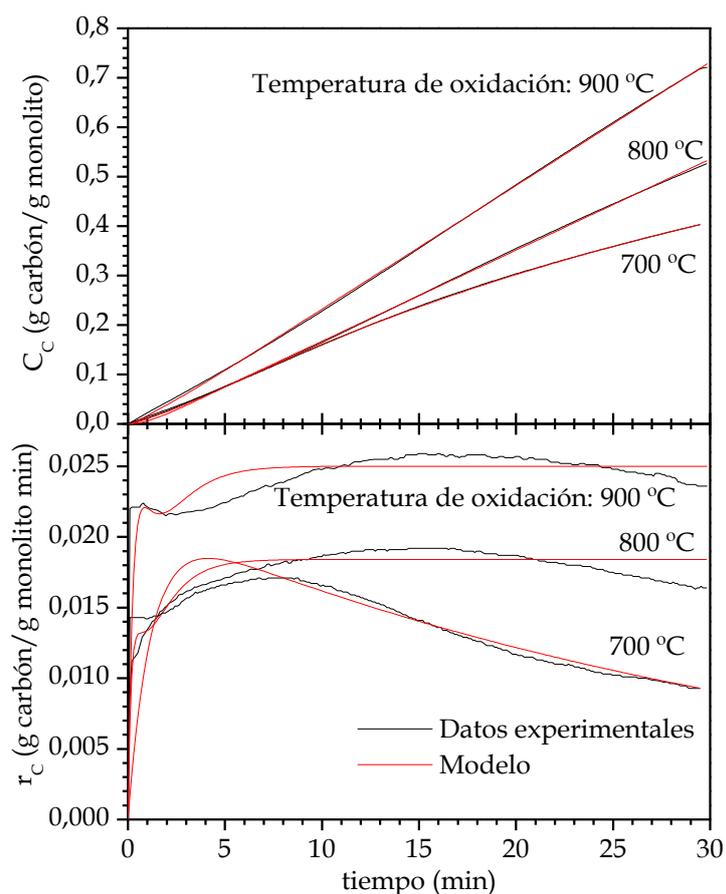


Figura V-21: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de oxidación. Material: espuma de acero AISI 316L.

Tabla V-7: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de oxidación. Material: espuma de acero AISI 316L.

T^a oxidación	j_{CO} $\times 10^2$ (g C/g cat. min)	Ψ_s (min^{-1})	Ψ_d (min^{-1})	Ψ_r (min^{-1})	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s
700 °C	$2,151 \pm 0,017$	$0,821 \pm 0,028$	$0,028 \pm 0,005$	0	0,7682	0
800 °C	$11,806 \pm 5,085$	$0,783 \pm 0,058$	$2,361 \pm 0,978$	$1,541 \pm 0,173$	0,0500	0,395
900 °C	$14,789 \pm 0,026$	$0,712 \pm 0,066$	$1,605 \pm 0,371$	$1,121 \pm 0,135$	0,0921	0,411

K_s (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

V.1.3.3.2 Influencia de la temperatura de reducción

La Figura V-22 muestra las curvas experimentales y el ajuste de las mismas.

La Tabla V-8 recoge los parámetros ajustados del modelo cinético. Los mayores valores de j_{CO} corresponden a la reducción a 800 y 900 °C. Ψ_s es de mayor valor para 700 °C, cuyo máximo inicial en la velocidad de formación es superior al

resto. La desactivación (Ψ_d) es más significativa a 700 °C, y decae con el aumento de temperatura de reducción, pero se compensa parcialmente con el valor de Ψ_r , que sigue la misma tendencia. Finalmente, j_{C0}/Ψ_d aumenta con el incremento de la temperatura de reducción, y así se mantiene dentro de un mismo orden.

Tabla V-8: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de reducción. Material: espuma de acero AISI 316L.

T^a reducción	j_{C0} $\times 10^2$ (g C/g cat. min)	Ψ_s (min^{-1})	Ψ_d (min^{-1})	Ψ_r (min^{-1})	j_{C0}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s
700 °C	$6,971 \pm 2,591$	$5,972 \pm 0,540$	$4,182 \pm 1,350$	$3,200 \pm 1,500$	0,0167	0,433
800 °C	$11,806 \pm 5,085$	$0,783 \pm 0,058$	$2,361 \pm 0,978$	$1,541 \pm 0,173$	0,0500	0,395
850 °C	$6,016 \pm 0,874$	$0,685 \pm 0,114$	$1,184 \pm 0,305$	$0,986 \pm 0,199$	0,0508	0,454
900 °C	$14,367 \pm 0,264$	$0,137 \pm 0,003$	$0,607 \pm 0,013$	$0,265 \pm 0,004$	0,2367	0,304

K_s (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

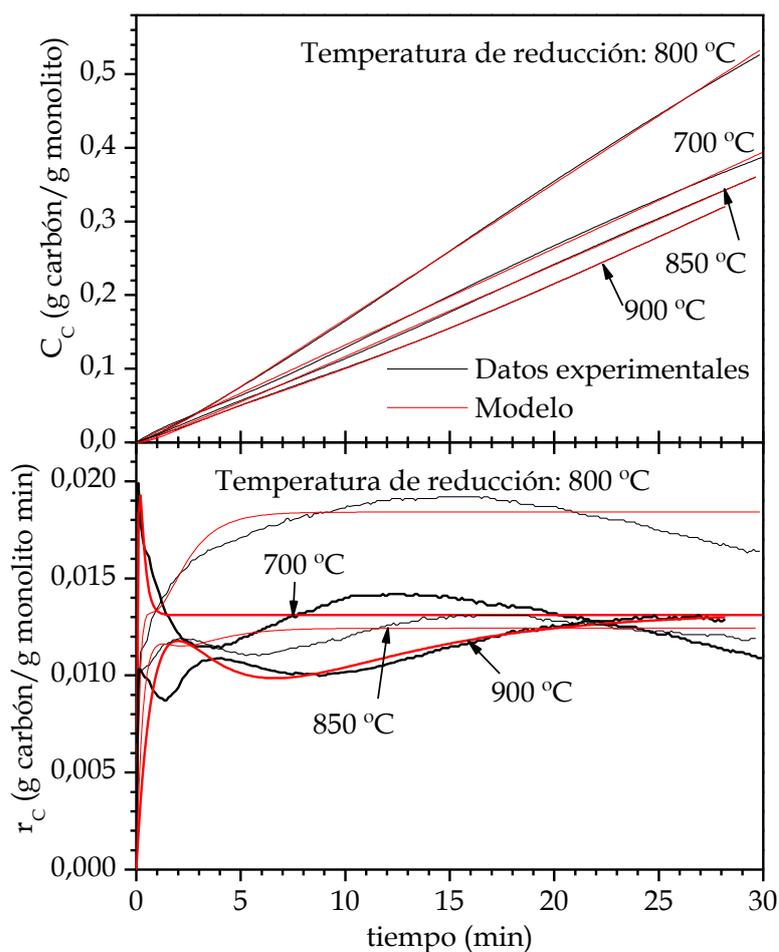


Figura V-22: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de reducción. Material: espuma de acero AISI 316L.

V.1.3.3.3 Influencia de la temperatura de reacción

En la Figura V-23 se comparan los datos experimentales con el modelo cinético, y en la Tabla V-9 se recopilan los parámetros cinéticos del mismo.

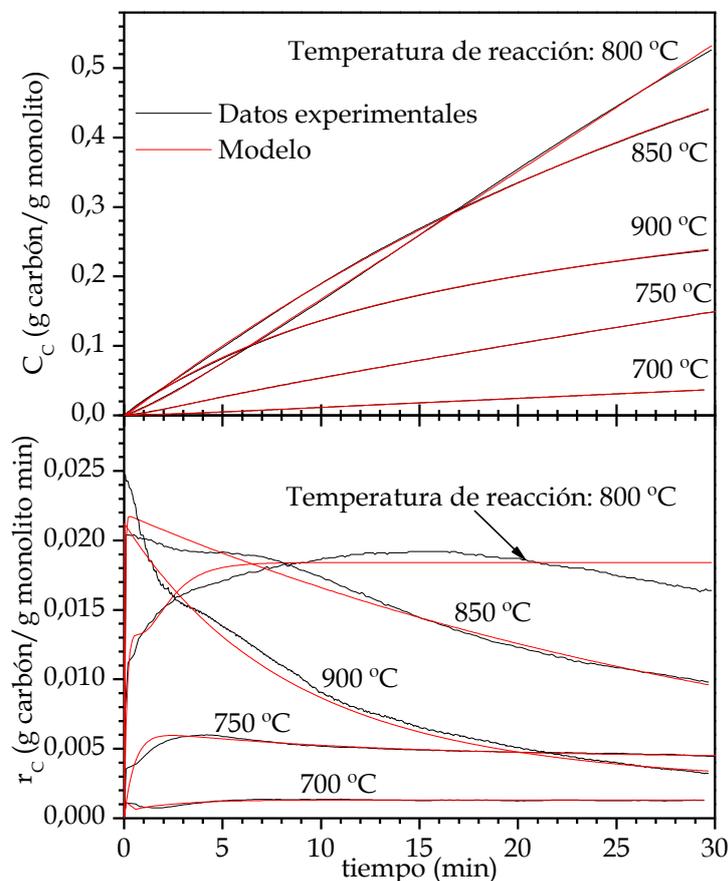


Figura V-23: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de reacción. Material: espuma de acero AISI 316L.

Tabla V-9: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de reacción. Material: espuma de acero AISI 316L.

T ^a reacción	j _{c0} ×10 ² (g C/g cat. min)	Ψ _s (min ⁻¹)	Ψ _d (min ⁻¹)	Ψ _r (min ⁻¹)	j _{c0} /Ψ _d (g C/g cat.)	a _s
700 °C	2,694 ± 0,313	0,532 ± 0,02	1,844 ± 0,051	0,520 ± 0,027	0,0146	0,220
750 °C	0,641 ± 0,005	1,803 ± 0,056	0,027 ± 0,0014	0,121 ± 0,007	0,2374	0,818
800 °C	11,806 ± 5,085	0,783 ± 0,058	2,361 ± 0,978	1,541 ± 0,173	0,0500	0,395
850 °C	2,231 ± 0,005	5,892 ± 0,413	0,028 ± 0,0002	0	0,7968	0
900 °C	2,126 ± 0,005	276,49 ± 16,84	0,104 ± 0,0005	0,052 ± 0,006	0,2044	0,333

K_s (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

Se observa que el mayor valor de j_{C0} corresponde a la temperatura de reacción de 800 °C. Ψ_S aumenta a 850 y especialmente a 900 °C, reacciones cuyo período de inducción es muy corto, tal y como se aprecia en la Figura V-23.

Ψ_d es superior a 800 °C, así como Ψ_r . Ψ_r es nulo a 850 °C (lo que hace que sea cero).

V.1.3.3.4 Influencia del porcentaje de hidrógeno en la alimentación

La Figura V-24 recoge las curvas de crecimiento junto con las obtenidas con el modelo cinético. Las curvas de velocidad se muestran en la Figura V-25 y los parámetros resultantes del ajuste en la Tabla V-10.

La mayor velocidad de crecimiento de nanotubos de carbono intrínseca (j_{C0}) corresponde al experimento con un 1,67% de H_2 en alimentación, y a partir de ahí decae progresivamente. La desactivación (Ψ_d) es baja en prácticamente todos los casos. Los valores más altos vienen acompañados de valores de Ψ_r no nulos.

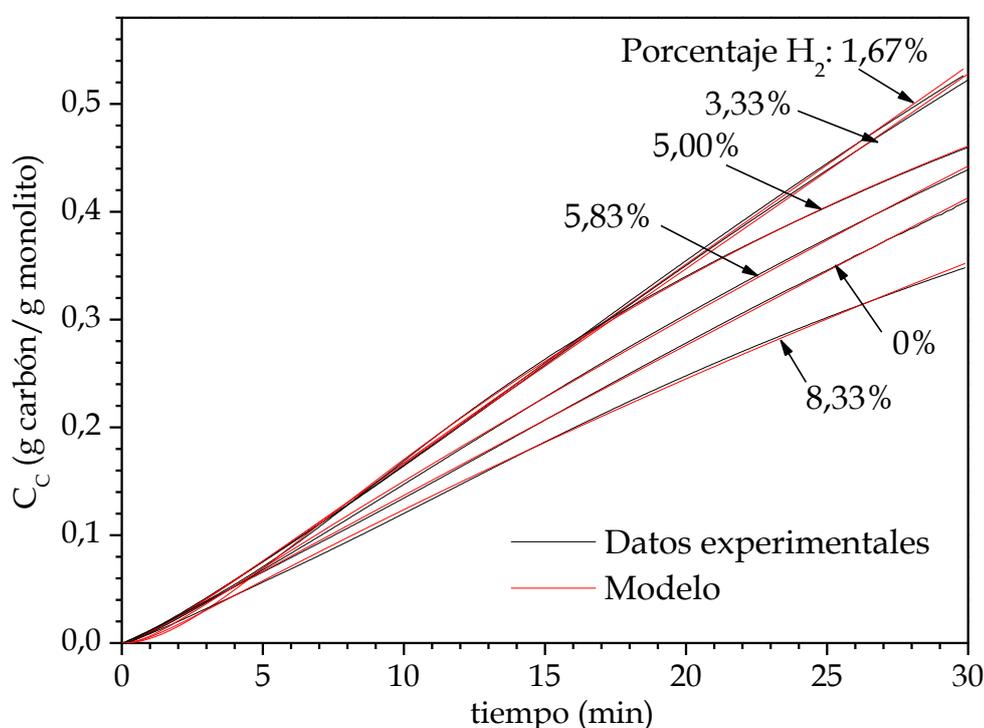


Figura V-24: Comparación entre los datos experimentales de concentración de carbono (C_C) y el modelo cinético, para diferentes porcentajes de H_2 en la alimentación. Material: espuma de acero AISI 316L.

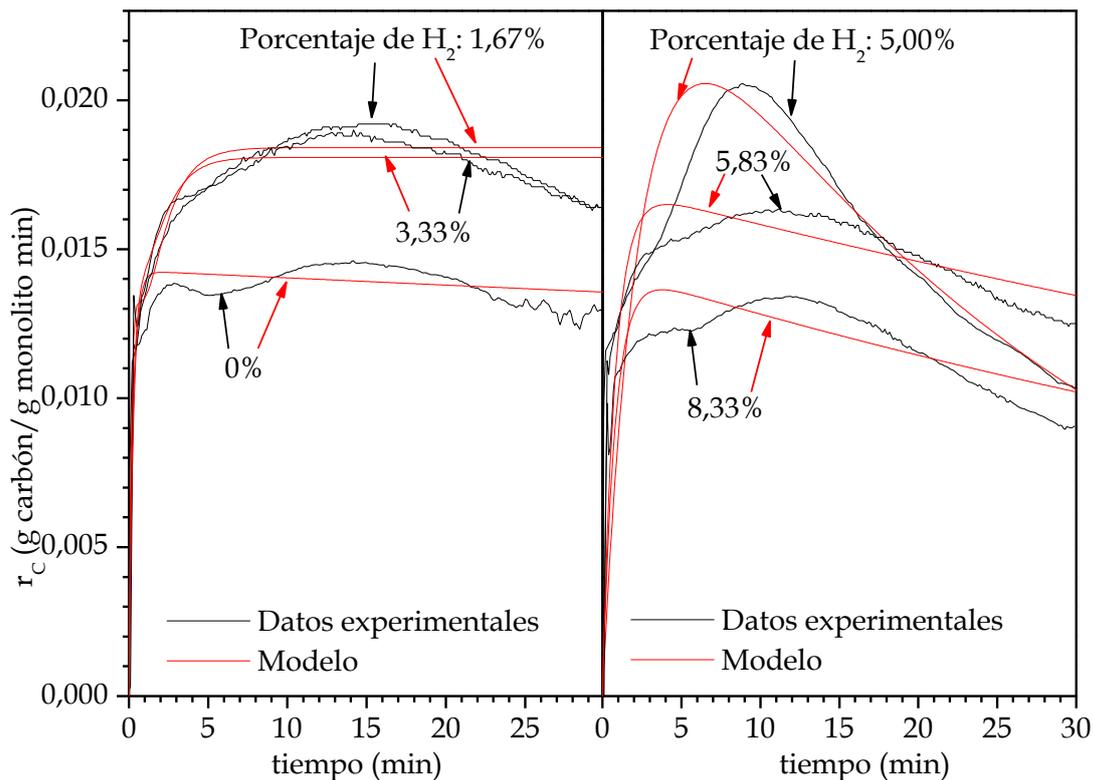


Figura V-25: Comparación entre los datos experimentales de velocidad de crecimiento (r_c) y el modelo cinético, para diferentes porcentajes de H_2 en la alimentación. Material: espuma de acero AISI 316L.

Tabla V-10: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia del porcentaje de hidrógeno en la alimentación. Material: espuma de acero AISI 316L.

% H_2	$j_{CO} \times 10^2$ (g C/g cat. min)	Ψ_s (min^{-1})	Ψ_d (min^{-1})	Ψ_r (min^{-1})	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s
0,00	$1,428 \pm 0,005$	$3,652 \pm 0,298$	$0,002 \pm 0,0002$	0	7,1400	0
1,67	$11,806 \pm 5,085$	$0,783 \pm 0,058$	$2,361 \pm 0,978$	$1,541 \pm 0,173$	0,0500	0,395
3,33	$7,147 \pm 2,219$	$0,854 \pm 0,108$	$1,559 \pm 0,76$	$1,578 \pm 0,365$	0,0458	0,503
5,00	$2,763 \pm 0,0003$	$0,392 \pm 0,011$	$0,033 \pm 0,007$	0	0,8373	0
5,83	$1,717 \pm 0,008$	$1,221 \pm 0,043$	$0,008 \pm 0,0003$	0	2,1463	0
8,33	$1,437 \pm 0,010$	$1,249 \pm 0,062$	$0,011 \pm 0,0004$	0	1,3064	0

K_s (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

V.1.3.3.5 Influencia del porcentaje de etano en la alimentación

Los valores de los parámetros del modelo se reflejan en la Tabla V-11. En la Figura V-26 se comparan los datos experimentales con el modelo cinético.

Tabla V-11: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia del porcentaje de etano en la alimentación. Material: espuma de acero AISI 316L.

% C ₂ H ₆	j_{CO} $\times 10^2$ (g C/g cat. min)	Ψ_s (min ⁻¹)	Ψ_d (min ⁻¹)	Ψ_r (min ⁻¹)	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s
16,67	3,518 ± 0,078	0,419 ± 0,013	0,733 ± 0,029	0,618 ± 0,023	0,0480	0,457
25,00	3,923 ± 0,539	0,589 ± 0,133	0,785 ± 0,11	0,733 ± 0,165	0,0500	0,483
33,33	11,806 ± 5,085	0,783 ± 0,058	2,361 ± 0,978	1,541 ± 0,173	0,0500	0,395
41,67	5,324 ± 2,489	0,156 ± 0,026	0,149 ± 0,091	0,097 ± 0,049	0,3573	0,394

K_s (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

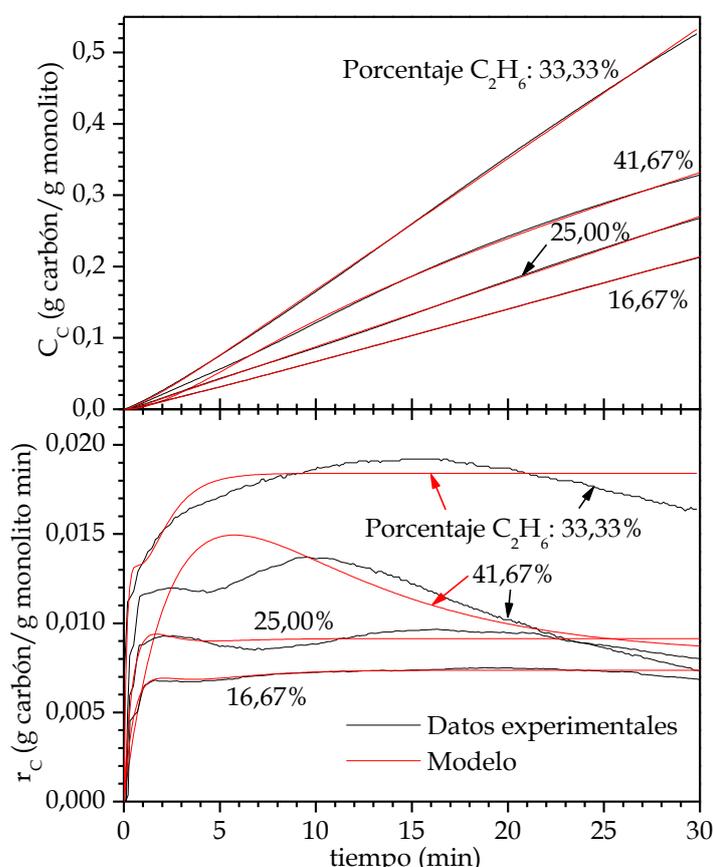


Figura V-26: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes porcentajes de C₂H₆ en la alimentación. Material: espuma de acero AISI 316L.

Se observa que el valor de j_{CO} aumenta con el incremento de etano en alimentación, hasta alcanzar un máximo con el 33,33% de hidrocarburo, punto en el que comienza a disminuir (Tabla V-11).

Los valores de Ψ_s se encuentran dentro del mismo orden de magnitud. Las constantes relacionadas con la desactivación se ven compensadas por las de regeneración. Tanto Ψ_d como Ψ_r son superiores para un 33,33% de etano. El

cociente j_{CO}/Ψ_d es de mayor valor para el porcentaje más elevado de etano considerado. Por último, as se mantiene dentro de un mismo orden en todos los casos, en torno a 0,4.

V.1.4 Caracterización de las muestras después de reacción

Además de las micrografías SEM ya mostradas a lo largo del texto, se realizan ensayos de adherencia y medida de área BET.

V.1.4.1 Superficie específica (BET)

La superficie específica de la espuma de acero sometida a oxidación, reducción y reacción a 800 °C, con un caudal de un 33,33% de etano y un 0% de hidrógeno, es de 2,124 m²/g. El radio medio de poro es de 177,411 Å.

V.1.4.2 Ensayos de adherencia

La Tabla V-12 indica las muestras a las que se les realiza el ensayo de adherencia: muestra sometida a oxidación, reducción y reacción a 800 °C, y muestra en que las etapas se llevaron a cabo a 700 °C. Los pesos iniciales y finales corresponden a la muestra antes y después de reacción, respectivamente. La diferencia entre ambos es la cantidad de producto depositado.

Tabla V-12: Características de las muestras sometidas a ensayo de adherencia. Material: espuma de acero AISI 316L.

Muestra	Peso inicial (mg)	Temperatura (°C) (ox./red./reacc.)	Caudal de reacción (N mL/min) (N ₂ /H ₂ /C ₂ H ₆)	Peso final (mg)	Producto depositado (mg)
1	424,3	700/700/700	390/10/200	503,8	79,5
2	767,7	800/800/800	390/10/200	962,5	194,8

Se toma una porción de cada muestra que es introducida en el baño de ultrasonidos, considerando una distribución homogénea del producto. En la Tabla V-13 se recogen los pesos de las fracciones y del material depositado en ellas. El

peso final tras el ensayo se toma una vez seca la muestra. Se produce cierta pérdida de espuma durante el proceso de ultrasonidos.

Tabla V-13: Resultados de las pruebas de adherencia en el baño de ultrasonidos. Material: espuma de acero AISI 316L.

Muestra	Peso inicial (mg)	Peso producto (mg)	Disolvente	Peso final (mg)	Pérdida de producto (mg)
1A	250,1	39,5	Agua	244,7	5,4 (13,7%)
2A	383,5	77,6	Agua	372,7	10,8 (13,9%)

La pérdida de producto depositado sobre el soporte se sitúa en torno un 14% para ambas fracciones.

V.2 MALLAS DE FILTRACIÓN DE ACERO

Las mallas de filtración están constituidas por fibras metálicas, cuyos diámetros varían entre 1 y 80 μm (a modo comparativo, el diámetro de un cabello humano está entre 70 y 100 μm). Estas fibras pueden ser de distinta naturaleza, como acero inoxidable, aleaciones de níquel, titanio, aluminio, cobre, etc.

Las fibras metálicas constituyen una red tridimensional, no tejida, y puede tener una o múltiples capas. Se trata de un material altamente poroso, maleable, y resistente a elevadas temperaturas. Las mallas de filtración utilizadas son fabricadas por sinterización: se parte de las fibras metálicas entrelazadas, y se compactan para que ocupen una delgada lámina porosa (Figura V-27).

Los distintos fabricantes clasifican este producto por tipo de aleación y clase de poro. Se trata de un producto de excelentes características termo-mecánicas en comparación con los monolitos cerámicos.

Las aplicaciones potenciales se encuentran en continuo desarrollo. Habitualmente se utilizan como materiales de filtración para gases y líquidos en la industria y también como conductores de plásticos, material textil conductor de la electricidad, material de relleno en quemadores, en el hormigón (para sustituir a la malla de refuerzo), etc. Este tipo de soporte fue utilizado de manera reciente por

Yang y colaboradores (2019) para el crecimiento de material nanocarbonoso utilizando acetileno como fuente de carbono.

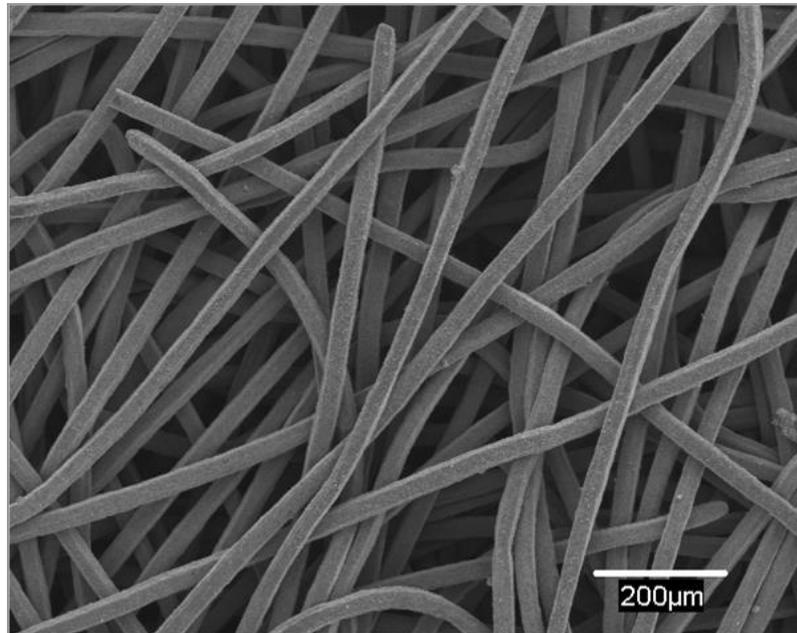


Figura V-27: Micrografía SEM de una malla de filtración sinterizada.

Las fibras utilizadas son de la casa Bekaert ® de distintas aleaciones y porosidad. La morfología de estas fibras, junto con su contenido metálico, las convierte en potenciales soportes catalíticos estructurados. En la Figura V-28 se puede ver el aspecto macroscópico de estas fibras, sinterizadas y sin sinterizar.

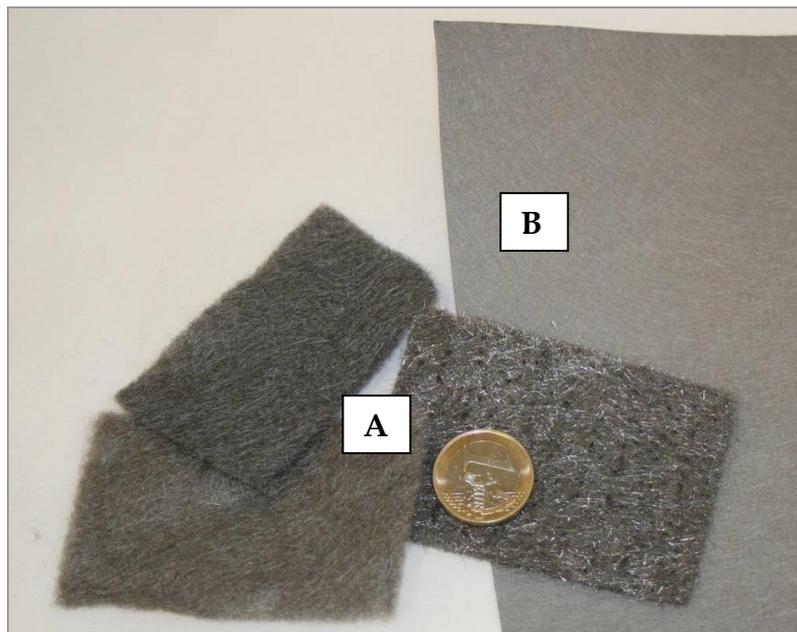


Figura V-28: Ejemplos de fibras Bekaert ®, de diferentes tipos y aleaciones. Sin sinterizar (A), y lámina sinterizada (B).

Los ensayos se realizaron con aleación AISI 316L. Se encuentra disponible en distintos rangos (Tabla V-14) según el tamaño de la partícula a filtrar. En la Tabla V-15 se indican algunas de las propiedades de los rangos de filtración seleccionados para el estudio.

Para la fabricación de estas fibras se superponen dos capas con distinto grosor de fibra, que posteriormente se laminan en caliente:

- 10AL3: una capa de 4 μm (150 g/m^2) y otra de 8 μm (450 g/m^2).
- 40AL3: una capa de 22 μm y otra de 30 μm , lográndose una porosidad desde 76 hasta 86%.
- 60AL3: una capa de 22 μm (450 g/m^2) y otra de 30 μm (300 g/m^2).

Tabla V-14: Tipos de mallas de filtración AISI 316L disponibles.

Tipo	Tamaño de filtración (μm)	Grosor (mm)	Densidad (g/m^2)	Porosidad (%)
3AL3	3	0,370	975	67
5AL3	5	0,370	600	80
7AL3	7	0,290	600	74
10AL3	10	0,340	600	78
15AL3	15	0,380	600	80
20AL3	20	0,510	750	82
25AL3	25	0,620	1050	79
30AL3	30	0,620	1050	79
40AL3	40	0,620	750	86
60AL3	59	0,670	750	86
75AL3	75	1,050	1200	86
80AL3	80	1,050	1200	86
90AL3	90	1,030	1200	85
100AL3	100	1,160	1200	87

Tabla V-15: Propiedades de las mallas de filtración utilizadas.

Tipo	Presión de punto de burbuja (Pa)	Permeabilidad al aire a 200 Pa ($\text{L}/\text{dm}^2 \text{ min}$)
10AL3	3700	108
40AL3	925	620
60AL3	630	1350

La aleación de Inconel se utilizó en forma de espuma (apartado V.3) y la de FeCrAlloy en su forma no sinterizada, principalmente (apartado V.4).

V.2.1 Caracterización físico-química del material

V.2.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA)

La composición de la malla de filtración se muestra en la Tabla V-16. Se indican también los porcentajes de la espuma de acero y de la malla tratada con ácido a modo comparativo. Se observa que el contenido en cromo es del mismo orden, ligeramente superior que el porcentaje de la espuma, y los porcentajes de níquel y manganeso son los menores de los aquí expuestos.

Tabla V-16: Composición de las mallas de filtración, comparación con espuma y malla de acero.

	Malla de filtración AL3 AISI 316	Espuma de acero	Malla tratada
% Fe	69,6	70,39	59,52
% Cr	15,62	13,64	17,00
% Ni	7,42	10,86	13,17
% Mn	0,48	1,43	1,80

V.2.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Se aplica esta técnica a la malla tipo 10AL3. El difractograma general tras una serie de etapas fundamentales se muestra en la Figura V-29.

La oxidación alternativa alude a la metodología descrita en el capítulo III (oxidación súbita, en la que el flujo oxidante se introduce una vez alcanzada la temperatura de oxidación).

En las Figuras V-30 y V-31 se muestran en detalle las zonas del difractograma entre 42-52° y 73,50-75,50°.

Los picos correspondientes a 2θ de aproximadamente 43,3, 50,5 y 74,4° (Figuras V-30 y V-31) se atribuyen a la austenita, soporte del material.

Las estructuras poco cristalinas implican la formación de picos anchos y poco intensos, mientras que los elementos que constituyen la muestra (Fe, Ni, Cr,

Mo) forman compuestos de estructuras similares, lo que dificulta la identificación de los picos.

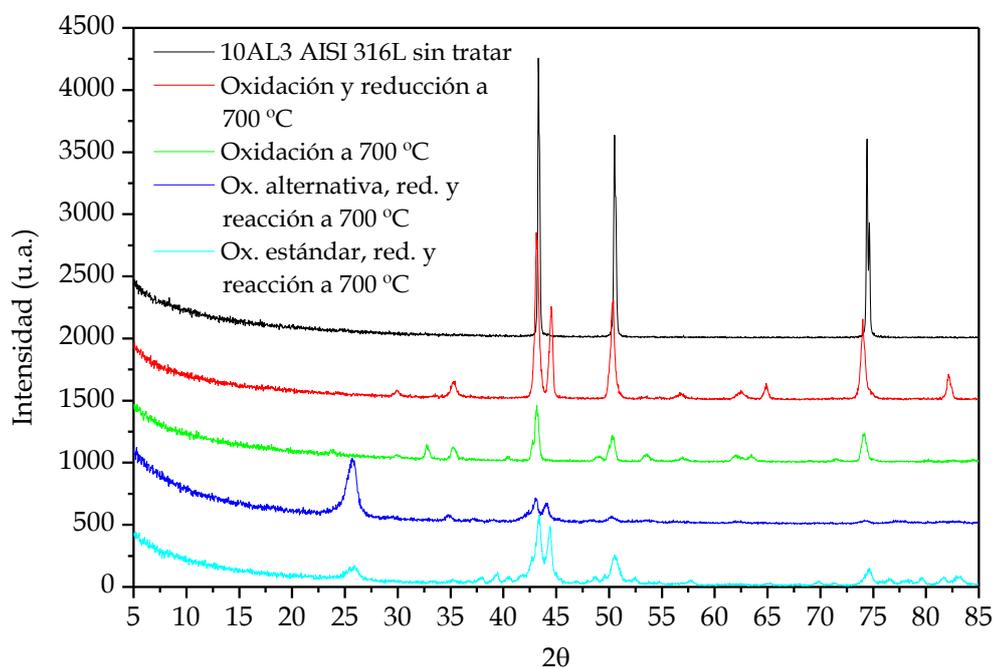


Figura V-29: Difractograma de Rayos X para la malla de filtración 10AL3 AISI 316L, tras una serie de etapas fundamentales.

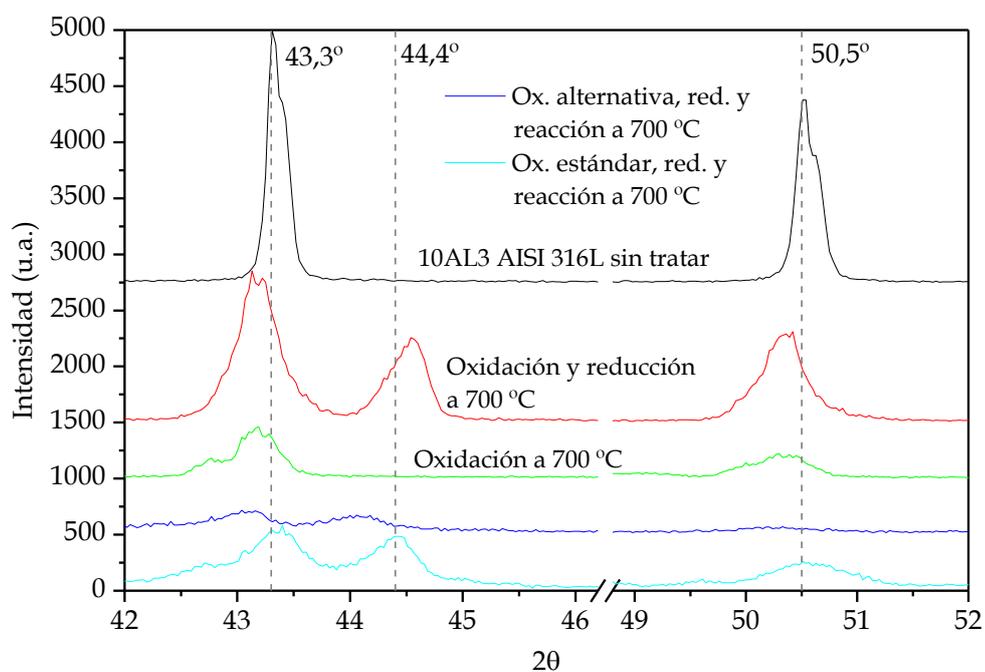


Figura V-30: Detalle (42 a 52°) del difractograma de Rayos X para la malla de filtración 10AL3 AISI 316L, tras una serie de etapas fundamentales.

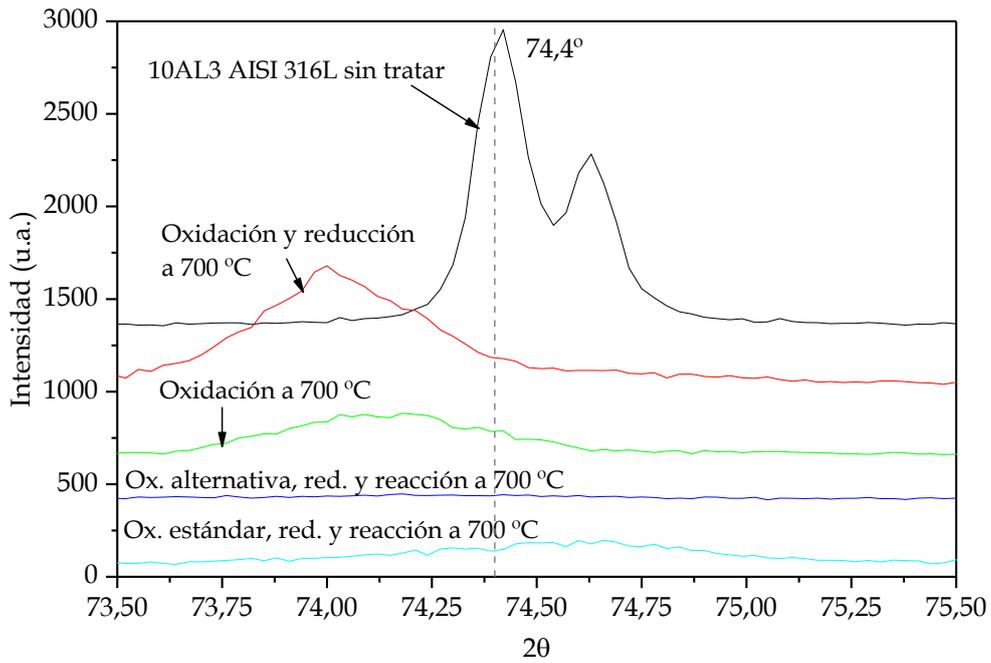


Figura V-31: Detalle (74,4°) del difractograma de Rayos X para la malla de filtración 10AL3 AISI 316L, tras una serie de etapas fundamentales.

En el difractograma de la muestra tras el proceso de oxidación (Figura V-32) se observa la presencia una mezcla de óxidos, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . Su similitud con el difractograma de la Figura V-5 podría indicar la presencia de carburo de cromo de fórmula Cr_{23}C_6 (Figura V-33).

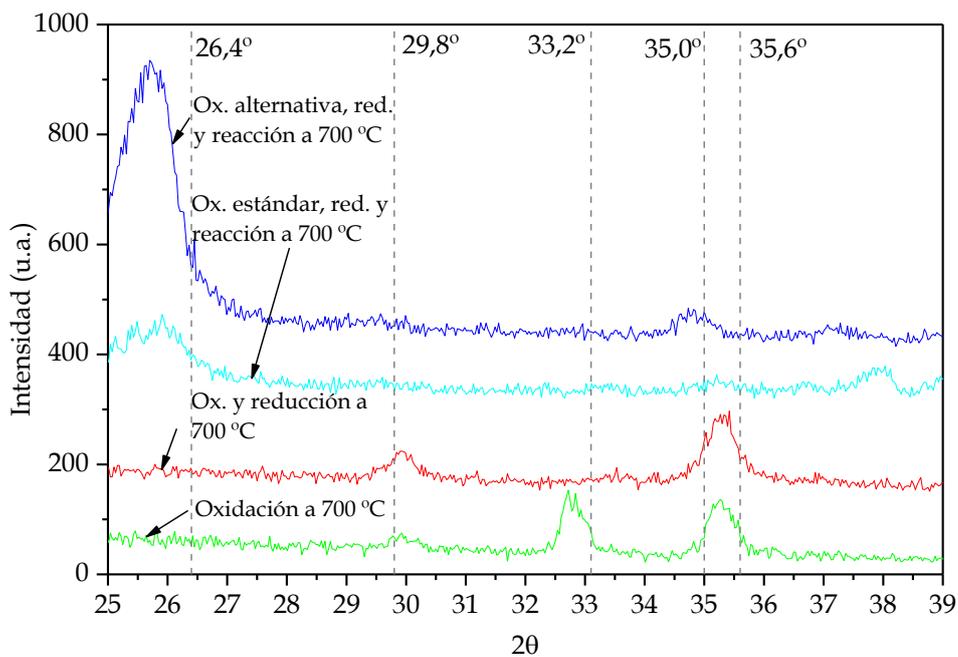


Figura V-32: Detalle (25 a 39°) del difractograma de Rayos X para la malla de filtración 10AL3 AISI 316L, tras una serie de etapas fundamentales.

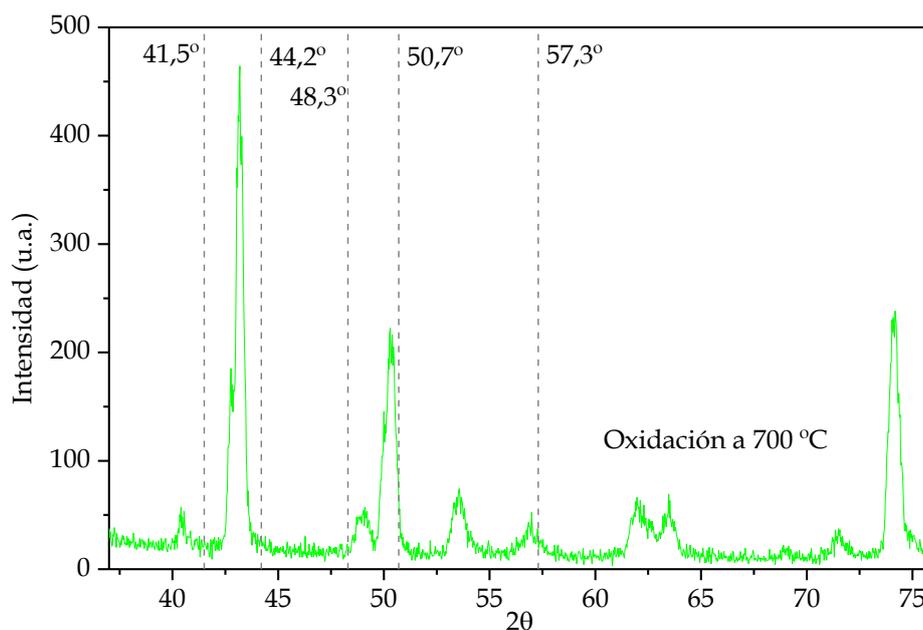


Figura V-33: Detalle (37 a 50°) del difractograma de Rayos X para la malla de filtración 10AL3 AISI 316L tras oxidación a 700 °C.

Tras los procesos de oxidación y reducción (activación del material por introducción de un flujo de H_2/N_2), se observa la presencia de los picos de difracción correspondientes a una aleación de Ni-Cr-Fe y a Fe metal y a Fe_3O_4 .

Por último, después de reacción (Figura V-32) se aprecia un pico a $26,4^\circ$ correspondiente a grafito, además de una mezcla de carburos (Figura V-34), pudiendo distinguir al menos CFe_3 .

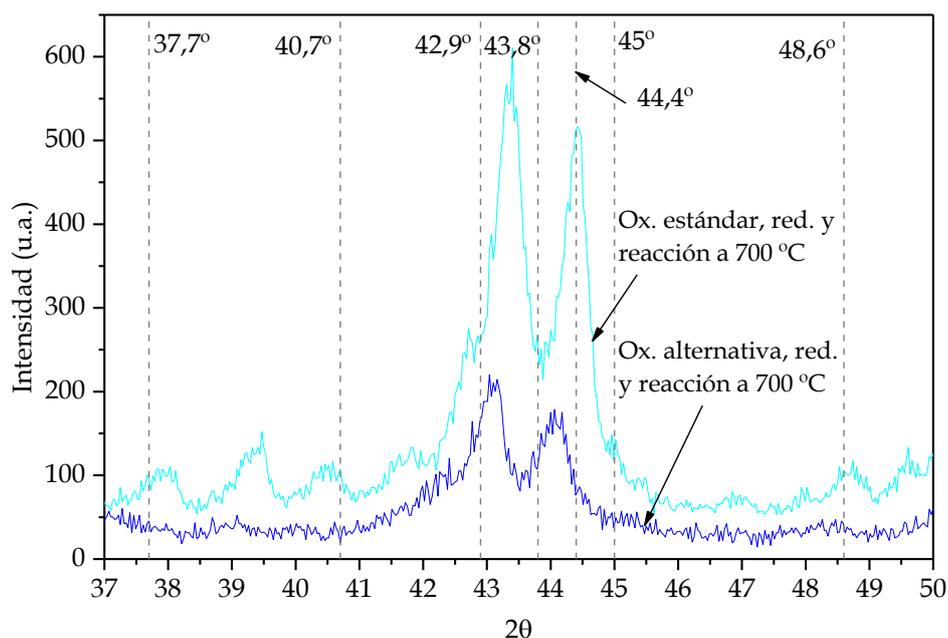


Figura V-34: Detalle (37 a 50°) del difractograma de Rayos X para la malla de filtración 10AL3 AISI 316L tras reacción a 700 °C.

La formación de estos carburos concuerda con el mecanismo de crecimiento de los filamentos de carbono explicado en el capítulo III. La intensidad de señal del carbón grafitico es mayor para la muestra tras reacción que ha sido sometida a oxidación alternativa, así que probablemente lo contenga en mayor medida.

V.2.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes SEM de la Figura V-35 muestran el aspecto del material de partida. Aunque la malla de filtración es aparentemente opaca, se trata de una estructura de elevada porosidad.

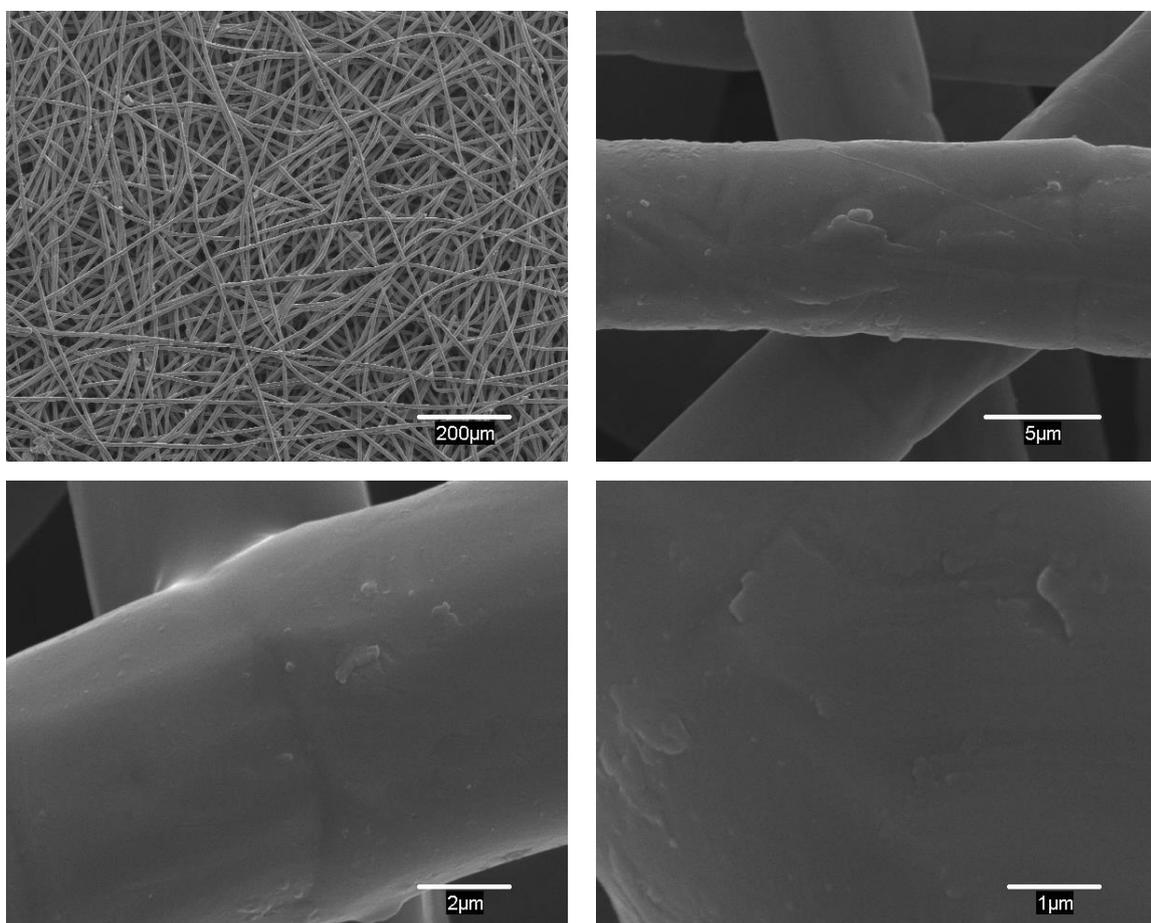


Figura V-35: Micrografías SEM de la malla de filtración 10AL3 AISI 316L sin tratar.

En ausencia de cualquier tipo de tratamiento, las fibras presentan una superficie prácticamente lisa, aunque con ligeras hendiduras. También se observa que las fibras no están dispuestas siguiendo un orden determinado, y que no están tejidas, tal y como se indicaba anteriormente.

V.2.2 Estudio previo del material

Se cortan pequeñas porciones de la malla, de 42×12 mm, enrollándolas sobre sí mismas. El monolito final tiene una altura de 12 mm y un diámetro de aproximadamente 13 mm. El aspecto macroscópico de estos monolitos se muestra en la Figura V-36.

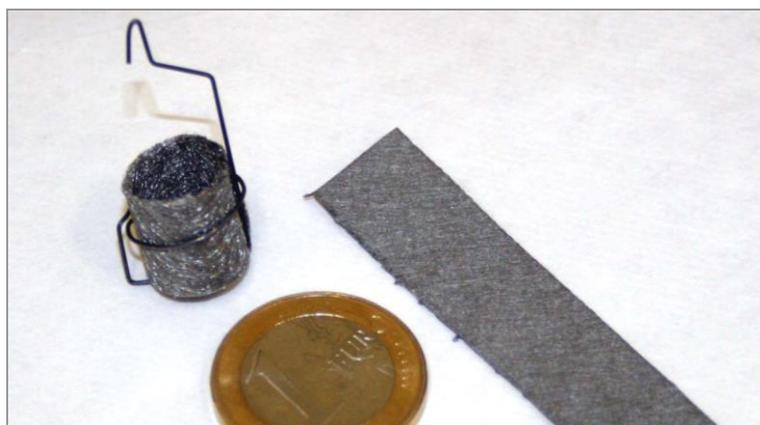


Figura V-36: Aspecto macroscópico de uno de los monolitos de malla de filtración.

Se realizan unos experimentos previos de repetitividad (Figura V-37), y se establecen unas condiciones definidas como estándar (Tabla V-17), que se modifican conforme el estudio avanza.

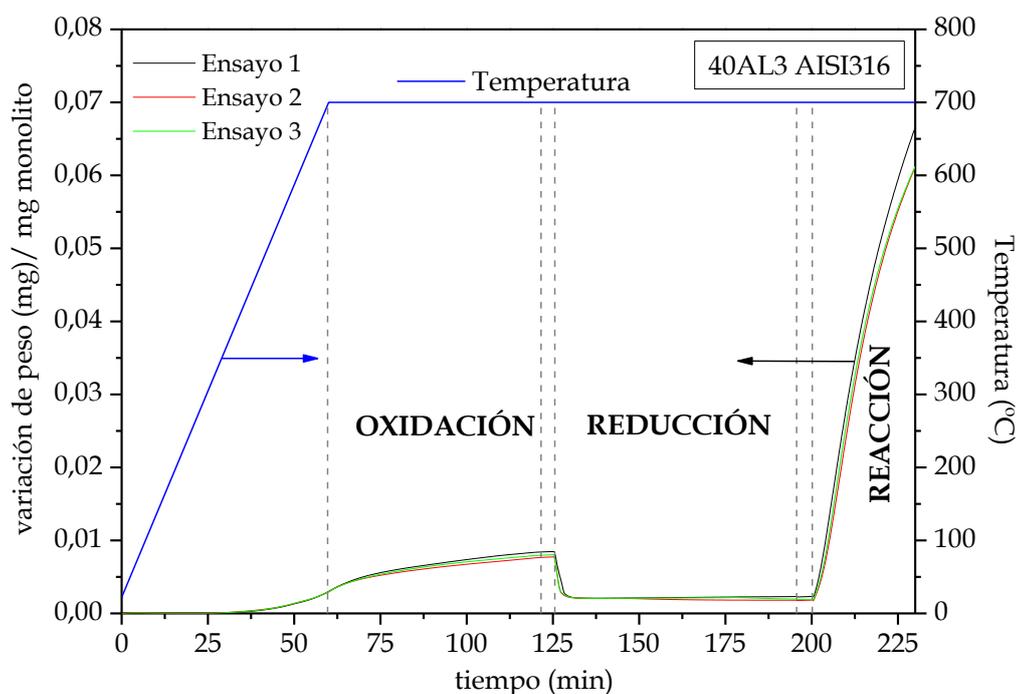


Figura V-37: Estudio de repetitividad de la malla de filtración 40AL3 AISI 316L. Condiciones de un ensayo estándar.

Tabla V-17: Condiciones experimentales de un ensayo estándar. Material: malla de filtración AISIS 316L.

	Caudal total (N mL/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	%Aire	%N ₂	%H ₂	%C ₂ H ₆
Oxidación	200	700	60	50,00	50,00		
Reducción	200	700	60		50,00	50,00	
Reacción	210	700	30-90		47,62	4,76	47,62

V.2.3 Estudio cinético del material

V.2.3.1 Influencia del tipo de malla

Se realizan ensayos experimentales bajo condiciones estándar (Tabla V-17) de los tres rangos de filtración analizados: 10, 40 y 60AL3. Las curvas de concentración de carbón y velocidad de reacción se recogen en la Figura V-38:

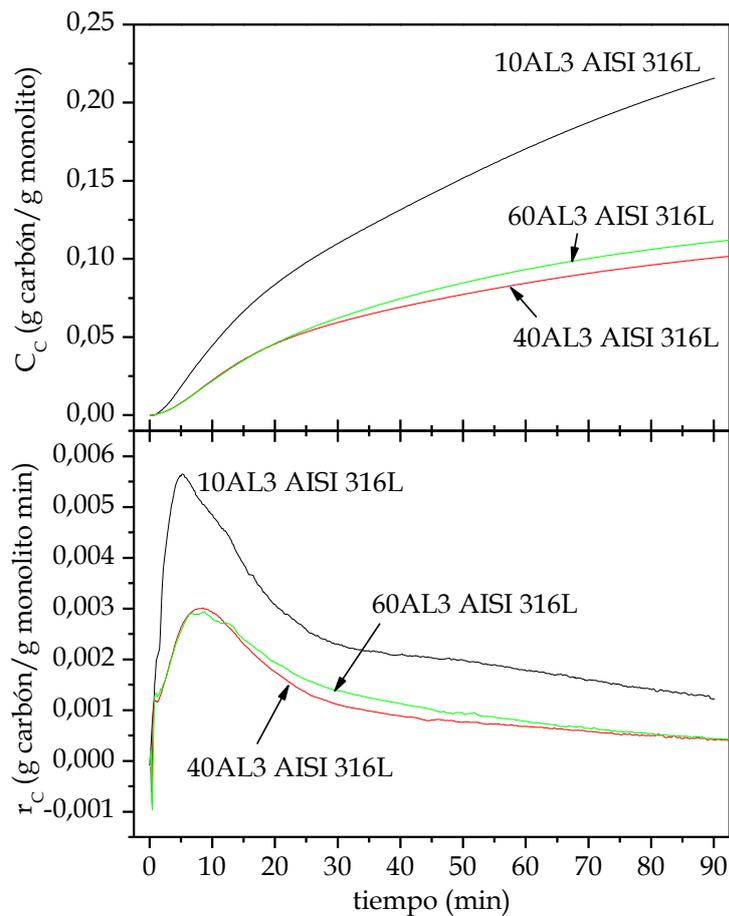


Figura V-38: Influencia del tipo de malla de filtración sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y sobre la evolución de la velocidad de formación de carbón (r_c). T^a oxidación, reducción y reacción: 700 °C; alimentación: 4,76% H₂, 47,62% C₂H₆, 47,62% N₂.

La mayor reactividad se produce con la malla 10AL3, cuyas fibras de menor grosor ofrecen una mayor superficie específica por gramo de material.

Las mallas 40 y 60AL3 presentan unos resultados de concentración de carbón muy similares.

A continuación se muestran una serie de micrografías SEM del material obtenido después de reacción (Figuras V-39 y V-40).

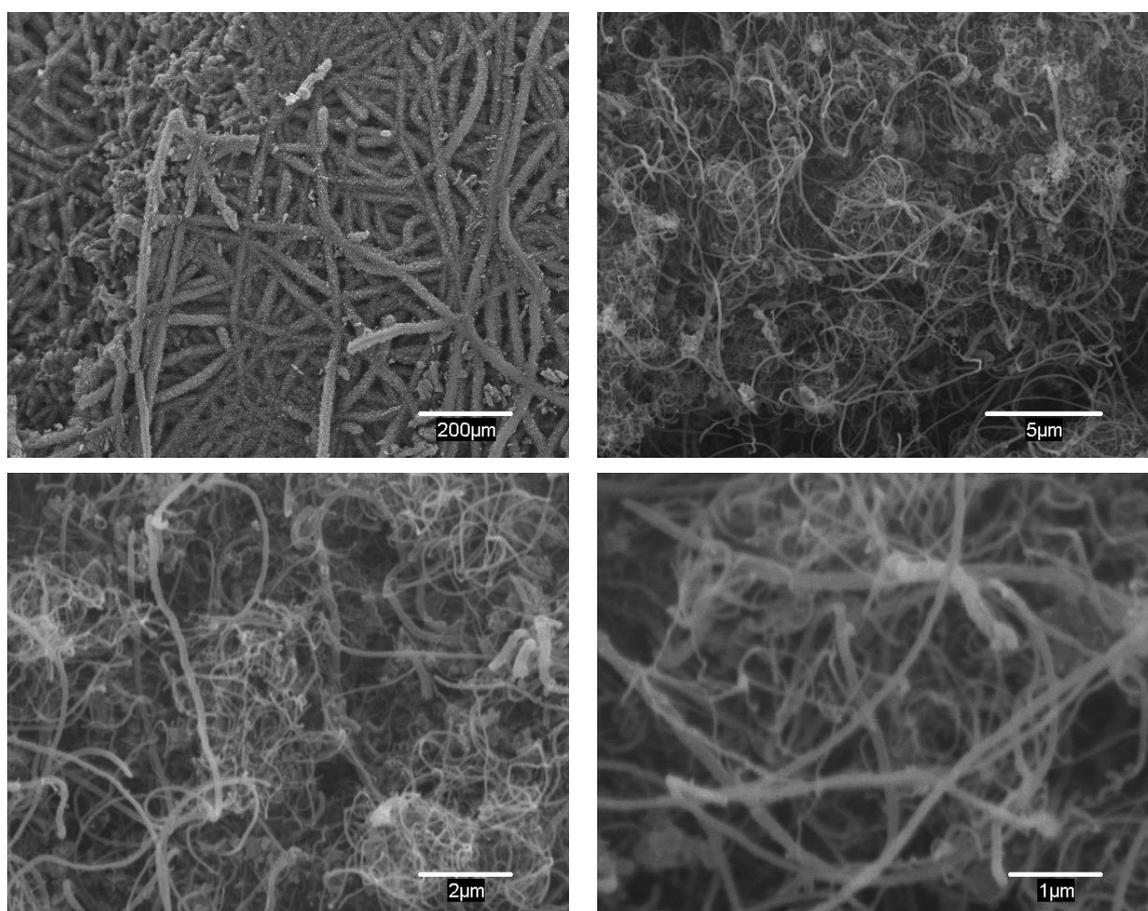


Figura V-39: Imágenes SEM de la malla 10AL3 AISI 316L tras reacción a 700 °C, con oxidación estándar a 700 °C. Alimentación: 4,76% H₂, 47,62% C₂H₆, 47,62% N₂.

El aspecto después de reacción de las mallas 10AL3 (Figura V-39) y 40AL3 (Figura V-40) indica la formación de nanotubos y nanofibras de carbono sin alineamiento vertical sobre la superficie del material.

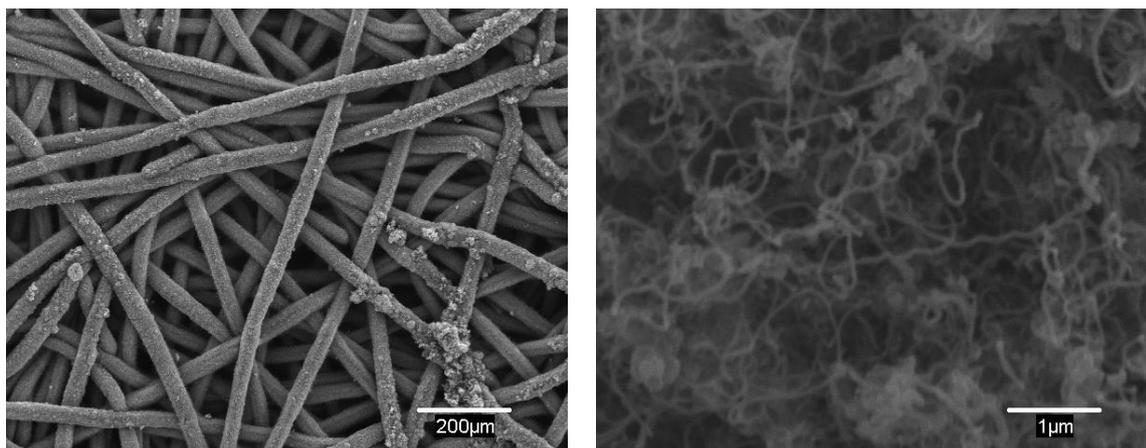


Figura V-40: Imágenes SEM de la malla 40AL3 AISI 316L tras ensayo estándar. Alimentación: 4,76% H₂, 47,62% C₂H₆, 47,62% N₂.

V.2.3.2 Influencia de las etapas de activación

Para este material se evalúa la influencia del pretratamiento ácido, así como de las etapas de oxidación y reducción. En la Tabla V-18 se resumen las condiciones experimentales de los ensayos realizados.

Tabla V-18: Rango de las condiciones experimentales durante los ensayos con mallas de filtración.

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Caudal (N mL/min)
Oxidación	Desde 700 hasta 900	60	100 aire / 100 N ₂
Reducción	700	60	100 H ₂ / 100 N ₂
Reacción	Desde 650 hasta 800	30-120	H ₂ : desde 0 hasta 25; C ₂ H ₆ : desde 0 hasta 100; N ₂ : hasta 210 (caudal total).

V.2.3.2.1 Pretratamiento ácido

La influencia del pretratamiento ácido se evalúa con la malla de filtración 40AL3. La malla 10AL3, de fibras más finas, muestra una menor resistencia al ataque que el resto, experimentando un severo desgaste al cabo de media hora de tratamiento ácido.

Para ello, se sumerge una fracción de malla en HCl, durante 30 minutos, al igual que se hizo con la malla de acero. Se aclara con agua destilada, y se seca. Finalmente, se llevan a cabo dos ensayos definidos como estándar (Tabla V-17),

con malla tratada y sin tratar. Los resultados cinéticos obtenidos se plasman en la Figura V-41.

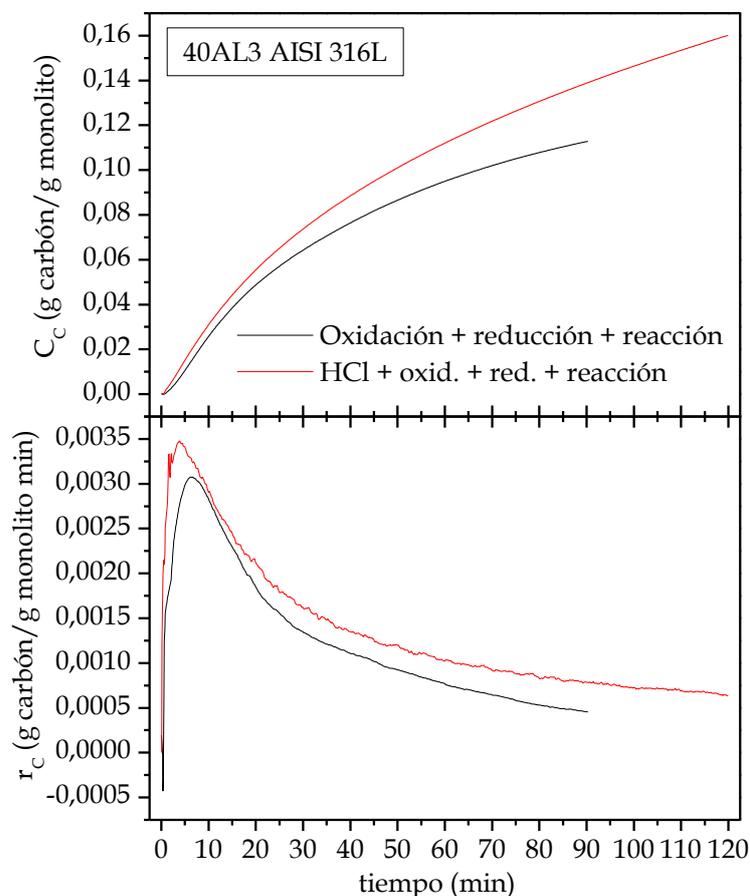


Figura V-41: Evolución del contenido en carbón (C_c) y de la velocidad de reacción (r_c) con el tiempo en función de la existencia o ausencia de pretratamiento ácido. T^a de oxidación, reducción y reacción: 700 °C; alimentación: 4,76% H_2 , 47,62% C_2H_6 , 47,62% N_2 . Material: malla de filtración 40AL3 AISI 316L.

Se observa que el tratamiento mejora la productividad del material, pero no implica cambios en lo que respecta al material formado (mostrado en la Figura V-42) si se compara con el material de la Figura V-40 (en ausencia de tratamiento ácido).

En ambos casos, se combina la formación de nanotubos y nanofibras de carbono no alineados con la presencia de carbón amorfo.

Por tanto, se descarta el tratamiento ácido sobre este tipo de soporte, lo que además permite preservar la integridad de la estructura.

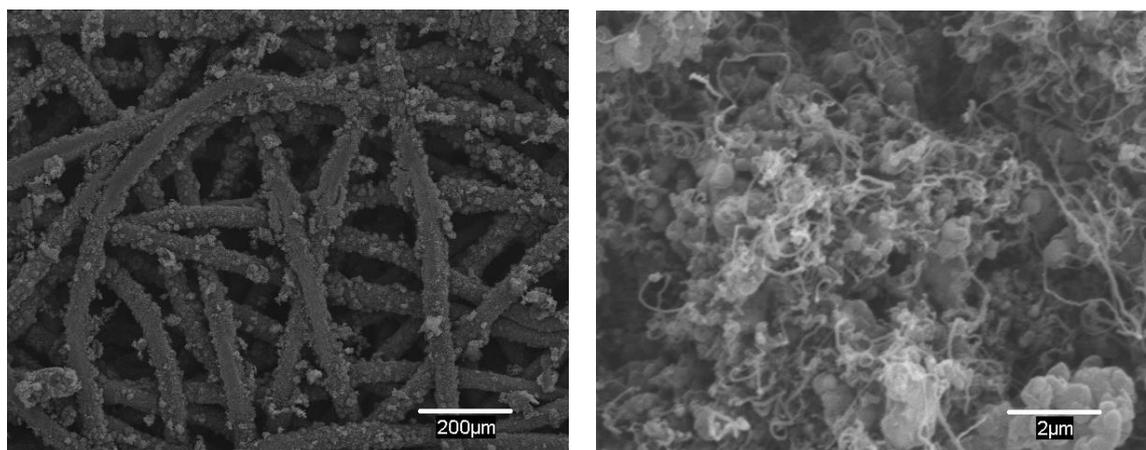


Figura V-42: Aspecto de la malla 40AL3 AISI 316L tras ensayo estándar, previamente tratada con HCl. Alimentación: 4,76% H₂, 47,62% C₂H₆, 47,62% N₂.

V.2.3.2.2 Eliminación de la oxidación y/o reducción

En la Figura V-43 se comparan dos ensayos realizados con malla del tipo 40AL3, uno de ellos sin la etapa de oxidación, y se observa que la presencia de la oxidación incrementa notablemente la productividad.

En las imágenes SEM de la Figura V-44 se muestra el aspecto de la superficie después de reacción, sin oxidación previa, y sobre la que apenas se ha formado producto, comparada con la Figura V-40.

Debido a la cantidad limitada de malla 40AL3, se utiliza la tipo 10AL3 para evaluar la influencia de ausencia o presencia de reducción; para ello se realizan dos ensayos idénticos prescindiendo en uno de ellos de la etapa de reducción. La ausencia de dicha etapa ejerce una menor influencia sobre el resultado final (Figura V-45). Transcurridos 30 minutos de reacción, las curvas de crecimiento se cruzan, y la concentración de carbón es superior para el ensayo sin reducción.

Se descarta prescindir de la etapa de la reducción porque se observa que el cabestrillo del que pende la malla de filtración no es inerte en este caso, a diferencia del resto de materiales probados. Se vuelve reactivo bajo dichas condiciones.

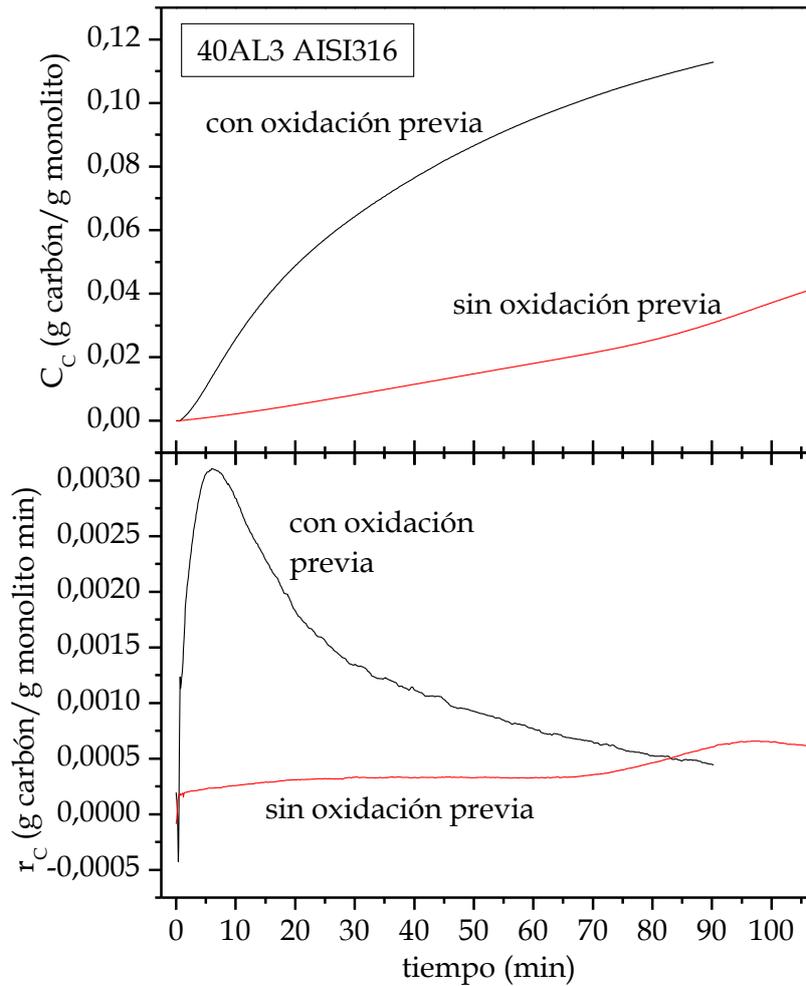


Figura V-43: Evolución del contenido en carbón (C_c) y de la velocidad de reacción (r_c) con el tiempo en función de la existencia o ausencia de oxidación. T^a de oxidación, reducción y reacción: 700 °C; alimentación: 4,76% H_2 , 47,62% C_2H_6 , 47,62% N_2 . Material: malla de filtración 40AL3 AISI 316L.

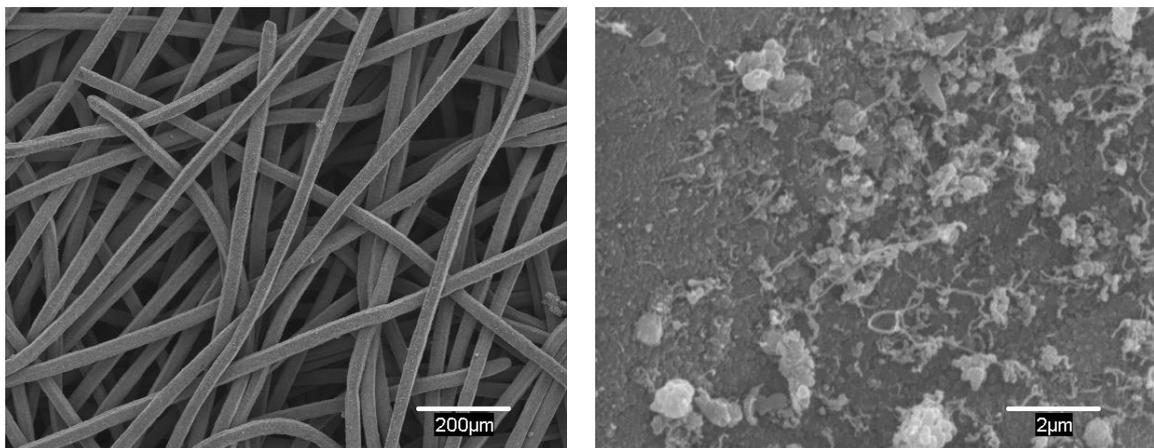


Figura V-44: Imágenes SEM de la malla 40AL3 AISI 316L tras reducción y reacción a 700 °C (sin oxidación previa). Alimentación: 4,76% H_2 , 47,62% C_2H_6 , 47,62% N_2 .

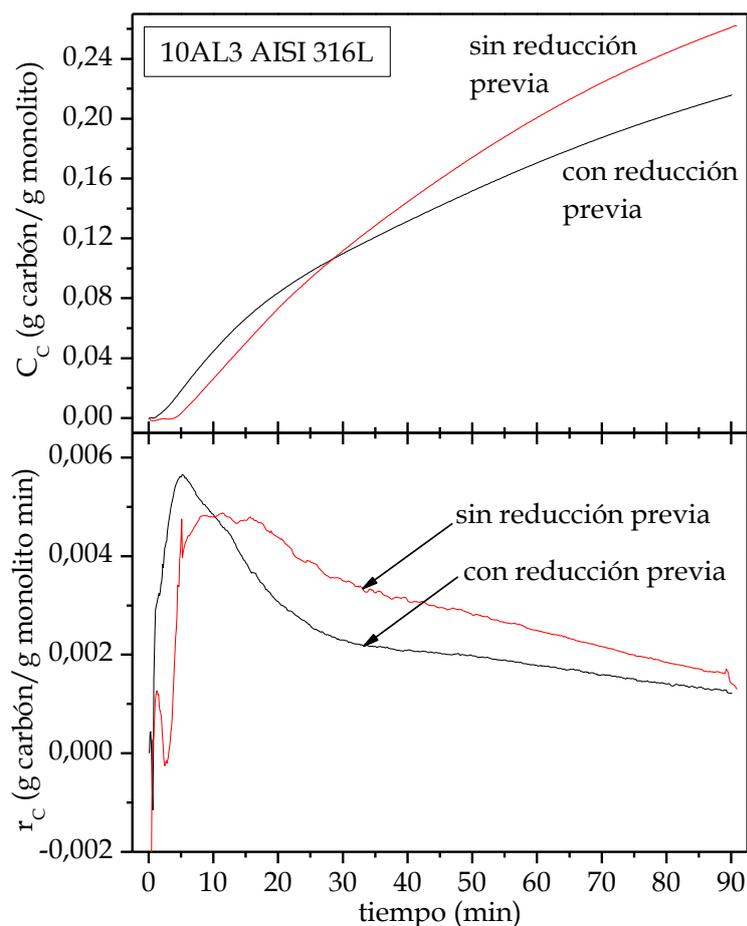


Figura V-45: Evolución del contenido en carbón (C_c) y de la velocidad de reacción (r_c) con el tiempo en función de la existencia o ausencia de reducción. T^a de oxidación, reducción y reacción: 700 °C; alimentación: 4,76% H_2 , 47,62% C_2H_6 , 47,62% N_2 . Material: malla de filtración 10AL3 AISI 316L.

V.2.3.2.3 Etapa de oxidación

Tal y como se explica en el capítulo II, la oxidación puede llevarse a cabo de dos formas: convencional, aplicada de manera preferente, en la que el caudal oxidante se introduce desde el inicio del ensayo, con la rampa creciente de temperatura, y oxidación alternativa (súbita), en la que el caudal de aire se introduce al alcanzar la temperatura de oxidación en el horno, realizando toda la rampa de subida en atmósfera inerte.

Se realizan dos ensayos estándar con malla 10AL3, y se modifica el tipo de oxidación realizada: la oxidación súbita provoca un notable incremento en la cantidad de carbón producido (Figura V-46). Al cabo de 30 minutos se produce

una elevada formación de producto que provoca que el soporte toque las paredes del reactor y no se puedan registrar más datos.

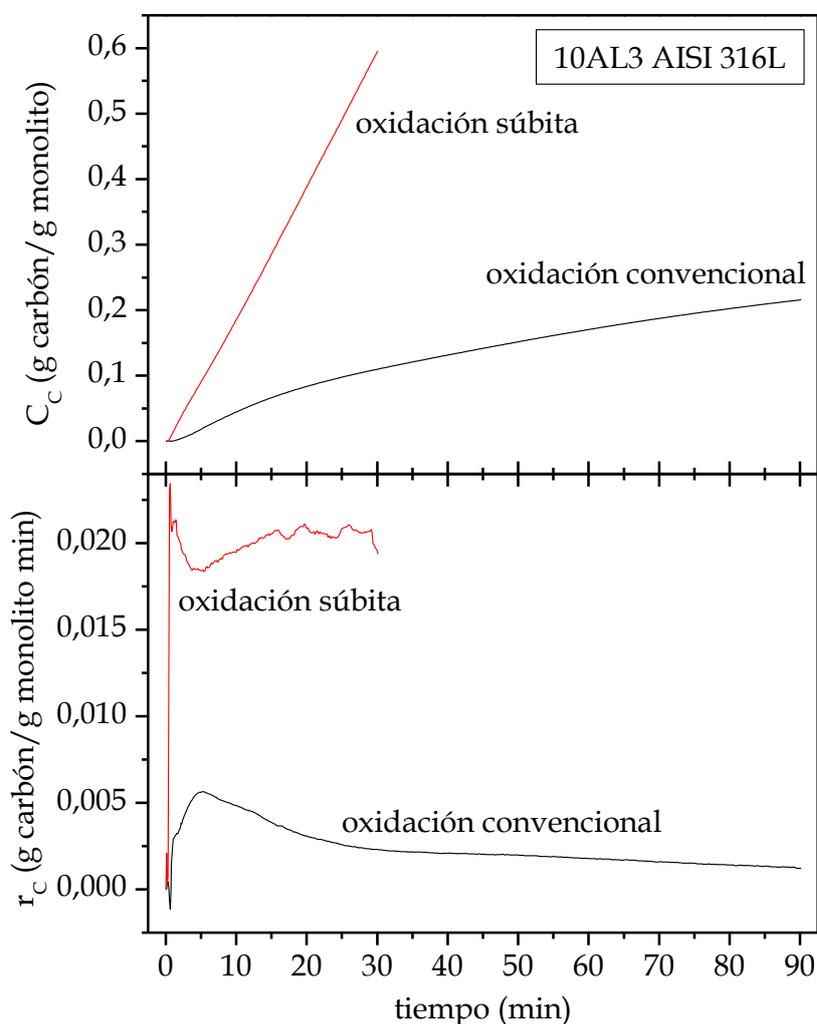


Figura V-46: Influencia del tipo de oxidación sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c). T^a de oxidación, reducción y reacción: 700 °C; alimentación: 4,76% H_2 , 47,62% C_2H_6 , 47,62% N_2 . Material: malla de filtración 10AL3 AISI 316L.

Una temperatura de oxidación súbita creciente provoca un aumento en la cantidad de carbón producido (Figura V-47) y expansión en la malla de filtración debido a la elevada formación de producto (Figura V-48). En el caso de la malla sometida a oxidación súbita a 900 °C, se produce el desmoronamiento de la estructura al extraerla del soporte.

Si se representa el incremento de peso de la muestra experimentado a lo largo de la etapa de oxidación (Figura V-49), se observa que éste aumenta con el incremento de temperatura y la cantidad de óxido generado es mayor.

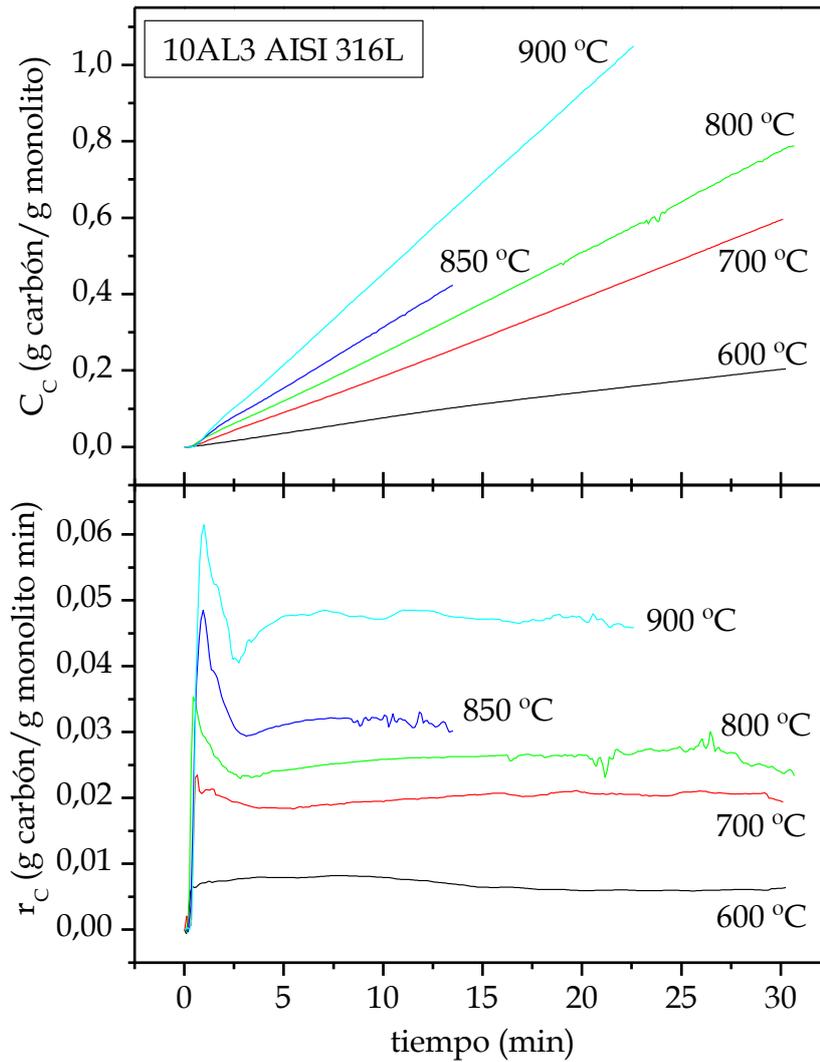


Figura V-47: Influencia de la temperatura de oxidación súbita sobre la evolución de la concentración de carbono (C_C) y de la velocidad de formación de carbono (r_C). T^a de reducción y reacción: 700 °C; alimentación: 4,76% H_2 , 47,62% C_2H_6 , 47,62% N_2 . Material: malla de filtración 10AL3 AISI 316L.

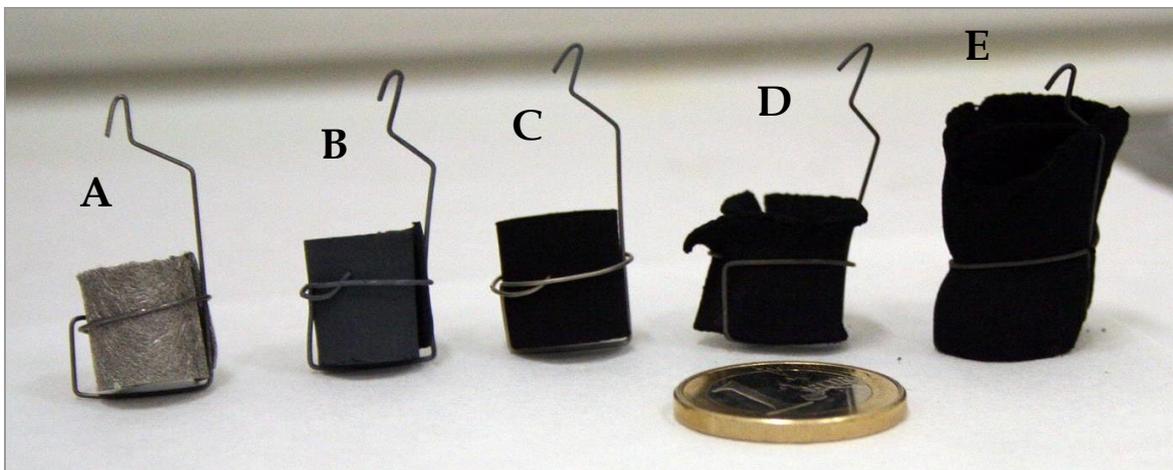


Figura V-48: Aspecto superficial de la malla 10AL3 AISI 316L sin tratar (A), oxidada súbitamente a 900 °C (B), y tras reacción a 700 °C (oxidación súbita a 600 (C), 800 (D) y 900 °C (E)).

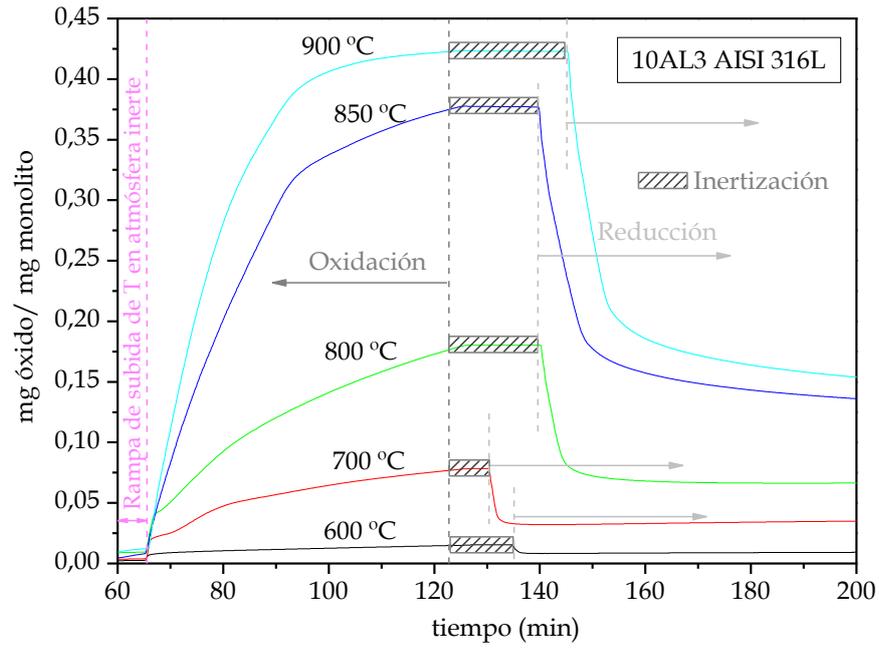


Figura V-49: Grado de oxidación (y posterior reducción) en función de la temperatura de oxidación súbita. Material: malla de filtración 10AL3 AISI 316L.

Las micrografías de la Figura V-50 revelan el aspecto de la muestra después de oxidación súbita a 700 °C.

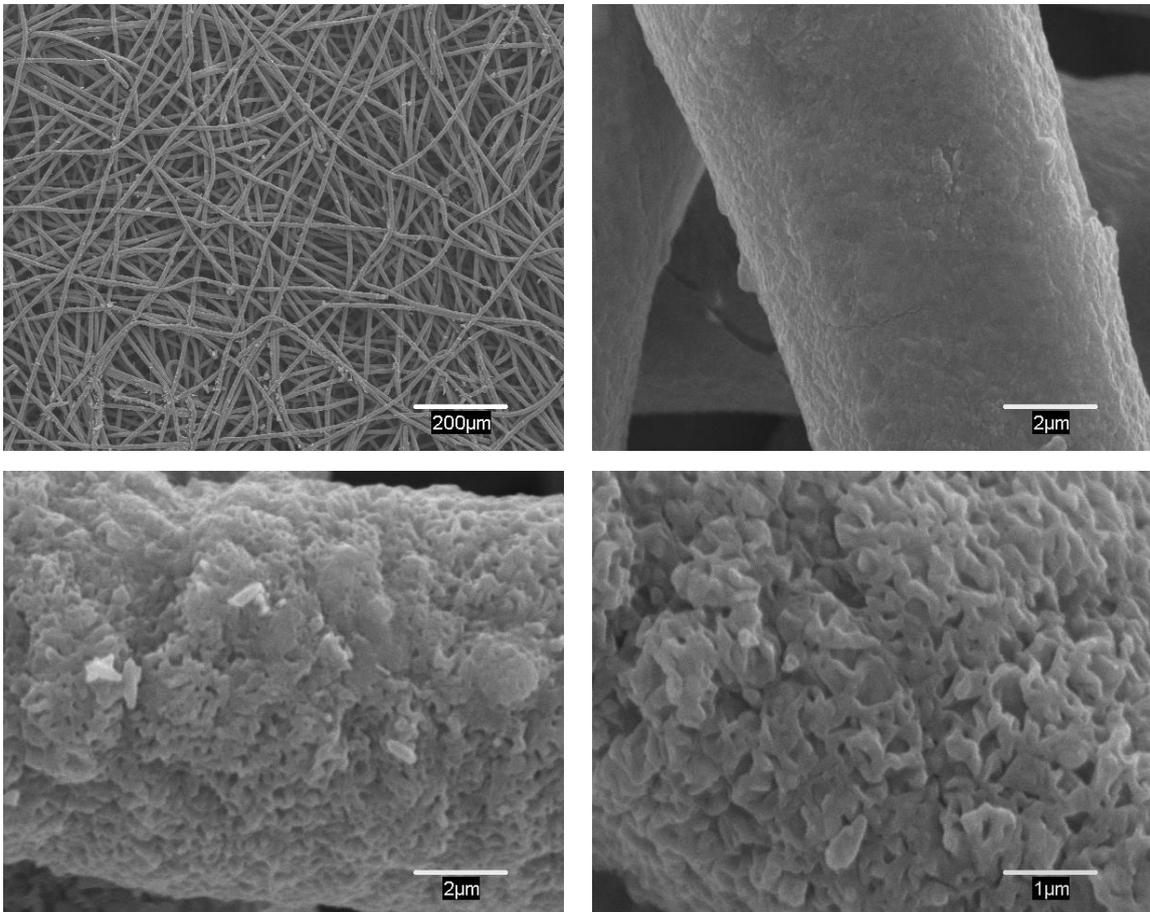


Figura V-50: Imágenes SEM de la malla 10AL3 AISI 316L tras oxidación súbita a 700 °C.

La superficie inicialmente lisa ha pasado a ser más rugosa, se incrementa su área superficial y se produce la aparición de microporos, lo que favorece la posterior reacción CCVD.

Cuando este tipo de oxidación se produce a 900 °C, se observa una gruesa capa de óxido (Figura V-51), en concordancia con el elevado grado de oxidación de la muestra (Figura V-49).

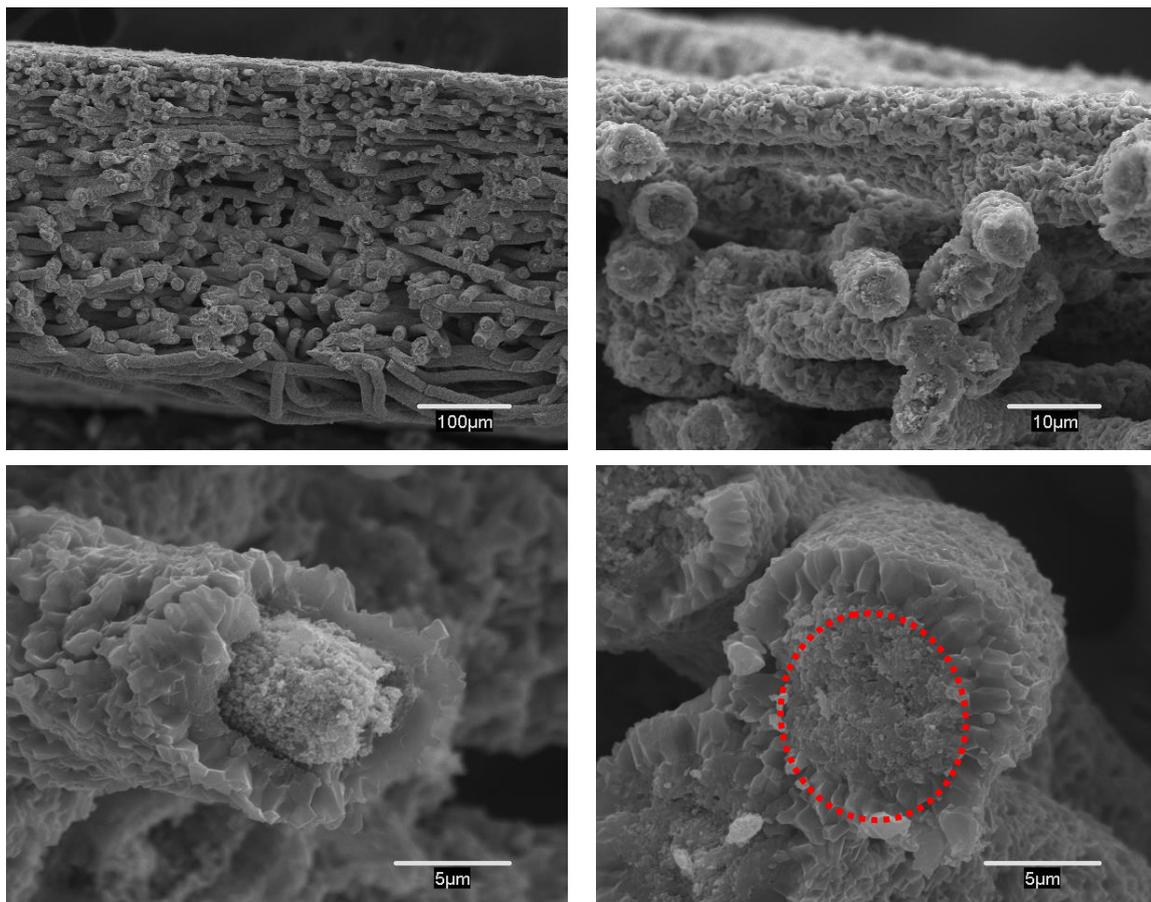


Figura V-51: Imágenes SEM de la malla 10AL3 AISI 316L tras oxidación súbita a 900 °C.

A continuación, se muestran una serie de imágenes SEM después de reacción a 700 °C, tras oxidación súbita a diferentes temperaturas: 600 °C (Figura V-52), 700 °C (Figura V-53), 800 °C (Figura V-54) y finalmente 900 °C (Figura V-55).

Después de reacción, habiendo sometido el material a oxidación súbita a 600 °C, se observa que las fibras de la malla han quedado cubiertas de nanotubos y nanofibras de carbono (Figura V-52).

La oxidación súbita, además de incrementar la reactividad, hace que aumente la aparición de carbón amorfo (Figura V-52 vs. Figura V-39 ya mostrada, oxidación convencional).

El material formado, distribuido sobre la superficie de los hilos que constituye la malla de filtración, no forma bosques alineados de nanotubos y nanofibras como se observó para la malla de acero en el capítulo IV.

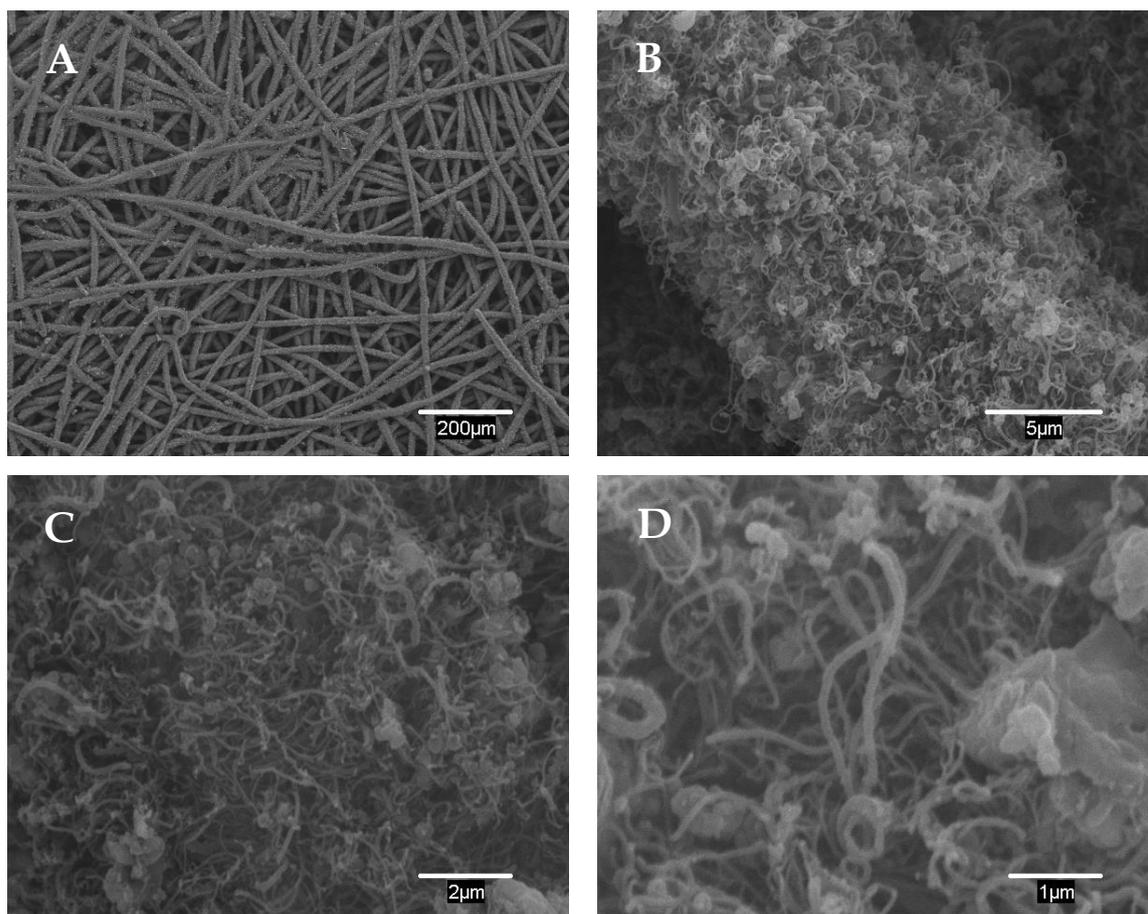


Figura V-52: Imágenes SEM de la malla 10AL3 AISI 316L tras reacción a 700 °C, con oxidación súbita a 600 °C.

Cuando la temperatura de oxidación súbita se incrementa hasta los 700 °C (Figura V-53), el material formado después de la etapa de reacción guarda similitud con el ya mostrado, aunque se aprecia una mayor cantidad de producto depositado sobre las fibras que constituyen la malla, tal y como se aprecia al comparar la Figura V-53A con la Figura V-52A.

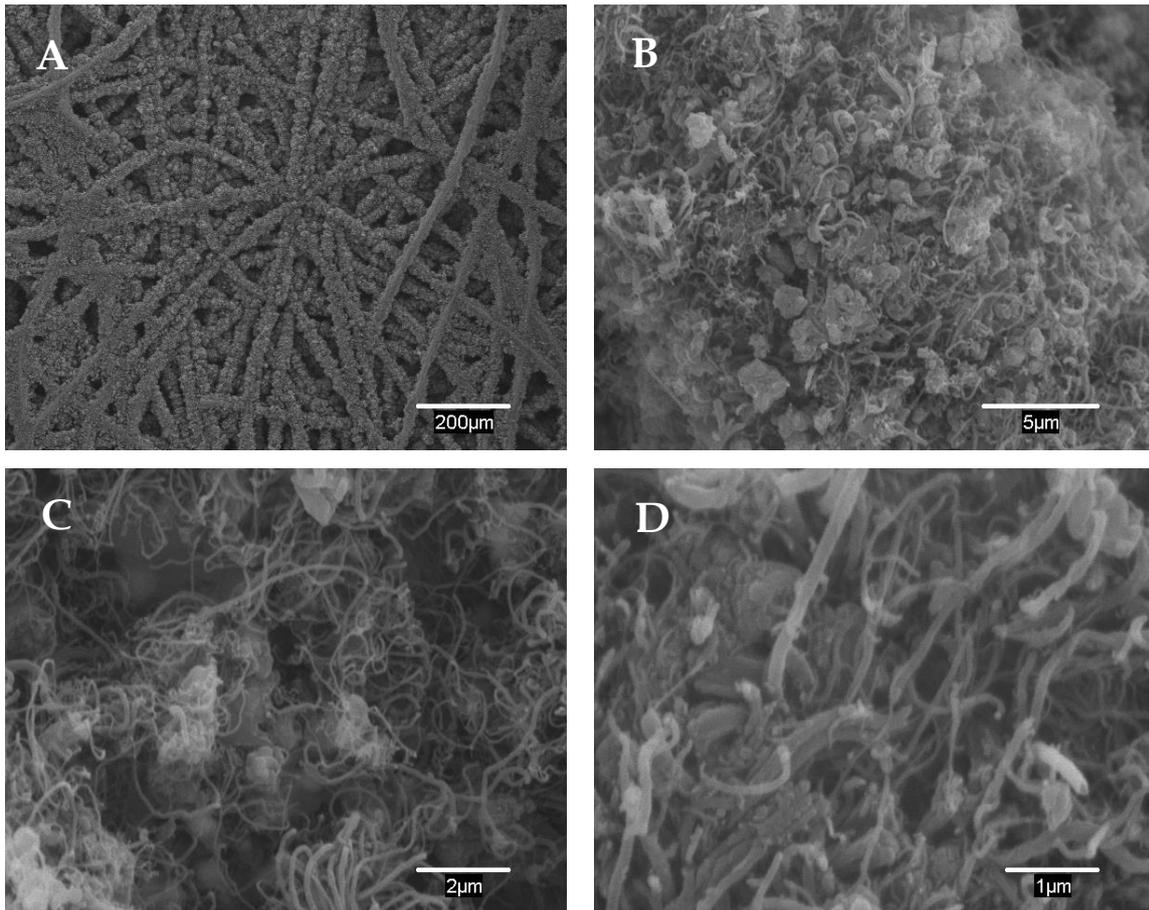


Figura V-53: Imágenes SEM de la malla 10AL3 AISI 316L tras reacción a 700 °C, con oxidación súbita a 700 °C.

Tras oxidación súbita a 800 °C, se obtiene después de reacción el producto mostrado en las micrografías de la Figura V-54; se aprecia un predominio de material nanocarbonoso con respecto al carbón amorfo.

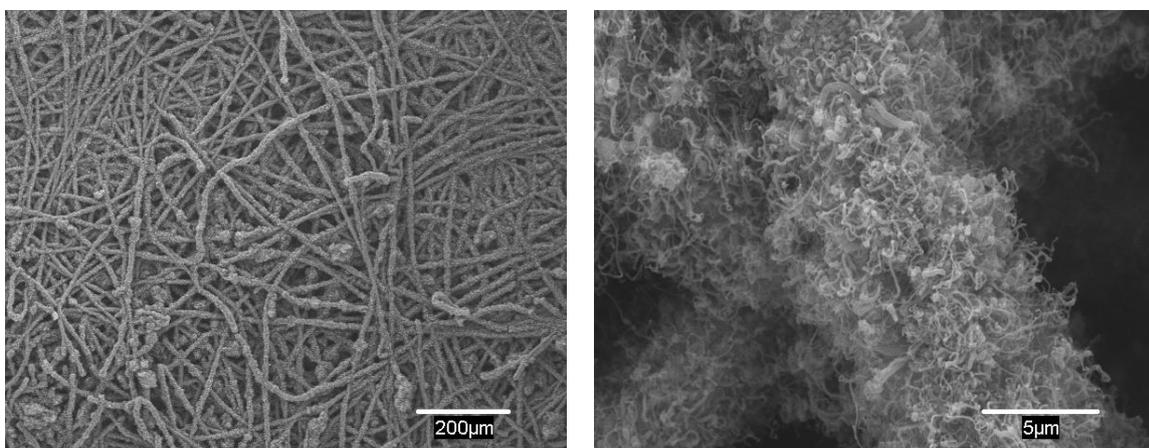


Figura V-54: Imágenes SEM de la malla 10AL3 AISI 316L tras reacción a 700 °C, con oxidación súbita a 800 °C.

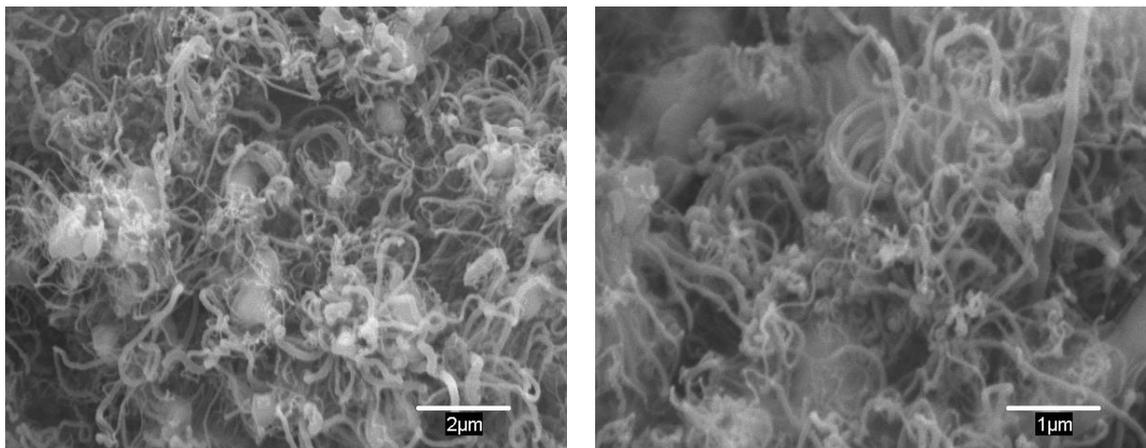


Figura V-54 (cont.): Imágenes SEM de la malla 10AL3 AISI 316L tras reacción a 700 °C, con oxidación súbita a 800 °C.

Por último, cuando el material es sometido a oxidación súbita a 900 °C, se forma una gran cantidad de nanotubos y nanofibras tras reacción (Figura V-55).

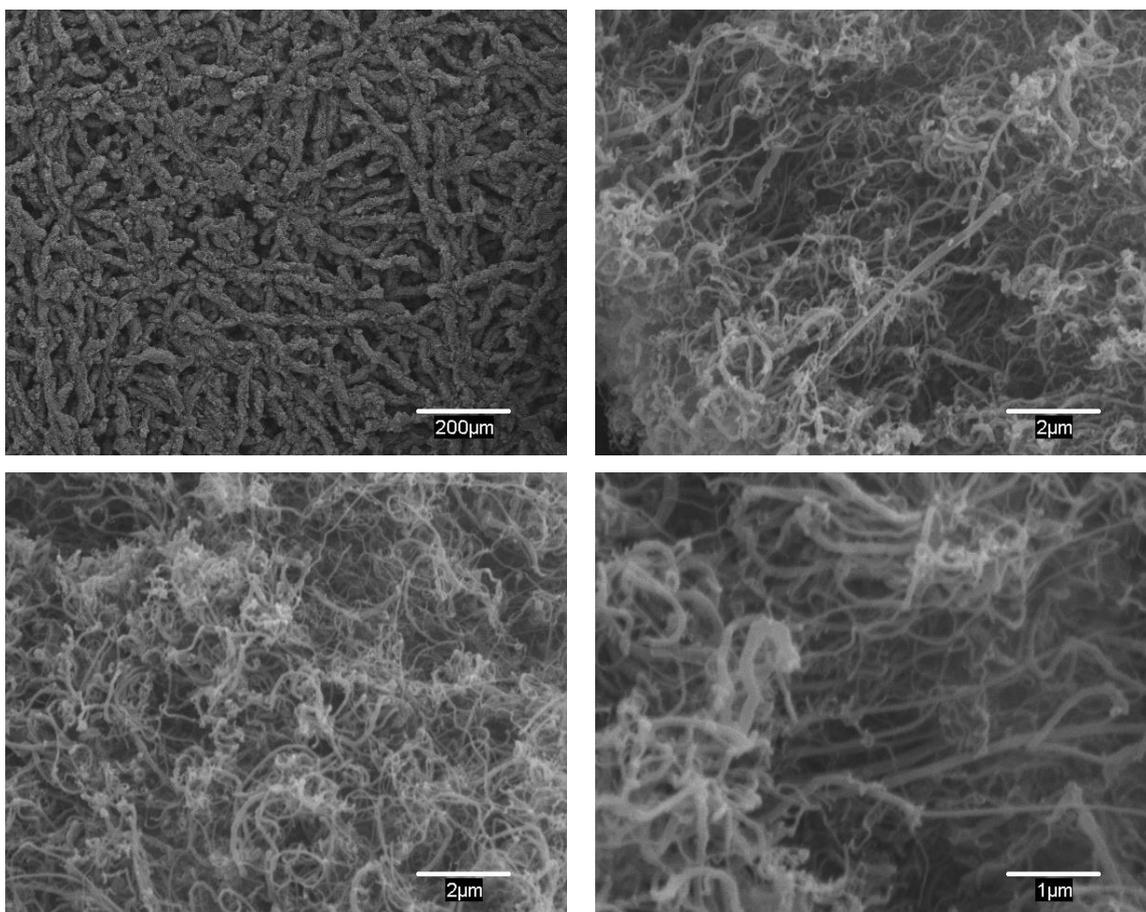


Figura V-55: Imágenes SEM de la malla 10AL3 AISI 316L tras reacción a 700 °C, con oxidación súbita a 900 °C.

No obstante, el soporte se vuelve quebradizo, por lo que este tipo de oxidación y temperatura son descartados.

Con objeto de no fragilizar el material en exceso, se escoge realizar **oxidación convencional a 700 °C** para el resto del estudio cinético.

V.2.3.2.4 Etapa de reducción

Una vez que la malla 10AL3 ha sido oxidada y reducida a 700 °C, la superficie de la misma queda escamada y rugosa (Figura V-56). La reducción se mantiene a 700 °C, y no se analiza su influencia.

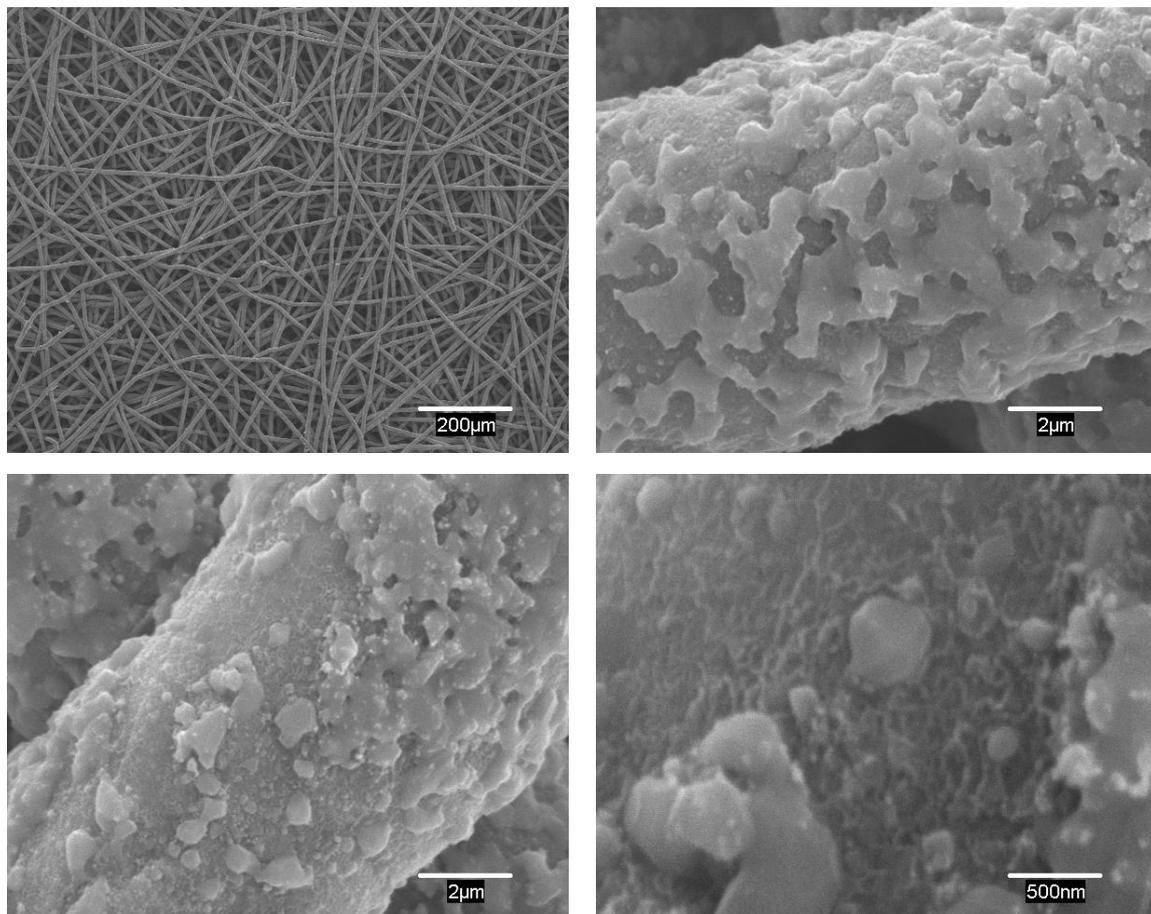


Figura V-56: Imágenes SEM de la malla 10AL3 AISI 316L tras oxidación súbita a 700 °C y reducción a la misma temperatura.

V.2.3.3 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD

Para esta parte del estudio se utiliza malla del tipo 40AL3 debido a las cantidades limitadas disponibles de cada material. Las temperaturas de oxidación y reducción se mantienen en 700 °C, y se utiliza un caudal de reacción de 210 N mL/min (4,76% H₂, 47,62% C₂H₆, 47,62% N₂).

V.2.3.3.1 Temperatura de reacción

Un aumento de la temperatura de reacción produce un notable crecimiento de la cantidad de carbón formada, especialmente al incrementar la temperatura desde 650 hasta 700 °C, tal y como se aprecia en la Figura V-57. A partir de 750 °C la desactivación es mayor. Transcurrida una hora, las curvas de 700 y 750 °C se cruzan y el crecimiento a 700 °C es superior.

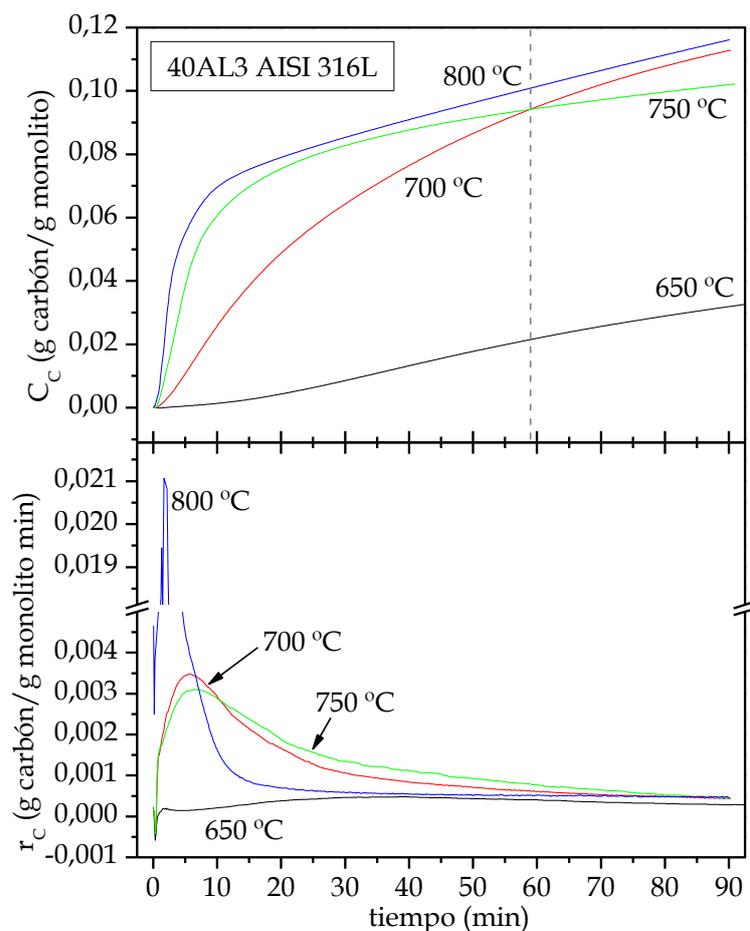


Figura V-57: Influencia de la temperatura de reacción sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c). T^a de oxidación y reducción: 700 °C; alimentación: 4,76% H_2 , 47,62% C_2H_6 , 47,62% N_2 . Material: malla de filtración 40AL3 AISI 316L.

Cuando la reacción se produce a 750 °C, el material formado se concentra en algunas de las fibras que constituyen el soporte, tal y como se observa en las micrografías de la Figura V-58.

A una temperatura de reacción de 800 °C, los nanotubos y nanofibras formados se acortan, se engrosan y disminuyen en número, distribuyéndose de

manera heterogénea sobre la superficie de la malla (Figura V-59). Se observan zonas de los hilos con mayor recubrimiento de material nanocarbonoso que otros.

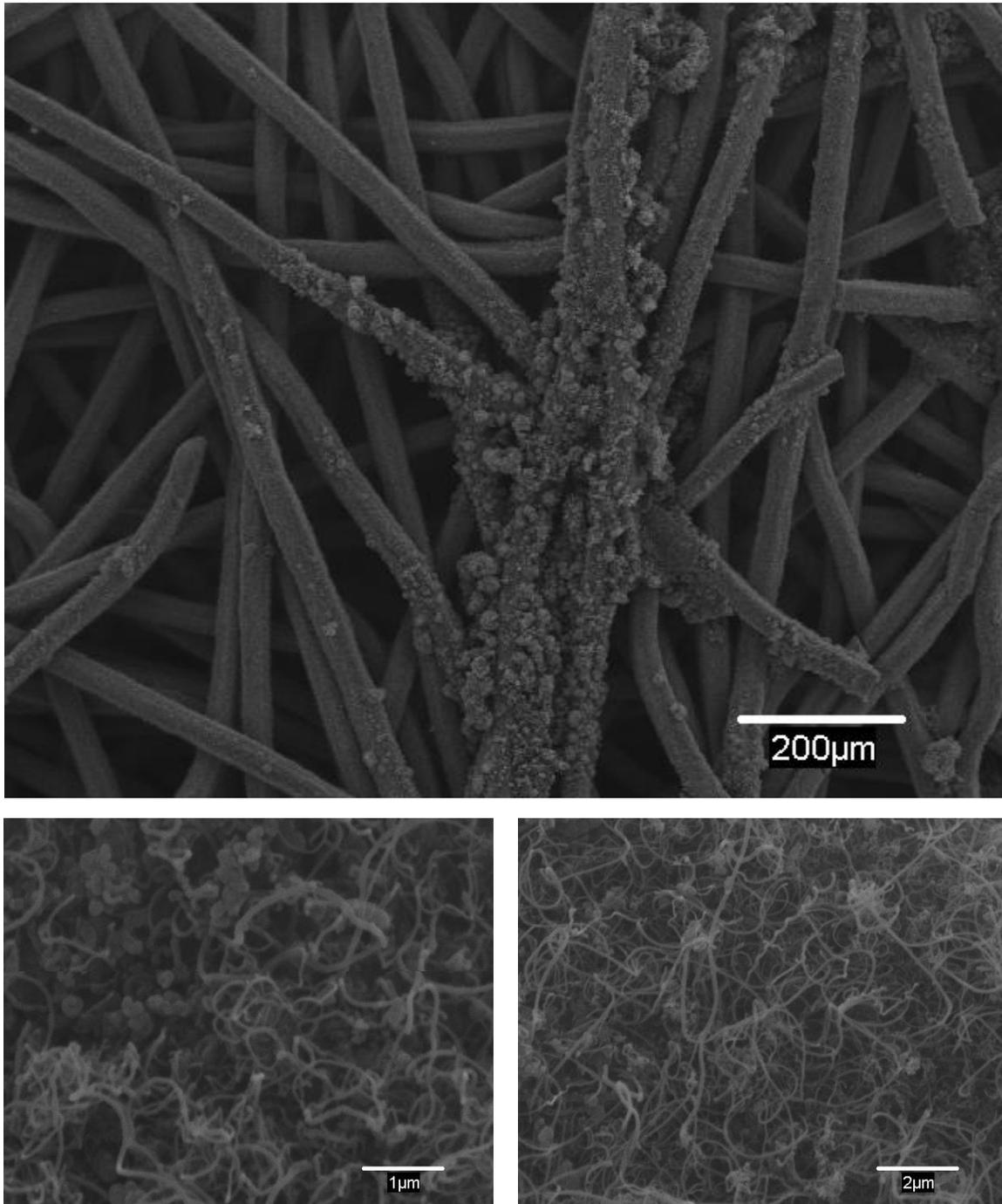


Figura V-58: Imágenes SEM de la malla 40AL3 AISI 316L tras reacción a 750 °C. Alimentación: 4,76% H₂, 47,62% C₂H₆, 47,62% N₂.

Por esta razón una **temperatura de reacción de 700 °C** es adecuada y suficiente para obtener el producto que interesa, y distribuido lo más homogéneamente posible. Además, la oxidación y reducción a la misma temperatura minimiza el estrés térmico que podría experimentar el soporte.

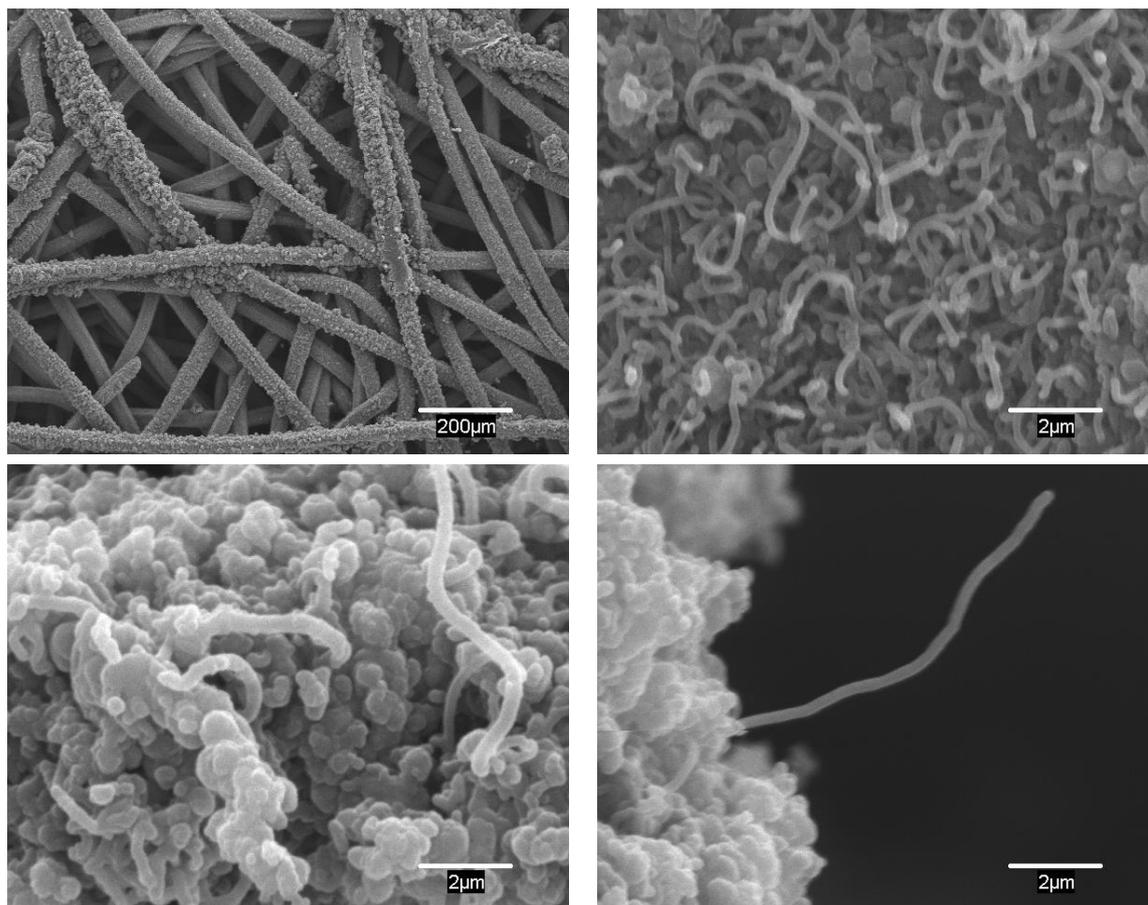


Figura V-59: Imágenes SEM de la malla 40AL3 AISI 316L tras reacción a 800 °C. Alimentación: 4,76% H₂, 47,62% C₂H₆, 47,62% N₂.

V.2.3.3.2 Composición de la alimentación

Para analizar la influencia de la composición de la alimentación se opta por ensayos isoterms, con objeto de evitar el estrés térmico. Las etapas de oxidación, reducción y reacción se realizan a 700 °C.

V.2.3.3.2.1 Presión parcial de hidrógeno

Los caudales de hidrógeno introducidos en alimentación se recogen en la Tabla V-19. El porcentaje de etano se fija en 47,62%.

Los resultados de crecimiento obtenidos se muestran en la Figura V-60. La adición de hidrógeno en reacción implica un descenso de la actividad, similar para los tres porcentajes analizados. En este caso, el hidrógeno ha establecido una competencia por los sitios activos con el hidrocarburo.

Tabla V-19: Caudales de reacción (N mL/min) y porcentajes volumétricos correspondientes. Material: malla de filtración.

	Q ₁	% vol.	Q ₂	% vol.	Q ₃	% vol.	Q ₄	% vol.
C ₂ H ₆	100	47,62	100	47,62	100	47,62	100	47,62
H ₂	0	0,00	5	2,38	10	4,76	25	11,90
N ₂	110	52,38	105	50,00	100	47,62	85	40,48
Total	210	100	210	100	210	100	210	100

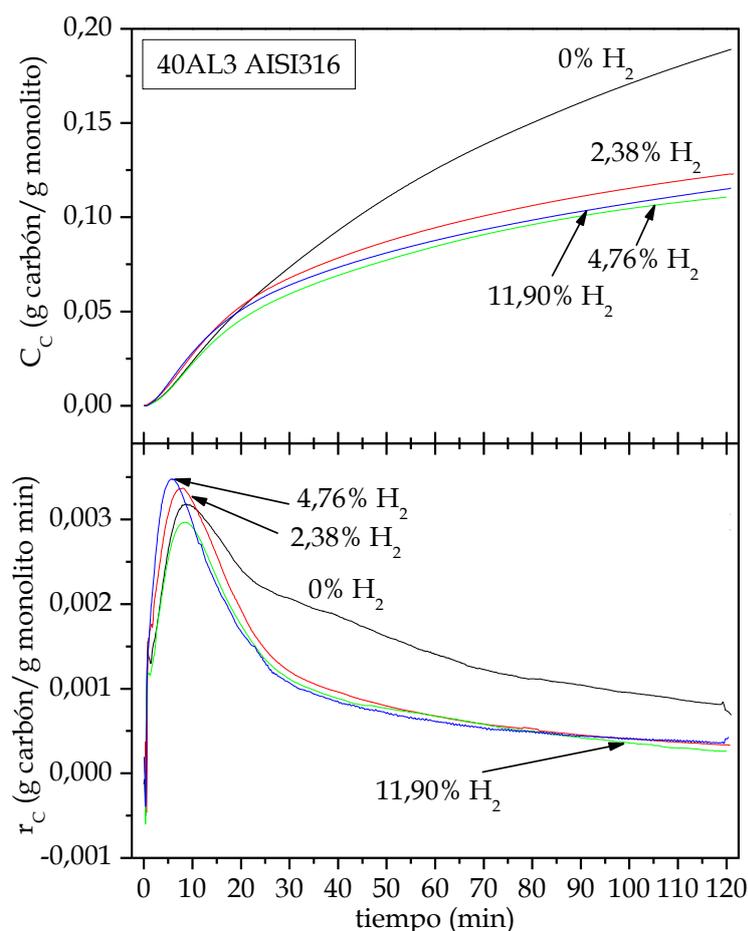


Figura V-60: Influencia de la presión parcial de hidrógeno sobre la evolución de la concentración de carbón (C_C) y de la velocidad de formación de carbón (r_C). T^a de oxidación, reducción y reacción: 700 °C; caudal de reacción: 210 N mL/min. Material: malla de filtración 40AL3 AISI 316L.

En ausencia de hidrógeno, se produce la formación de material nanocarbonoso recubriendo gran parte de las fibras del soporte (Figura V-61), así como carbón amorfo.

Con un 2,38% de H_2 , el resultado en cuanto a contenido en fibras y carbón amorfo es similar (no mostrado).

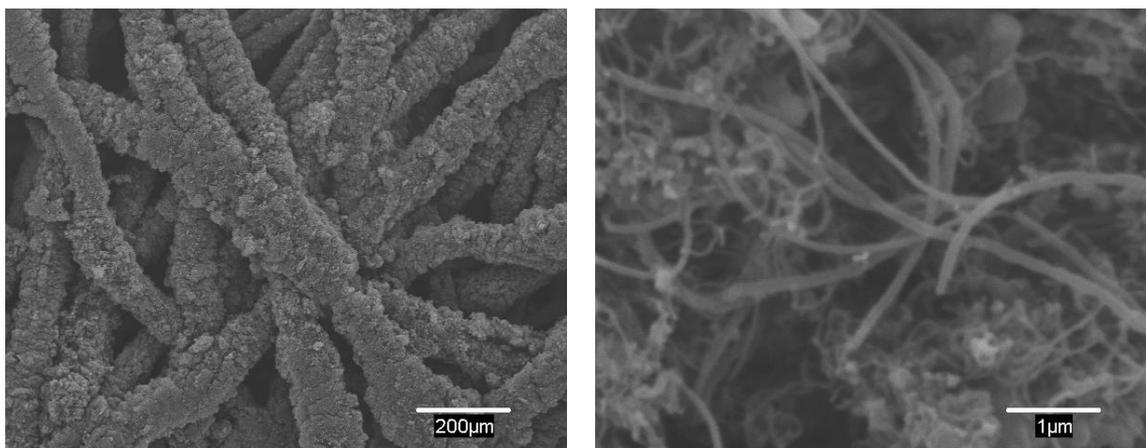


Figura V-61: Imágenes SEM de la malla de filtración 40AL3 AISI 316L tras reacción a 700 °C. Alimentación: 0% H₂, 47,62% C₂H₆, 52,38% N₂.

Duplicando el porcentaje, disminuye el contenido en carbón amorfo, mostrado anteriormente en la Figura V-40.

Con un 11,90% de hidrógeno en reacción, se observa un predominio del carbón amorfo frente a nanotubos y nanofibras de carbono, y la distribución de producto se concentra en algunas zonas (Figura V-62).

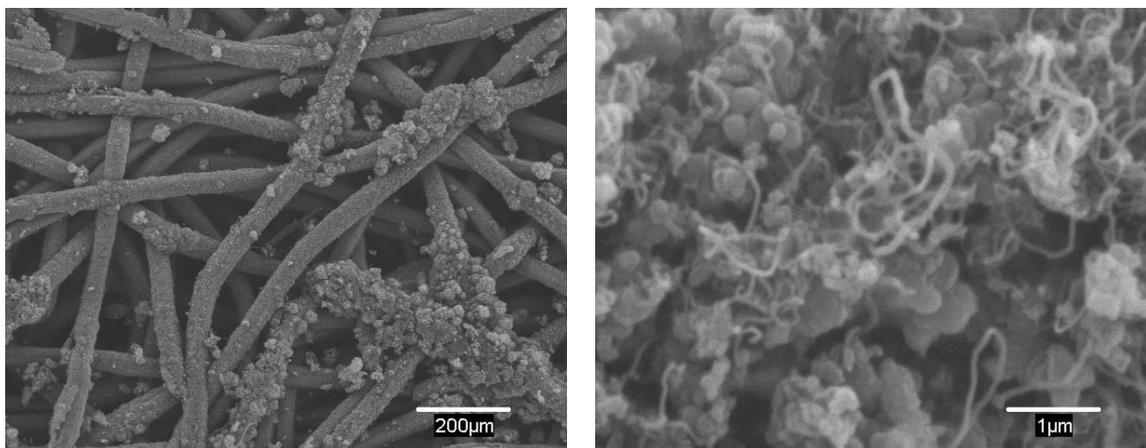


Figura V-62: Imágenes SEM de la malla de filtración 40AL3 AISI 316L tras reacción a 700 °C. Alimentación: 11,90% H₂, 47,62% C₂H₆, 40,48% N₂.

Por ello finalmente se considera adecuado un **4,76% de hidrógeno en reacción** para disminuir la cantidad de carbón amorfo formado, aun en detrimento de la productividad.

V.2.3.3.2.2 Presión parcial de etano

En la Tabla V-20 se muestran los caudales de reacción y sus correspondientes porcentajes volumétricos considerados en este apartado.

Se comprueba que un incremento en el contenido de etano en alimentación conlleva un aumento en el porcentaje de producto depositado, en ausencia de hidrógeno (Figura V-63).

Tabla V-20: Caudales de reacción (N mL/min) y porcentajes volumétricos correspondientes. Material: malla de filtración.

	Q ₁	% vol.	Q ₂	% vol.	Estándar	% vol.
C ₂ H ₆	70	33,33	100	47,62	100	47,62
H ₂	0	0,00	0	0,00	10	4,76
N ₂	140	66,67	110	52,38	100	47,62
Total	210	100	210	100	210	100

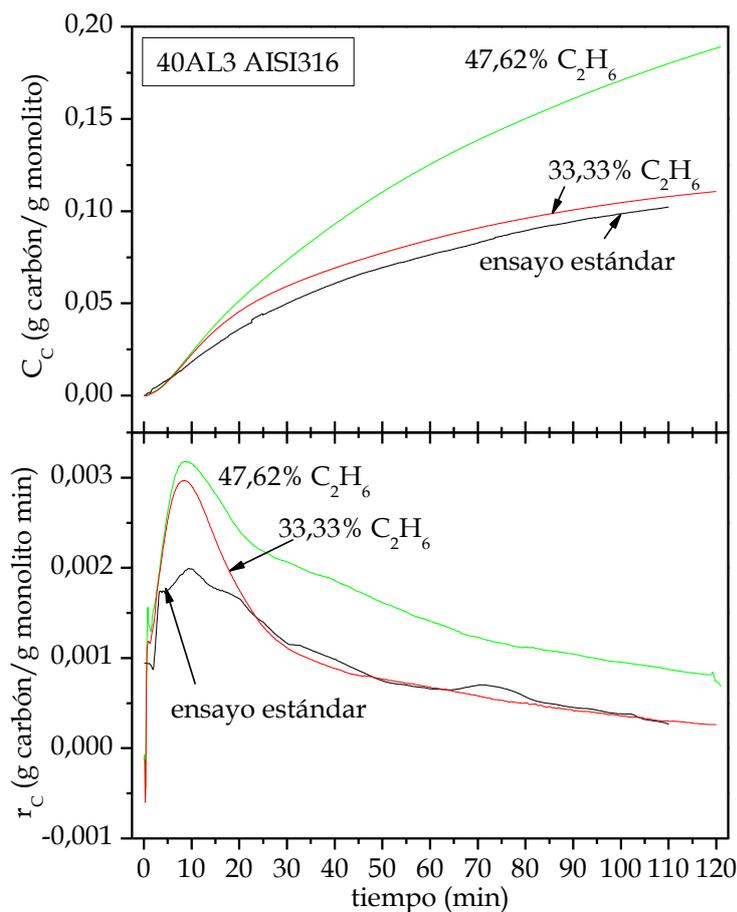


Figura V-63: Influencia de la presión parcial de etano sobre la evolución de la concentración de carbono (C_c) y de la velocidad de formación de carbono (r_c). T^a de oxidación, reducción y reacción: 700 °C; caudal de reacción: 210 N mL/min. Material: malla de filtración 40AL3 AISI 316L.

Los resultados se comparan con un ensayo estándar (que incluye H₂ en reacción); se observa que la ausencia de hidrógeno en reacción mejora ligeramente la productividad para un mismo porcentaje de etano.

En la Tabla V-21 se recopilan todos los ensayos realizados con malla de filtración, indicando el valor final de concentración de carbón, y el valor máximo de velocidad alcanzado.

Tabla V-21: Resultados experimentales: malla de filtración.

Tipo de malla	Temperatura (°C) (ox./red./reac.)	Caudal reacción		C _C final (%)	r _C max × 10 ³ (g C/g mon. min)
		%H ₂	%C ₂ H ₆		
40AL3 (HCl)	700/700/700	4,76	47,62	16,0	3,64
40AL3	700/700/700	4,76	47,62	11,3	3,48
60AL3	700/700/700	4,76	47,62	12,1	3,06
40AL3	-/700/700	4,76	47,62	4,3	0,92
10AL3	700/700/700	4,76	47,62	21,6	5,65
10AL3	700/-/700	4,76	47,62	26,3	5,06
10AL3	600 (sub.)/700/700	4,76	47,62	20,3	8,22
10AL3	700 (sub.)/700/700	4,76	47,62	59,6	23,45
10AL3	800 (sub.)/700/700	4,76	47,62	78,8	35,36
10AL3	850 (sub.)/700/700	4,76	47,62	42,4	48,52
10AL3	900 (sub.)/700/700	4,76	47,62	104,9	61,48
40AL3	700/700/650	4,76	47,62	4,0	0,48
40AL3	700/700/750	4,76	47,62	10,2	3,10
40AL3	700/700/800	4,76	47,62	11,6	21,07
40AL3	700/700/700	0,00	47,62	18,9	3,16
40AL3	700/700/700	2,38	47,62	12,30	3,70
40AL3	700/700/700	11,90	47,62	11,54	3,65
40AL3	700/700/700	0,00	33,33	11,29	2,95

V.2.3.4 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales

El modelo cinético se aplica a los datos de formación de MNC tras el estudio de oxidación (malla de filtración 10AL3 AISI 316L), y a los ensayos correspondientes al de temperatura de reacción (malla de filtración 40AL3 AISI 316L). Al igual que para la espuma de acero, K_S y t_S se han mantenido nulos. El período de inducción es también muy corto para este material.

V.2.3.4.1 Influencia de la temperatura de oxidación

En la Figura V-64 se comparan los datos experimentales con el modelo cinético.

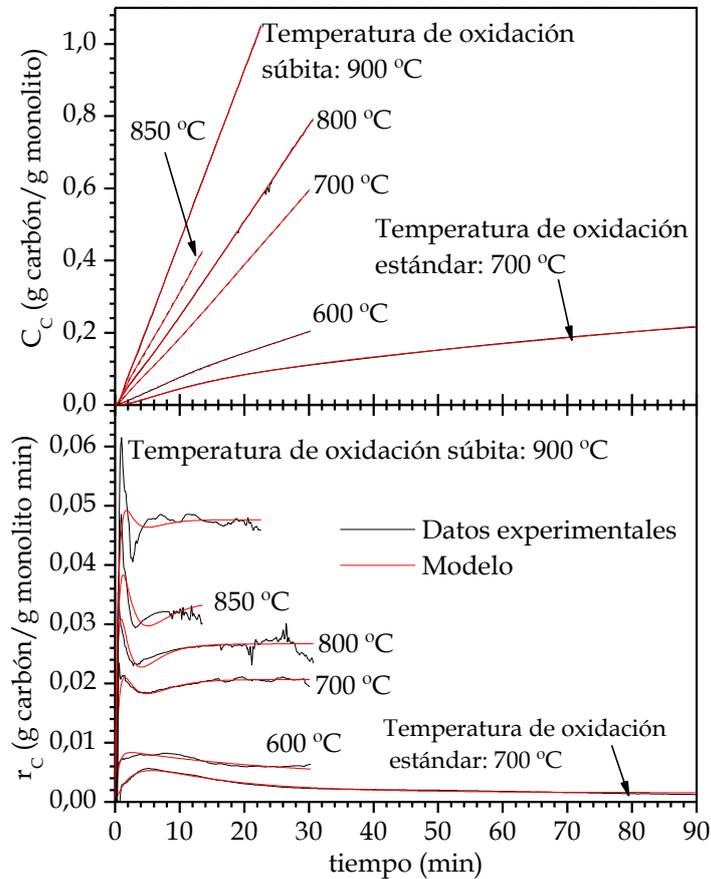


Figura V-64: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de oxidación. Material: malla de filtración 10AL3 AISI 316L.

La Tabla V-22 recoge los parámetros resultantes del modelado cinético de los datos experimentales, que incluyen los correspondientes a oxidación convencional y oxidación súbita. Únicamente se realizó un ensayo a oxidación convencional (700 °C).

La velocidad de carburización intrínseca (j_{C0}) aumenta por lo general con el incremento de temperatura de oxidación súbita, hasta 850 °C. En el caso de oxidación convencional a 700 °C, los valores se asemejan a los de oxidación súbita a 600 °C, ya que la productividad para ambos casos es bastante similar. El parámetro Ψ_s es del mismo orden para todos los casos, excepto a 600 °C, lo que se debe a que el máximo de velocidad se alcanza en torno al mismo instante de

tiempo para las temperaturas de reacción consideradas. A 600 °C este máximo aparece algo adelantado, de ahí el mayor valor del parámetro.

Tabla V-22: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de oxidación. Material: malla de filtración 10AL3 AISI 316L.

T ^a oxidación	j_{CO} ×10 ² (g C/g cat. min)	Ψ_s (min ⁻¹)	Ψ_d (min ⁻¹)	Ψ_r (min ⁻¹)	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s
700 °C	0,876 ± 0,015	0,342 ± 0,011	0,066 ± 0,001	0,048 ± 0,0004	0,1327	0,421
600 °C súbita	0,886 ± 0,011	1,885 ± 0,133	0,021 ± 0,002	0,037 ± 0,012	0,4219	0,638
700 °C súbita	16,354 ± 0,084	0,291 ± 0,002	0,792 ± 0,006	0,437 ± 0,002	0,2065	0,356
800 °C súbita	29,808 ± 1,115	0,330 ± 0,009	1,135 ± 0,046	0,484 ± 0,012	0,2626	0,299
850 °C súbita	32,018 ± 2,156	0,288 ± 0,026	0,882 ± 0,029	0,425 ± 0,025	0,3630	0,325
900 °C súbita	22,994 ± 0,009	0,465 ± 0,029	0,722 ± 0,029	0,603 ± 0,037	0,3185	0,455

K_s (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

Ψ_d y Ψ_r presentan valores del mismo rango desde 700 hasta 900 °C, siendo de un orden inferior para las temperaturas más bajas y oxidación convencional. El cociente j_{CO}/Ψ_d se mantiene en un mismo orden para todos los casos (al igual que a_s), siendo inferior para oxidación convencional. K_s se ha mantenido en torno a cero debido al bajo período de inducción para la malla de filtración, como ya se ha indicado.

V.2.3.4.2 Influencia de la temperatura de reacción

En la Figura V-65 se comparan los datos experimentales con el modelo cinético, y en la Tabla V-23 se muestran los parámetros cinéticos resultantes del modelado.

La constante de carburización intrínseca (j_{CO}) es de menor valor que para los casos de malla 10AL3 analizados en la Tabla V-22, lo que se corresponde con una menor reactividad. También se observa el incremento del valor de este parámetro conforme la temperatura de reacción aumenta. Los valores de Ψ_s son menores que para malla tipo 10AL3, los máximos que aquí se observan (Figura V-65) son de menor valor que los de las curvas anteriores (Figura V-64). Este parámetro

aumenta con el progresivo incremento de la temperatura, destacando el valor para 800 °C. En la Figura V-65 se muestra un detalle con los primeros 12 minutos de las curvas de velocidad de reacción. Ψ_d y Ψ_r aumentan con el progresivo aumento de temperatura, mientras que el cociente j_{CO}/Ψ_d disminuye.

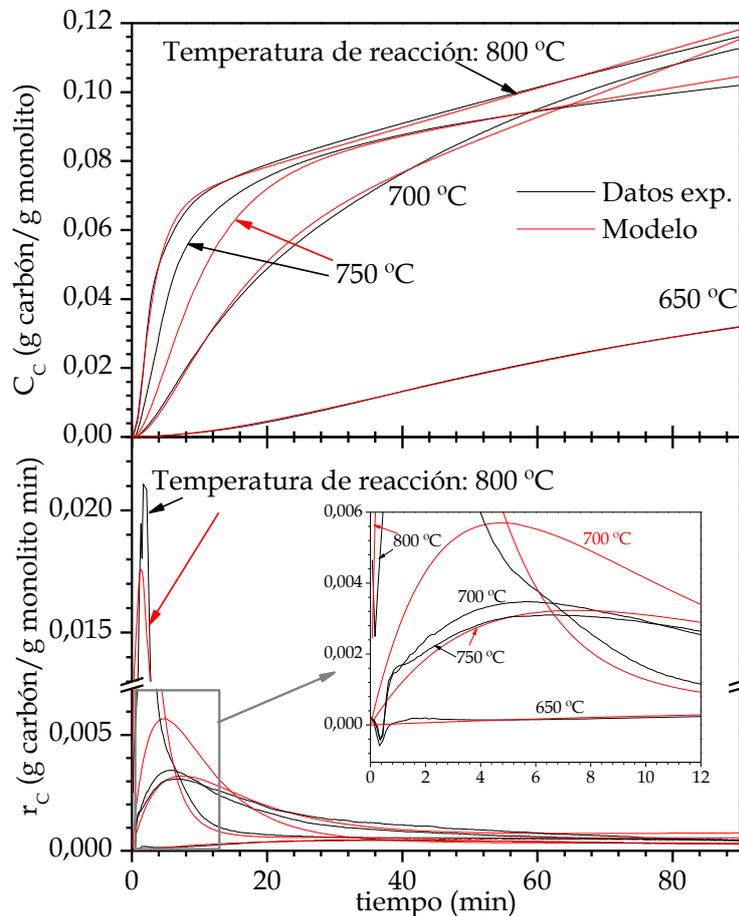


Figura V-65: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de reacción. Material: malla de filtración 40AL 3AISI 316L.

Tabla V-23: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de reacción. Material: malla de filtración 40AL3 AISI 316L.

T ^a reacción	j_{CO} $\times 10^2$ (g C/g cat. min)	Ψ_s $\times 10^2$ (min ⁻¹)	Ψ_d (min ⁻¹)	Ψ_r $\times 10^2$ (min ⁻¹)	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s
650 °C	1,527 ± 0,609	0,218 ± 0,054	0,027 ± 0,007	0,268 ± 0,121	0,5656	0,090
700 °C	4,938 ± 0,879	2,503 ± 0,475	0,133 ± 0,001	2,018 ± 0,001	0,3713	0,132
750 °C	5,007 ± 2,14	6,631 ± 1,821	0,185 ± 0,017	1,639 ± 0,518	0,2706	0,081
800 °C	9,041 ± 6,278	41,131 ± 26,93	0,555 ± 0,066	4,752 ± 1,224	0,1629	0,079

K_S (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

V.2.4 Caracterización de las muestras después de reacción

Además de las imágenes SEM mostradas a lo largo del estudio, las muestras tras reacción se someten a análisis adicionales.

V.2.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Parte de las muestras se analizan mediante microscopía de transmisión electrónica con objeto de visualizar la tipología de producto formado.

La Figura V-66 corresponde a una muestra de malla 40AL3 AISI 316L sometida a oxidación, reducción y reacción a 700°C, en ausencia de hidrógeno durante la etapa de reacción.

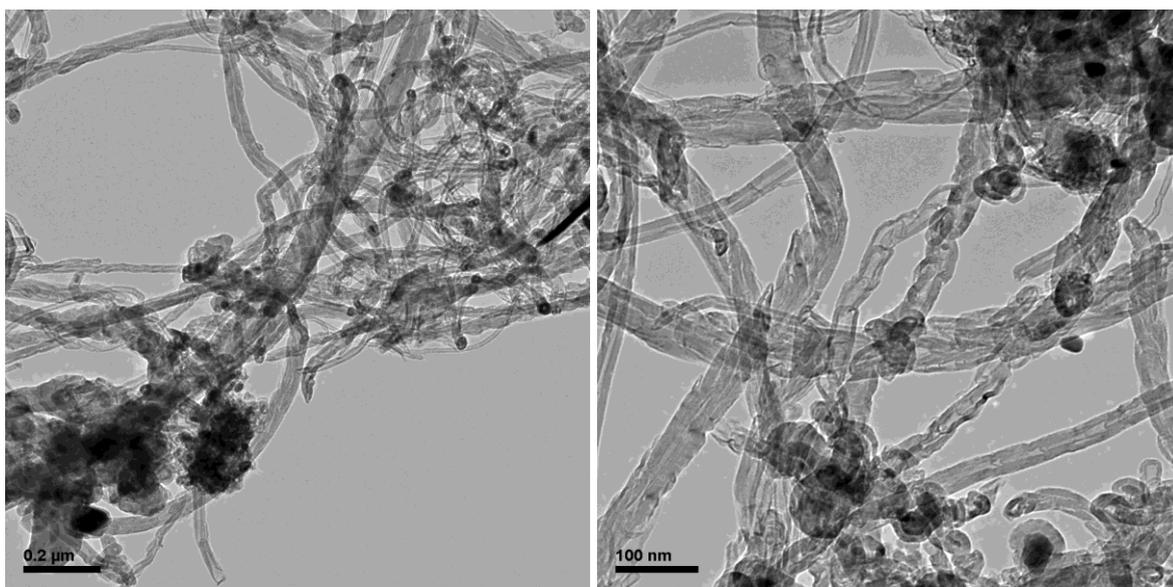


Figura V-66: Micrografías TEM de la malla 40AL3 AISI 316L. Ensayo: oxidación a 700 °C, reducción a 700 °C, reacción a 700 °C. Alimentación: 0% H₂, 47,62% C₂H₆, 52,38% N₂.

En la Figura V-67 se muestra el aspecto de la malla después de un ensayo estándar (condiciones experimentales de la Tabla V-17).

Se observan partículas metálicas de gran tamaño encapsuladas en la zona analizada, y también es posible distinguir estructuras tipo bambú.

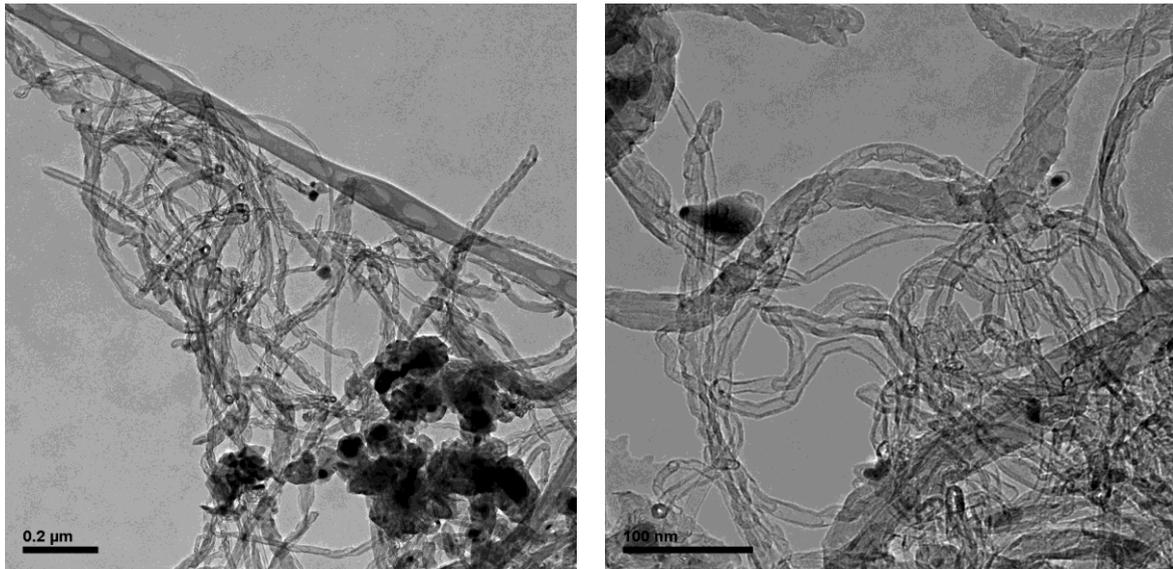


Figura V-67: Micrografías TEM de la malla 40AL3 AISI 316L. Ensayo: oxidación a 700 °C, reducción a 700 °C, reacción a 700 °C. Alimentación: 4,76% H₂, 47,62% C₂H₆, 47,62% N₂.

La Figura V-68 corresponde a una muestra sometida a reacción a 750 °C. Es posible apreciar las capas que constituyen un nanotubo en el detalle de un núcleo metálico encapsulado de la Figura V-69.

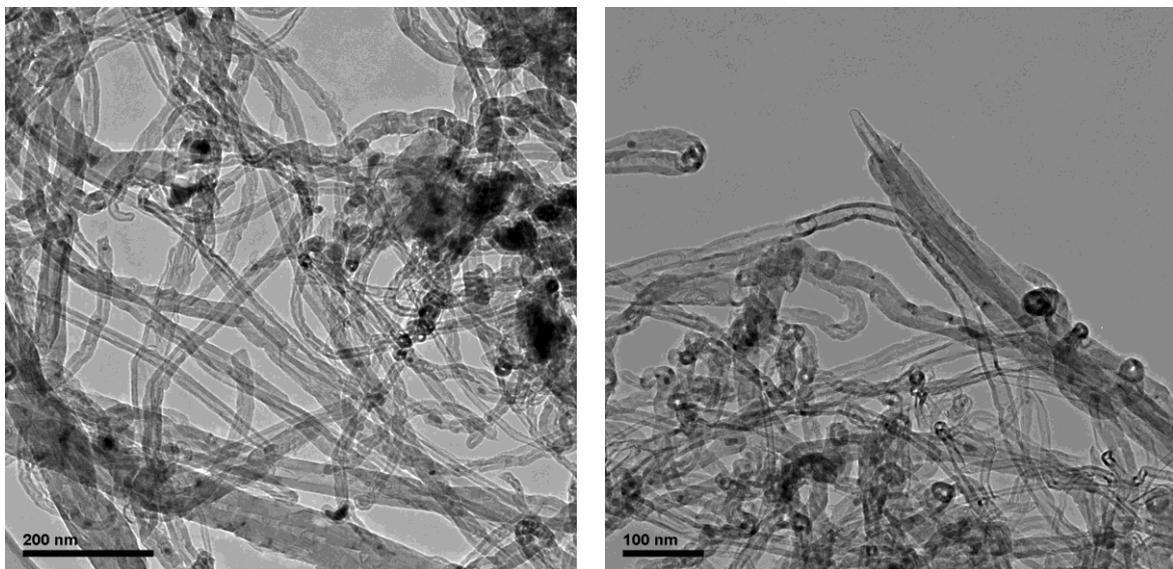


Figura V-68: Micrografías TEM de la malla 40AL3 AISI 316L. Ensayo: oxidación a 700 °C, reducción a 700 °C, reacción a 750 °C. Alimentación: 4,76% H₂, 47,62% C₂H₆, 47,62% N₂.

Por último, la Figura V-70 corresponde a una muestra de malla que previamente ha sido tratada con HCl. La proporción de carbón amorfo formado es aparentemente mayor en la zona analizada.

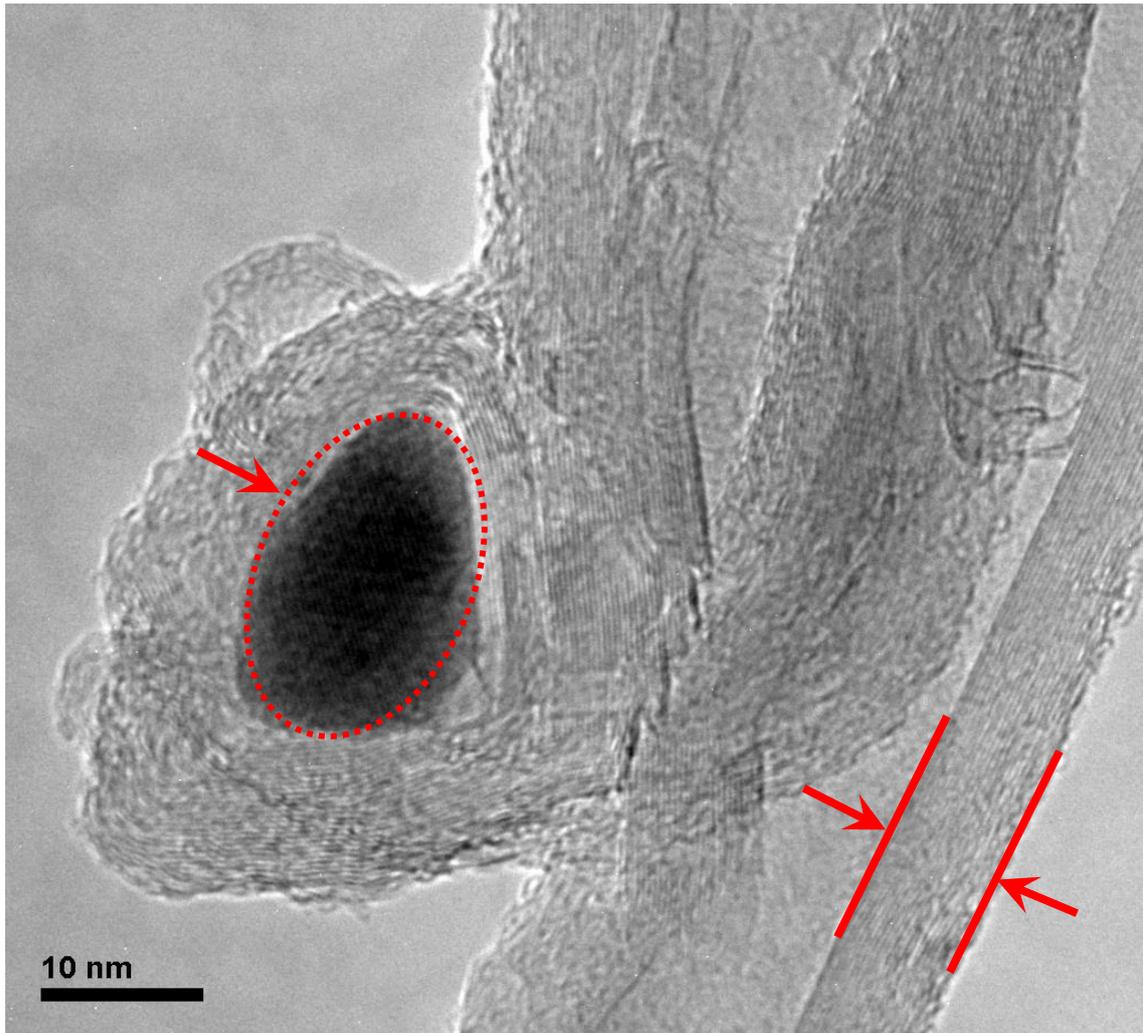


Figura V-69: Detalle de núcleo metálico. Ensayo: oxidación a 700 °C, reducción a 700 °C, reacción a 750 °C. Alimentación: 4,76% H₂, 47,62% C₂H₆, 47,62% N₂.

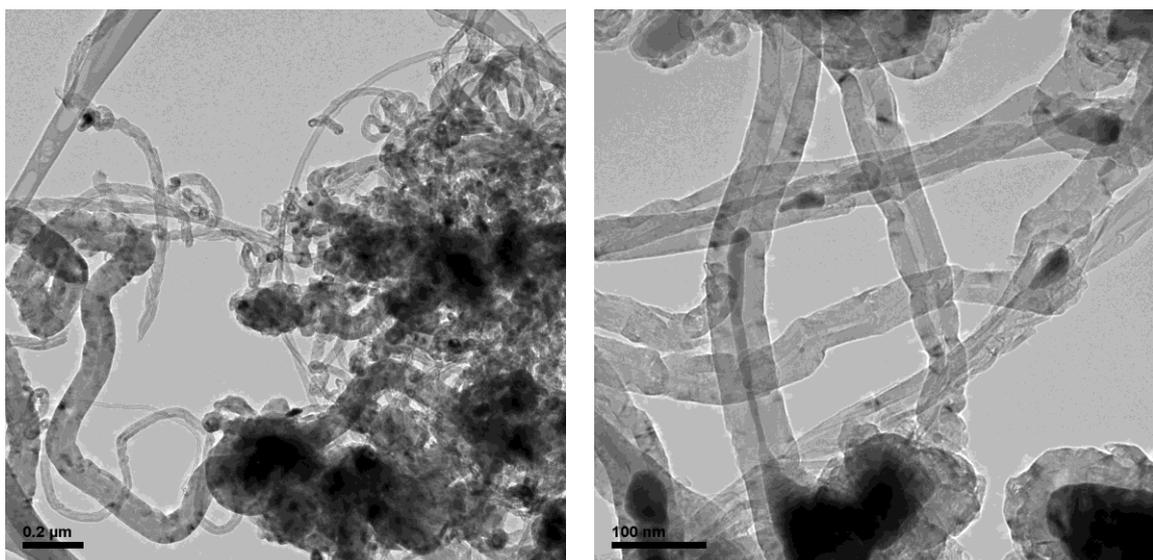


Figura V-70: Micrografías TEM de la malla 40AL3 AISI 316L. Ensayo: pretratamiento con HCl, oxidación a 700 °C, reducción a 700 °C, reacción a 700 °C. Alimentación: 4,76% H₂, 47,62% C₂H₆, 47,62% N₂.

Las micrografías presentadas revelan la heterogeneidad del material nanocarbonoso formado y la presencia de varios tipos de estructuras: nanofibras de carbono, nanotubos de carbono de pared múltiple y carbón amorfo.

Los resultados expuestos confirman el mecanismo de reacción explicado en el presente estudio, observándose una partícula metálica en la punta de algunos de los filamentos formados y como, cuando el carbón no es capaz de difundir a través del agregado metálico, la partícula queda encapsulada y desactivada.

También se confirma que la introducción de una pequeña proporción de hidrógeno en la alimentación y el cambio en la temperatura de reacción no produce grandes cambios en el tipo de material formado.

V.2.4.2 Espectroscopía Raman

Esta técnica se aplica a la malla 40AL3 AISI 316L. Los principales resultados de este ensayo se muestran en la Tabla V-24. El cociente I_D/I_G da una idea del grado de cristalinidad de las muestras consideradas, tal y como se comentó en el capítulo IV.

Tabla V-24: Resumen de los resultados experimentales de los principales ensayos (40AL3 AISI 316L).

Temperatura oxidación (°C)	Temperatura reducción (°C)	Reacción			C_C final (%)	$r_{C\ max} \times 10^3$ (g C/g monolito min)	I_D/I_G^a
		Temp. (°C)	%H ₂	%C ₂ H ₆			
700 ^b	700	700	4,76	47,62	16,0	3,64	0,6984
700	700	700	4,76	47,62	11,3	3,48	0,6623
700	700	750	4,76	47,62	10,2	3,10	0,7575
-	700	700	4,76	47,62	4,3	0,92	0,7463
700	700	700	0	47,62	18,9	3,16	0,8197
700	700	700	11,9	47,62	11,5	3,65	0,6897

^a Determinados mediante espectro Raman (no mostrado).

^b Material pretratado con HCl

Cabe destacar la buena calidad del producto obtenido. Si el producto hubiese consistido exclusivamente en nanotubos de pared simple sólo se hubiera observado banda G. La presencia de la banda D hace referencia tanto a la existencia de carbón amorfo como a la de tubos con imperfecciones y paredes

múltiples (confirmado por las micrografías TEM). De los experimentos comparados, el ensayo estándar (destacado en la Tabla V-24) presenta los mejores resultados de cristalinidad. Prescindir de la etapa de oxidación o eliminar el aporte de hidrógeno en reacción implican una merma en la cristalinidad (incremento en el cociente I_D/I_G).

V.2.4.3 Superficie específica BET

La superficie específica de la malla de filtración del tipo 10AL3, después de un ensayo bajo condiciones estándar, es de $19,4583 \pm 0,0852 \text{ m}^2/\text{g}$.

V.2.4.4 Ensayos de adherencia

Para analizar la adherencia se seleccionan dos muestras de malla del tipo 40AL3, ambas sometidas a oxidación, reducción y reacción bajo condiciones isoterma (700 °C) que difieren en las composiciones de la alimentación ($\text{N}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6$). Las características de las mismas se recogen en la Tabla V-25.

Tabla V-25: Características de las muestras sometidas a ensayo de adherencia. Material: malla de filtración 40AL3 AISI 316L.

Muestra	Peso inicial (mg)	Caudal de reacción (N mL/min) ($\text{N}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6$)	Peso final (mg)	Producto depositado (mg)
1	632,1	170/0/70	700,5	68,4
2	589,8	105/5/100	660,1	70,3

A continuación, se toman fracciones de estas dos muestras (1A, 1B, 2A y 2B), y se someten a ensayo en agua o etanol. Se considera que la distribución de producto es uniforme. Finalmente se obtienen los resultados de la Tabla V-26.

Tabla V-26: Resultados de las pruebas de adherencia en el baño de ultrasonidos. Material: malla de filtración 40AL3 AISI 316L.

Muestra	Peso inicial (mg)	Peso producto (mg)	Disolvente	Peso final (mg)	Pérdida de producto (mg)
1A	200,2	19,5	Agua	197,7	2,5 (12,8%)
2A	191,3	20,4	Agua	189,4	1,9 (9,3%)
1B	209,7	20,5	Etanol	204,2	5,5 (26,7%)
2B	201,8	21,5	Etanol	195,0	1,9 (31,6%)

La adherencia es mayor en agua, y las dos muestras analizadas pierden únicamente en torno a un 9-13% de producto. Cuando el agua es sustituida por etanol, la adherencia disminuye, y se pierde en torno a un 30% de producto.

V.3 ESPUMA DE INCONEL

Inconel ® es una marca registrada de la Special Metals Corporation que se refiere a una familia de superaleaciones austeníticas basadas en el níquel y el cromo. Se usan típicamente en aplicaciones a altas temperaturas.

Las composiciones de estas aleaciones son variadas, pero de manera predominante contienen níquel, con cromo como segundo elemento en cantidad. En la Tabla V-27 se muestra la composición teórica de alguna de estas aleaciones. En la Figura V-71 se observa el aspecto macroscópico de este material.

Tabla V-27: Composición teórica de diferentes aleaciones de Inconel. Fuente: Special Metals Corporation.

	Composición química teórica (% masa)													
	Ni	Cr	Fe	Mo	Ni	Mn	Cu	Al	Ti	Si	C	S	P	B
600	72	14-17	6-10				1	0,5			0,5	0,15	0,015	
617	44,2-56	20-24	3	8-10		10-15	0,5	0,5	0,8-1,5	0,6	0,5	0,15	0,015	0,015
625	58	20-23	5	8-10	3,15-4,15	1	0,5		0,4	0,4	0,5	0,10	0,015	0,015
718	50-55	17-21	balance	2,8-3,3	4,75-5,5	1	0,35	0,2-0,8	0,65-1,15	0,3	0,35	0,08	0,015	0,015

Las aleaciones de Inconel son materiales resistentes a la oxidación y corrosión, adecuados para prestar servicio en ambientes extremos. Cuando se calienta, sobre esta aleación se forma una capa protectora de óxido pasivado, estable y gruesa, que protege al material de ataques posteriores. Su fuerza se mantiene en un amplio rango de temperaturas.

La ventaja de utilizar este tipo de soporte es su contenido metálico, lo que supone una alternativa a los soportes cerámicos cubiertos posteriormente con partículas de níquel (Kovalenko et al., 2009). Pham-Huu y colaboradores (2006) recurrieron a fieltros macroscópicos de carbono como soporte para la impregnación en níquel y posterior crecimiento de material nanocarbonoso. En el

caso de Atthipalli y colaboradores (2013), el material base son láminas de cobre que recubren con una fina capa de Inconel de 12 nm. Esta capa actúa como catalizador en la posterior reacción CCVD del xileno y como soporte de las partículas de hierro adicionales que se añaden en la forma de ferroceno durante el proceso. En otras investigaciones se utiliza Inconel combinado con material nanocarbonoso, moliendo ambas fracciones para la creación de un composite reforzado (Chen et al., 2016; Wang et al., 2016 y 2017).

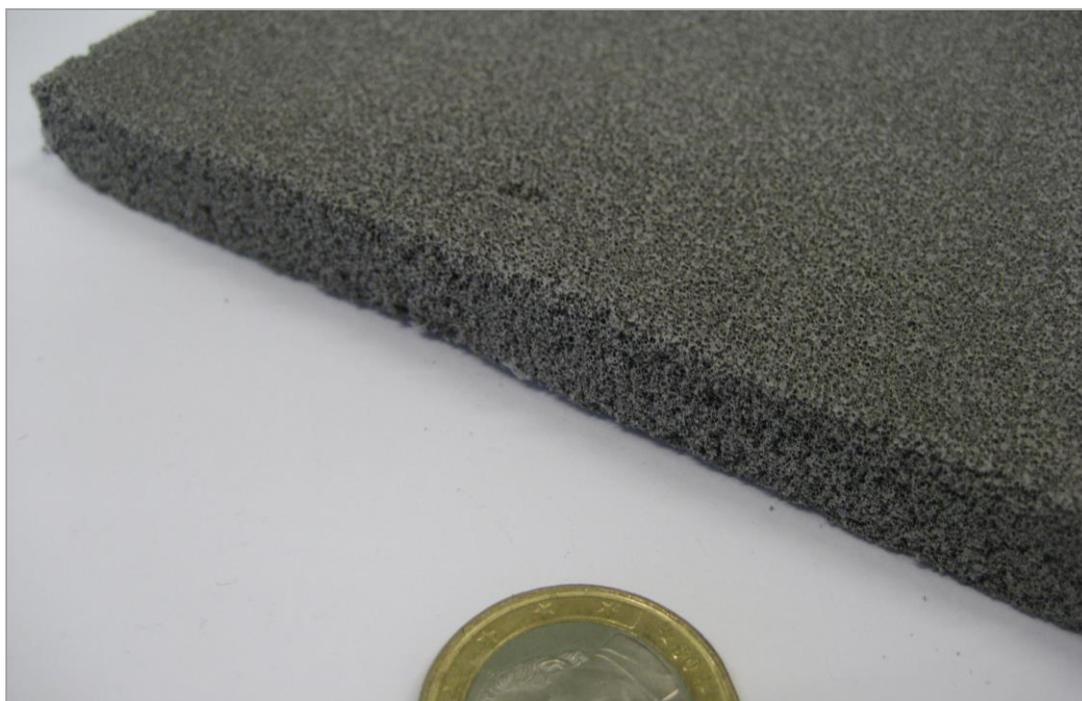


Figura V-71: Aspecto macroscópico de la espuma de Inconel.

V.3.1 Caracterización físico-química del material

V.3.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA)

La composición resultante de estos análisis se muestra en la Tabla V-28:

Tabla V-28: Composición de la espuma de Inconel.

	Espuma de Inconel
% Fe	2,73
% Cr	17,88
% Ni	62,94

V.3.2 Estudio previo del material

Se utiliza un sacabocados manual para elaborar monolitos cilíndricos de similares características, de unos 13 mm de diámetro y unos 20 mm de altura.

A continuación, se llevan a cabo una serie de ensayos para comprobar la repetitividad de los experimentos con este material, realizando todas las etapas a la misma temperatura (700 °C). Las condiciones de dichos ensayos, definidos como estándar, se muestran en la Tabla V-29.

Tabla V-29: Condiciones experimentales de un ensayo estándar. Material: espuma de Inconel.

	Caudal total (N mL/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	%Aire	%N ₂	%H ₂	%C ₂ H ₆
Oxidación	200	700	60	50,00	50,00		
Reducción	200	700	60		50,00	50,00	
Reacción	600	700	30-180		65,00	1,67	33,33

Los resultados de estos experimentos quedan plasmados en la Figura V-72.

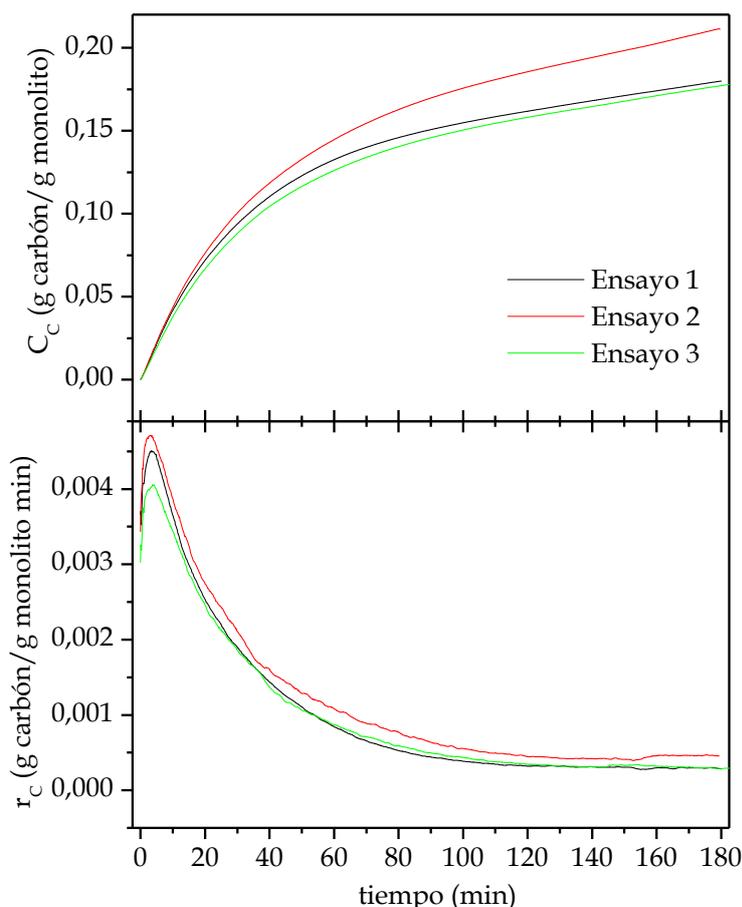


Figura V-72: Estudio de repetitividad de la espuma de Inconel. T^a de oxidación, reducción y reacción: 700 °C; alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

Los ensayos son repetitivos y la concentración final de carbón está en torno a un 15-20%, lo que constituye un buen punto de inicio para el estudio cinético posterior.

V.3.3 Estudio cinético del material

V.3.3.1 Influencia de las etapas de activación

Se analiza la influencia de las temperaturas de oxidación y reducción sobre el tipo y cantidad de producto formado. En la Tabla V-30 se exponen los rangos de las condiciones experimentales consideradas a lo largo del estudio cinético realizado.

Tabla V-30: Rango de las condiciones experimentales durante los ensayos con la espuma de Inconel.

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Caudal (N mL/min)
Oxidación	Desde 500 hasta 800	60	100 aire/100 N ₂
Reducción	Desde 500 hasta 800	60	100 H ₂ /100 N ₂
Reacción	Desde 500 hasta 900	30-180	H ₂ : desde 0 hasta 180; C ₂ H ₆ : desde 0 hasta 250; N ₂ : hasta 600 (caudal total).

V.3.3.1.1 Temperatura de oxidación

En la Figura V-73 se muestra la influencia de la temperatura de oxidación sobre la concentración de carbón y su velocidad de formación. Para estos ensayos se utilizan las siguientes condiciones experimentales: reducción a 700 °C; reacción a 700 °C, caudal total: 600 N mL/min, composición de la alimentación (%H₂/ %C₂H₆/ %N₂): 1,67/33,33/65,00.

Se observa un incremento de la productividad con el progresivo aumento de la temperatura de oxidación. La productividad para la muestra oxidada a 800 °C alcanza un 23% al cabo de una hora de reacción.

La **temperatura de oxidación** seleccionada como óptima desde el punto de vista de la productividad es la de **800 °C**.

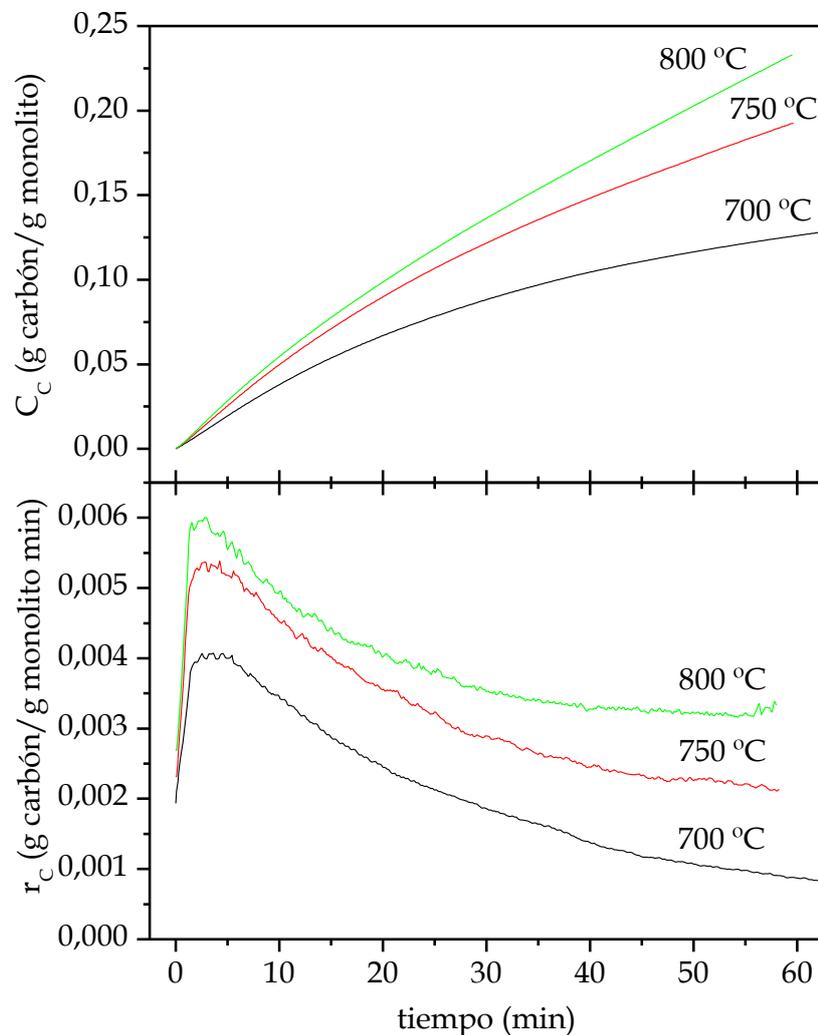


Figura V-73: Influencia de la temperatura de oxidación sobre la evolución de la concentración de carbón (C_C) y de la velocidad de formación de carbón (r_C). T^a de reducción y reacción: 700 °C; alimentación: 1,67% H_2 , 33,33% C_2H_6 , 65,00% N_2 . Material: espuma de Inconel.

A continuación, se incluyen unas micrografías de la espuma después de ser sometida a oxidación a 800 °C (Figura V-74).

Se aprecia que la superficie es rugosa y la presencia de esferas de tamaño variable, con inclusiones de menor tamaño y que podrían tratarse de los constituyentes mayoritarios: las esferas podrían corresponder al níquel, y las inclusiones al cromo.

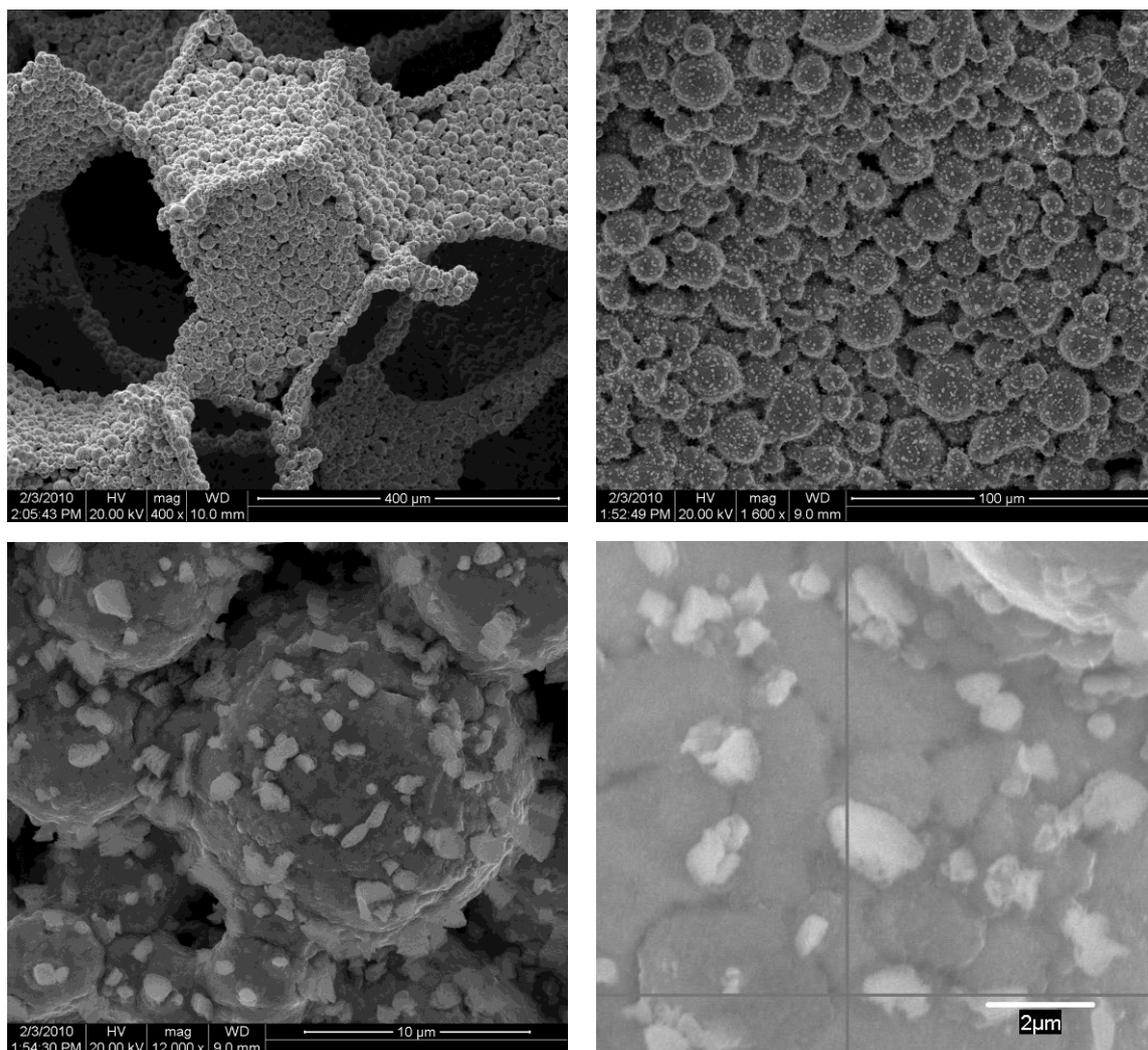


Figura V-74: Imágenes SEM de la espuma de Inconel tras oxidación a 800 °C.

En la Figura V-75 se puede observar el aspecto de la espuma tras reacción a 700 °C. La muestra ha quedado homogéneamente recubierta por producto, y se aprecian nanotubos y nanofibras entrelazados, sin alineamiento vertical. El crecimiento se produce mayoritariamente sobre la superficie de las esferas visibles en las micrografías tras oxidación, mientras que las inclusiones aparentemente no están recubiertas por el mismo tipo de producto.

Estas superaleaciones han sido utilizadas en diversas investigaciones. Por ejemplo, Pal y colaboradores (2010) utilizaron distintas aleaciones de Inconel en forma de láminas. Como fuente de carbono recurrieron a una solución de xilenoferroceno, y pulieron previamente la superficie de los soportes antes de proceder a la reducción y reacción. El tipo de aleación marcó diferencias en la longitud del

material nanocarbonoso formado, pero en cualquier caso obtuvieron bosques de nanotubos sobre la superficie del soporte.

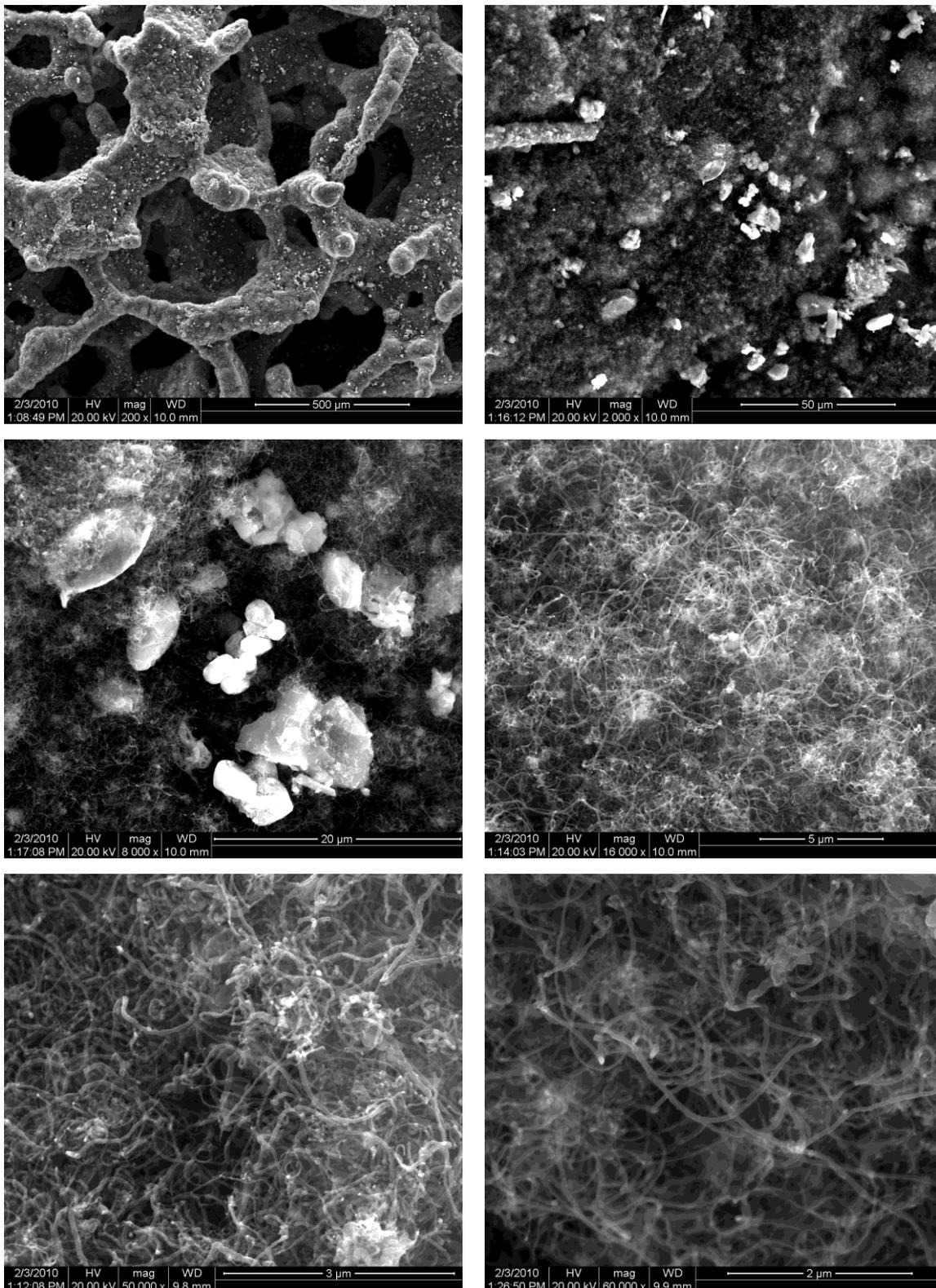


Figura V-75: Imágenes SEM de la espuma de Inconel tras reacción a 700 °C, a temperatura de oxidación de 800 °C. Alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

Yi y Yang (2010) utilizaron durante su investigación láminas de Inconel 600 como soporte y metano como fuente de carbono. La capa de material nanocarbonoso se formó aplicando la técnica CVD de hilo caliente asistido por plasma (HFCVD). Analizaron la influencia de la temperatura de oxidación por encima de 800 °C (hasta 1100 °C). Comprobaron que una oxidación a alta temperatura es un pretratamiento efectivo para potenciar el crecimiento de nanotubos de carbono, y conforme incrementaron dicha temperatura, mejoraron la distribución del producto.

El mismo tipo de soporte fue utilizado por Shin y Jeong (2014), pero en su caso oxidaron el material a 725 °C, y utilizaron acetileno como fuente de carbono. Combinaron el proceso de oxidación con un tratamiento de plasma, lo que incrementó la cantidad de producto formado (especialmente para reacción a 525 °C). De manera más reciente, Pitkänen y colaboradores (2018) también utilizaron láminas de Inconel 600 y acetileno y con una técnica específica, crearon nanotubos sobre el soporte siguiendo un patrón determinado.

En trabajos actuales, Xie et al. (2020) han utilizado composites de espuma de níquel y nanotubos de carbono, que funcionalizaron para estudios de inmovilización enzimática. La modificación de estos composites mediante ácido 4-(1-pirenil) butanoico permite la introducción de grupos carboxilo, posibles puntos de anclaje covalente para la lipasa.

V.3.3.1.2 Temperatura de reducción

Seleccionada la temperatura de oxidación, se analiza la influencia de la temperatura de reducción. La reacción tiene lugar a 700 °C, con un caudal total de 600 N mL/min y composición (%H₂/ %C₂H₆/ %N₂): 1,67/33,33/65,00.

En la Figura V-76 se puede observar un aumento en la productividad al aumentar la temperatura de reducción hasta 700 °C. Aumentos progresivos a partir de esta temperatura implican un paulatino descenso en la producción de carbón.

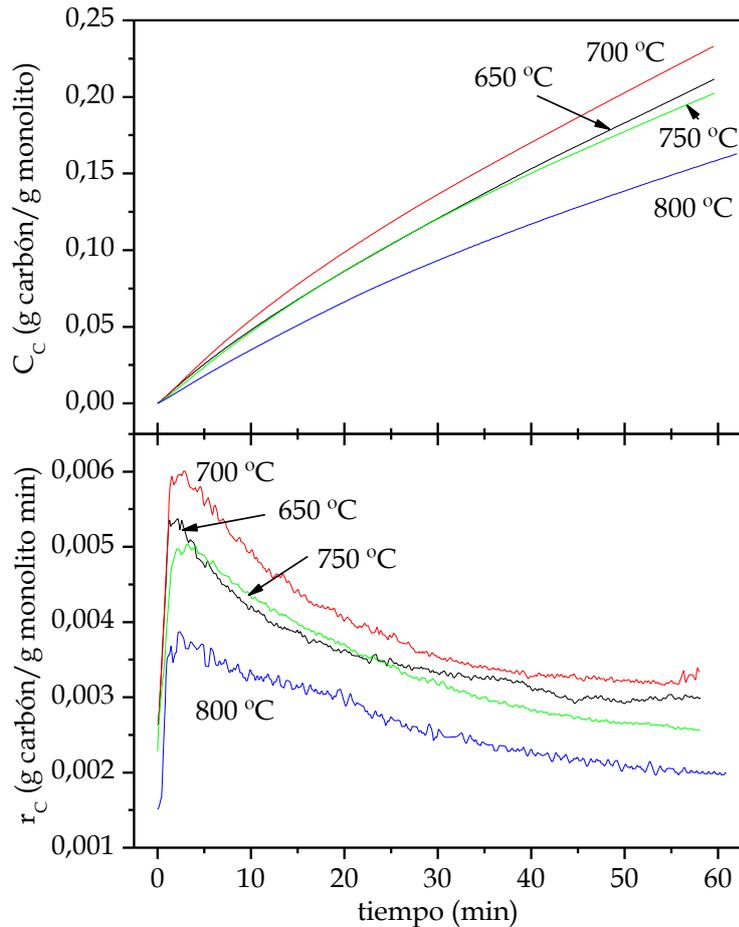


Figura V-76: Influencia de la temperatura de reducción sobre la evolución de la concentración de carbón (C_C) y de la velocidad de formación de carbón (r_C). T^a oxidación: 800 °C; T^a reacción: 700 °C, composición de la alimentación: 1,67% H_2 , 33,33% C_2H_6 , 65,00% N_2 . Material: espuma de Inconel.

A la vista de los resultados obtenidos, se selecciona 700 °C como temperatura de reducción.

V.3.3.2 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD

Fijando una temperatura de oxidación de 800 °C y una de reducción de 700 °C, se procede al análisis de la influencia de las condiciones de reacción.

V.3.3.2.1 Temperatura de reacción

En la Figura V-77 se aprecia el efecto que ejerce la temperatura de reacción sobre la producción de carbón: conforme aumenta la temperatura de reacción, la productividad se ve incrementada.

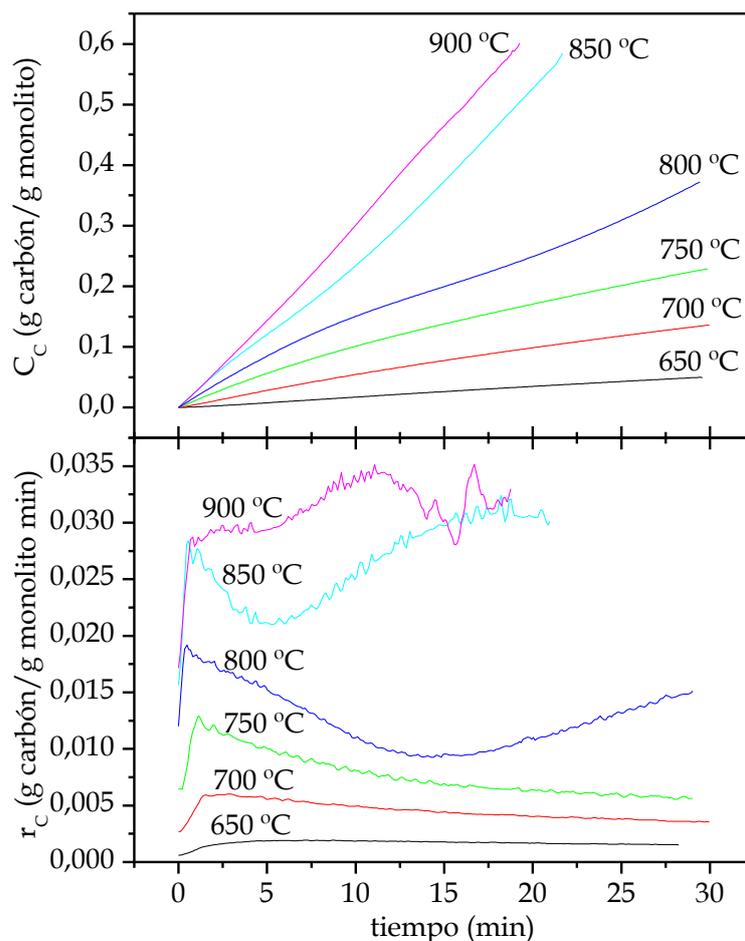


Figura V-77: Influencia de la temperatura de reacción sobre la evolución de la concentración de carbono (C_c) y sobre la evolución de la velocidad de formación de carbono (r_c). T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; alimentación: 1,67% H_2 , 33,33% C_2H_6 , 65,00% N_2 . Material: espuma de Inconel.

Por otra parte, por encima de los 800 °C la estructura de la espuma tiende a desmoronarse. Las estructuras más íntegras son las de reacción a 650 y 700 °C, y por tanto, son las únicas que se analizan mediante microscopía SEM. A elevadas temperaturas el crecimiento es tan elevado, que la estructura queda deformada al quedar cubierta por una gran capa de producto, lo que hace que se pierda la cohesión entre las partículas del material. La Figura V-78 muestra el aspecto de la espuma tras reacción a 650 °C. Se aprecia la formación de fibras, la superficie no queda tan colmatada como a 700 °C (mostrado en la Figura V-75). Para los siguientes apartados se fija una temperatura de reacción de 800 °C.

Du y Pan (2005) recurrieron a espumas de níquel de un 99,9% de pureza como sustrato catalítico en el proceso CCVD en presencia de etileno. La temperatura de reacción ejerció una gran influencia en el tipo de producto

obtenido durante su investigación: a bajas temperaturas, las nanopartículas de níquel formadas durante la fragmentación de la superficie se convirtieron en los puntos de nucleación de los nanotubos de carbono; a temperaturas más altas, se produjo la nucleación en los límites de grano y en los puntos defectuosos.

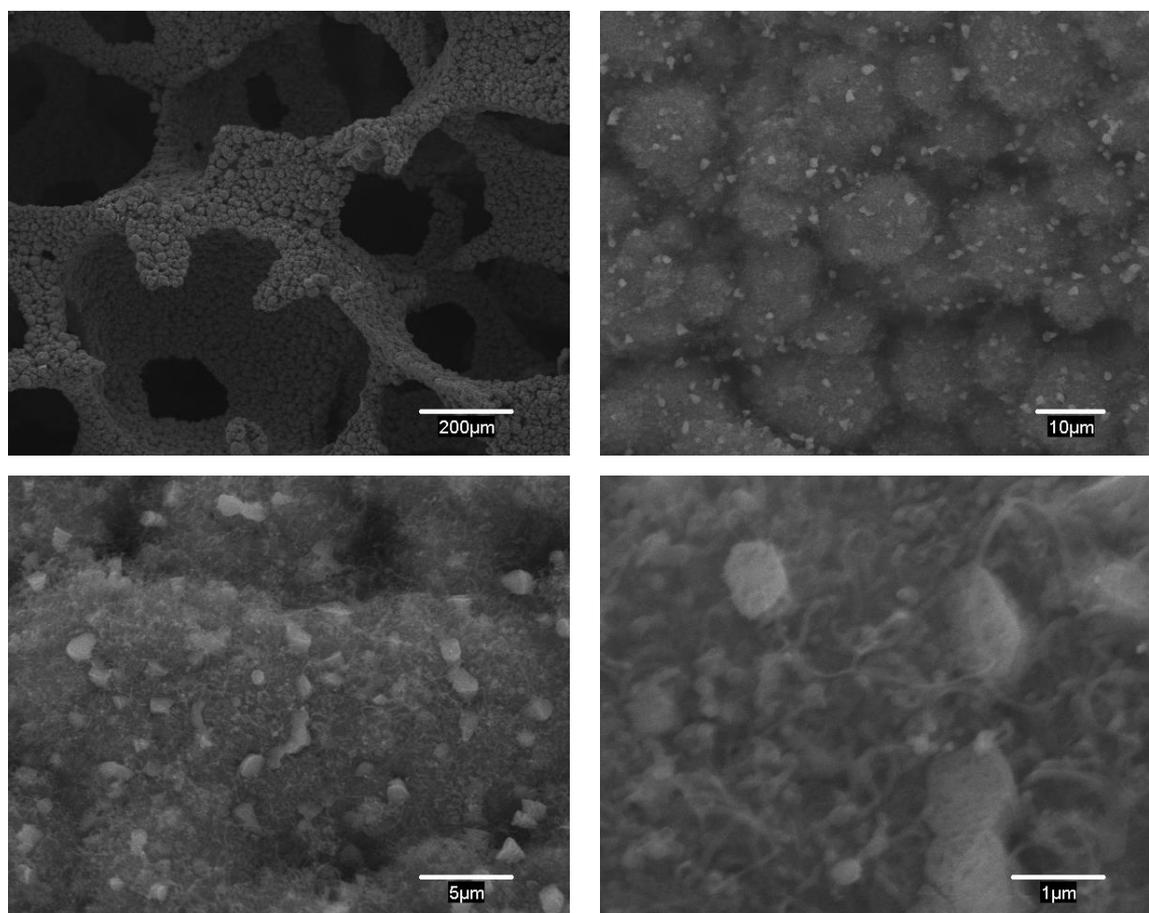


Figura V-78: Imágenes SEM de la espuma de Inconel tras reacción a 650 °C. T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

Gao et al. (2008) utilizaron láminas de Inconel 600 y lograron el crecimiento de conjuntos de nanotubos de carbono con longitudes de hasta 150 μm sobre su superficie y de gran pureza; para ello recurrieron a la pirólisis de ftalocianina de hierro (II) en presencia de un flujo continuo de acetileno. Un paso previo fue la incorporación de una capa de alúmina a la superficie del soporte. La temperatura de síntesis seleccionada en su caso fue de 800 °C y los nanotubos formados se aplicaron como material de electrodo en supercondensadores.

Mu y colaboradores (2016) también realizaron un estudio de crecimiento de material nanocarbonoso sobre espumas de níquel para posteriormente utilizarlos

como agitador catalítico en la oxidación aeróbica del cumeno. Sin embargo, en su caso modificaron la superficie de la espuma incorporándole una capa de Al_2O_3 con objeto de dispersar las partículas de níquel activas y mejorar la fuerza de adhesión entre el material nanocarbonoso y el soporte. En esta investigación comprobaron también que temperaturas de reacción superiores a $750\text{ }^\circ\text{C}$ no eran adecuadas ya que provocaba el crecimiento de coque de manera mayoritaria, en lugar de una capa de material nanocarbonoso como lograron a $700 - 750\text{ }^\circ\text{C}$.

De manera más reciente, Kaur y colaboradores (2020) aplicaron un proceso de CCVD sobre espumas de níquel y espumas de cobre. No obstante, y a diferencia del trabajo que aquí se presenta, sumergieron las espumas previamente en una solución catalítica con objeto de incorporar partículas de catalizador a la estructura. Una vez formada la capa de material nanocarbonoso, depositaron una capa de óxido de grafeno reducido mediante inmersión. Estas estructuras híbridas fueron utilizadas como cátodos fríos en ensayos posteriores.

V.3.3.2.2 Composición de la alimentación

Las temperaturas para esta parte del estudio son oxidación a $800\text{ }^\circ\text{C}$, reducción a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y reacción a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

V.3.3.2.2.1 Presión parcial de hidrógeno

Para analizar la influencia del hidrógeno en reacción se recurren a los caudales de la Tabla V-31:

Tabla V-31: Caudales de reacción (N mL/min) y porcentajes volumétricos correspondientes. Material: espuma de Inconel.

	Q ₁	% vol.	Q ₂	% vol.	Q ₃	% vol.	Q ₄	% vol.	Q ₅	% vol.
C₂H₆	200	33,33	200	33,33	200	33,33	200	33,33	200	33,33
H₂	0	0,00	10	1,67	30	5,00	90	15,00	180	30,00
N₂	400	66,67	390	65,00	370	61,67	310	51,67	220	36,67
Total	600	100	600	100	600	100	600	100	600	100

No se aprecia un incremento en la productividad en el rango de concentraciones analizado, tal y como se percibe en la Figura V-79.

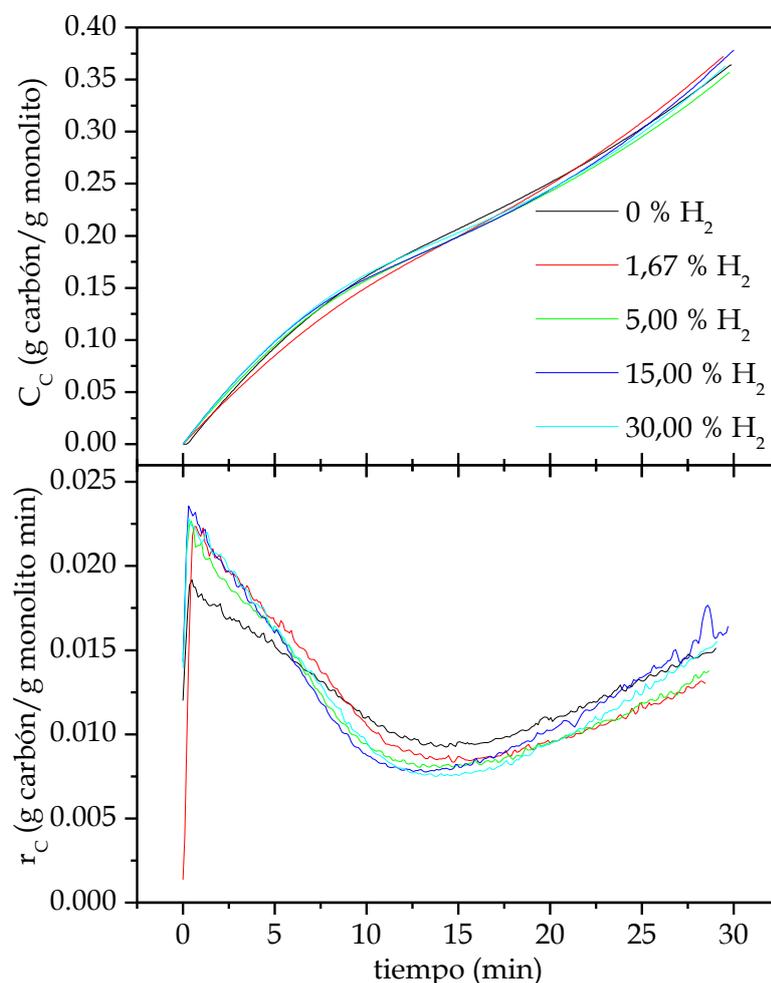


Figura V-79: Influencia de la presión parcial de hidrógeno sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c). T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800 °C. Caudal de reacción: 600 N mL/min. Material: espuma de Inconel.

Por este motivo, el uso de un 1,67% de H_2 (10 N mL/min) es suficiente para garantizar una buena productividad y el tipo de producto obtenido, donde abundan los nanotubos y nanofibras de carbono.

V.3.3.2.2.2 Presión parcial de etano

Los porcentajes de hidrocarburo considerados se muestran en la Tabla V-32. En la Figura V-80 se recogen las curvas de crecimiento para estos ensayos.

Tabla V-32: Caudales de reacción (N mL/min) y porcentajes volumétricos correspondientes. Material: espuma de Inconel.

	Q ₁	% vol.	Q ₂	% vol.	Q ₃	% vol.	Q ₄	% vol.
C ₂ H ₆	100	16,67	150	25,00	200	33,33	250	41,67
H ₂	10	1,67	10	1,67	10	1,67	10	1,67
N ₂	490	81,66	440	73,33	390	65,00	350	56,66
Total	600	100	600	100	600	100	600	100

La formación de producto aumenta con el incremento del contenido en etano, pero a partir de un 33,33% la actividad decae ligeramente a partir de los 15 primeros minutos de reacción. El máximo más acusado de velocidad corresponde al porcentaje de 33,33 de etano. Por tanto, un porcentaje de un 33,33% de etano (200 N mL/min) es suficiente para lograr una buena productividad.

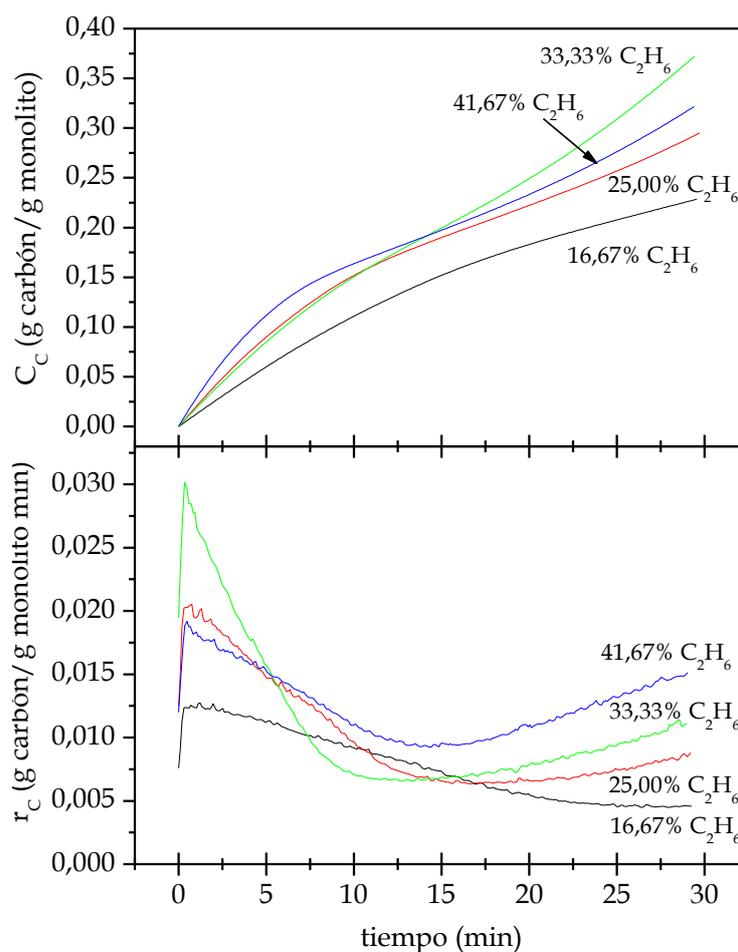


Figura V-80: Influencia de la presión parcial de etano sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c). T^a oxidación: 800 °C; T^a reducción: 700 °C; T^a reacción: 800 °C. Caudal de reacción: 600 N mL/min. Material: espuma de Inconel.

El efecto del porcentaje de hidrocarburo sobre la formación de material nanocarbonoso fue analizado por Lee y Li (2008). Como soporte metálico utilizaron una malla de níquel, y como fuente de hidrocarburo una mezcla de etano y etileno, llevando a cabo la reacción a 750 °C. Durante la pirólisis del etano, el incremento del flujo de gas disminuyó la formación de carbón sobre la superficie. Sin embargo, incrementos similares implicaron una mejora en la formación de producto durante la pirólisis de acetileno.

Esto ocurre debido a los tipos de radicales que se forman durante la quimisorción disociativa del etano (principalmente C_2H_5 y H) y del acetileno (principalmente H y C_2H o CH). Existen diferencias en la energía de unión entre estos radicales y la superficie de níquel: la desorción preferencial de C_2H_5 en el caso del etano crearía una superficie rica en hidrógeno que frenaría la formación de carbono, mientras que la desorción preferencial de H en el caso del acetileno, crearía una superficie carente de H, mejorando la producción.

V.3.3.3 Estudio a bajas temperaturas

Debido a la fragilidad de este material a altas temperaturas, se realizan una serie de ensayos con todas las etapas experimentales a la misma temperatura (para reducir el estrés térmico), y lo más bajas posibles (para preservar la integridad del soporte).

En la Figura V-81 se comprueba la repetitividad de una serie de ensayos isotermos. Se observa que a 500 °C la reactividad es muy baja. A 600 y a 650 °C la repetitividad es alta; a 650 °C se obtiene una concentración de carbón comparable a la obtenida con malla de acero (capítulo IV).

Seleccionando como nueva temperatura de ensayo 650 °C, se analiza la influencia de la presión parcial de hidrógeno y la de etano en reacción.

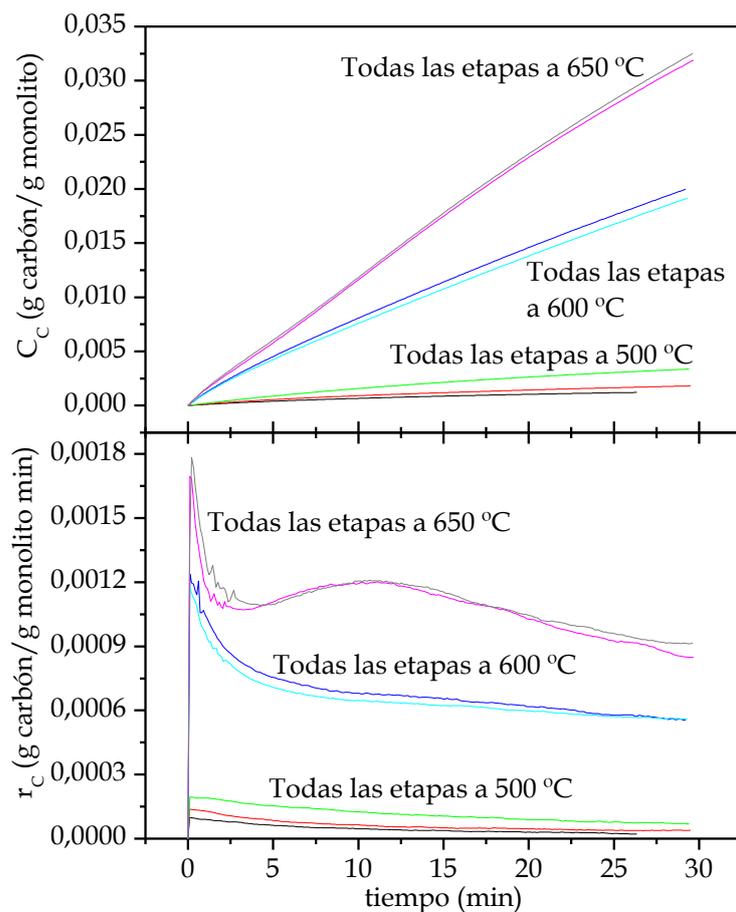


Figura V-81: Estudio de repetitividad a bajas temperaturas de la espuma de Inconel.
Alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

V.3.3.3.1 Influencia de la presión parcial de hidrógeno

Para comprobar la influencia del porcentaje de hidrógeno en reacción se utilizan los caudales indicados en la Tabla V-33.

Tabla V-33: Caudales de reacción (N mL/min) y porcentajes volumétricos correspondientes.
Material: espuma de Inconel.

	Q ₁	% vol.	Q ₂	% vol.	Q ₃	% vol.	Q ₄	% vol.	Q ₅	% vol.
C ₂ H ₆	200	33,33	200	33,33	200	33,33	200	33,33	200	33,33
H ₂	0	0,00	10	1,67	20	3,33	30	5,00	40	6,67
N ₂	400	66,67	390	65,00	380	63,34	370	61,67	360	60,00
Total	600	100	600	100	600	100	600	100	600	100

Los resultados de crecimiento y velocidad de formación de carbón se recogen en la Figura V-82. Se logra una mayor productividad en ausencia de

hidrógeno en reacción. Por otra parte, porcentajes crecientes de hidrógeno en reacción incrementan el máximo inicial de la velocidad de formación de carbón.

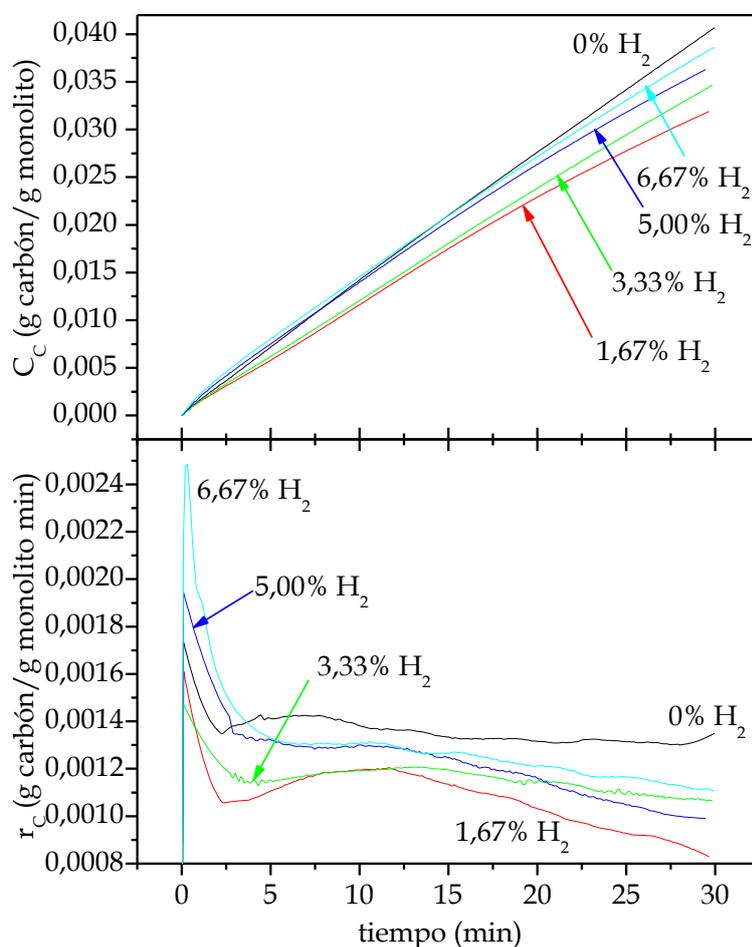


Figura V-82: Influencia de la presión parcial de hidrógeno sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c). Estudio a bajas temperaturas (oxidación, reducción y reacción a 650 °C); 33,33% C_2H_6 en reacción. Material: espuma de Inconel.

La Figura V-83 corresponde a la espuma sometida a reacción en ausencia de hidrógeno. La superficie ha quedado cubierta de manera homogénea de producto (nanofibras y nanotubos cortos y de grosor variable, desde 20 nm hasta 50 nm).

Si se introduce un 6,67% de hidrógeno en reacción, la longitud de las fibras es mayor (Figura V-84), y se aprecian diámetros variables, algunos de hasta 60 nm.

Por tanto, se decide no incluir hidrógeno en reacción a bajas temperaturas al no implicar una mejora en la cantidad, tipología y distribución del producto.

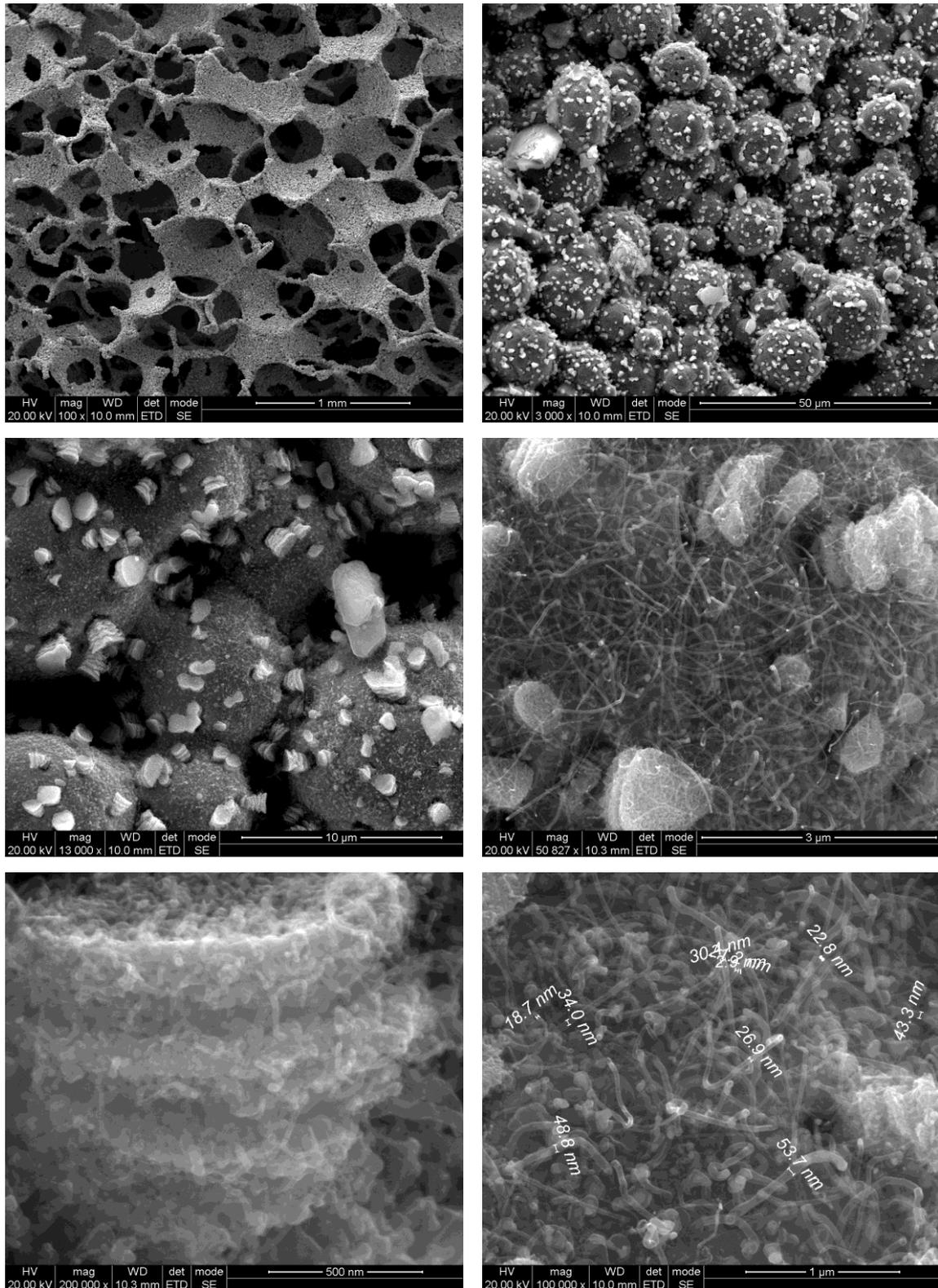


Figura V-83: Imágenes SEM de la espuma de Inconel sometida a oxidación, reducción y reacción a 650 °C. Alimentación: 0% H₂, 33,33% C₂H₆, 66,67% N₂.

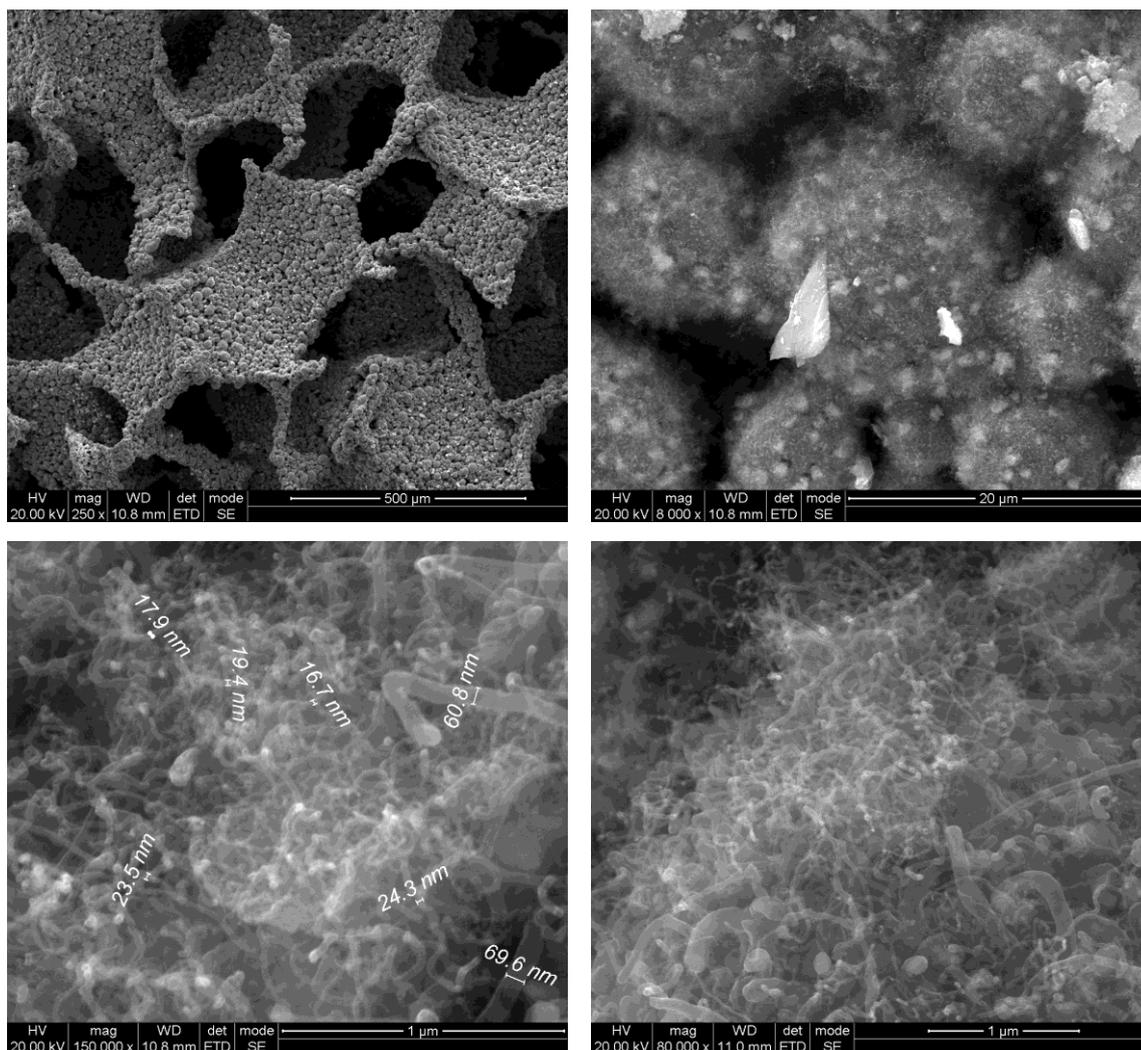


Figura V-84: Imágenes SEM de la espuma de Inconel sometida a oxidación, reducción y reacción a 650 °C. Alimentación: 6,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 60,00% N₂.

V.3.3.3.2 Influencia de la presión parcial de etano

Para comprobar el efecto de la presión parcial del etano a bajas temperaturas, se prescinde de hidrógeno en reacción. Los caudales se muestran en la Tabla V-34. Los resultados experimentales se representan en la Figura V-85.

Tabla V-34: Caudales de reacción (N mL/min) y porcentajes volumétricos correspondientes. Material: espuma de Inconel.

	Q ₁	% vol.	Q ₂	% vol.	Q ₃	% vol.	Q ₄	% vol.
C ₂ H ₆	100	16,67	150	25,00	200	33,33	250	41,67
H ₂	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00
N ₂	500	83,33	450	75,00	400	66,67	350	58,33
Total	600	100	600	100	600	100	600	100

Tal y como se observa en la Figura V-85, el aumento de productividad es progresivo conforme se incrementa la presión parcial de etano en reacción hasta el 33,33%, alcanzándose una productividad de un 40% tras 30 minutos de reacción. A partir de ese porcentaje no hay incremento de la producción.

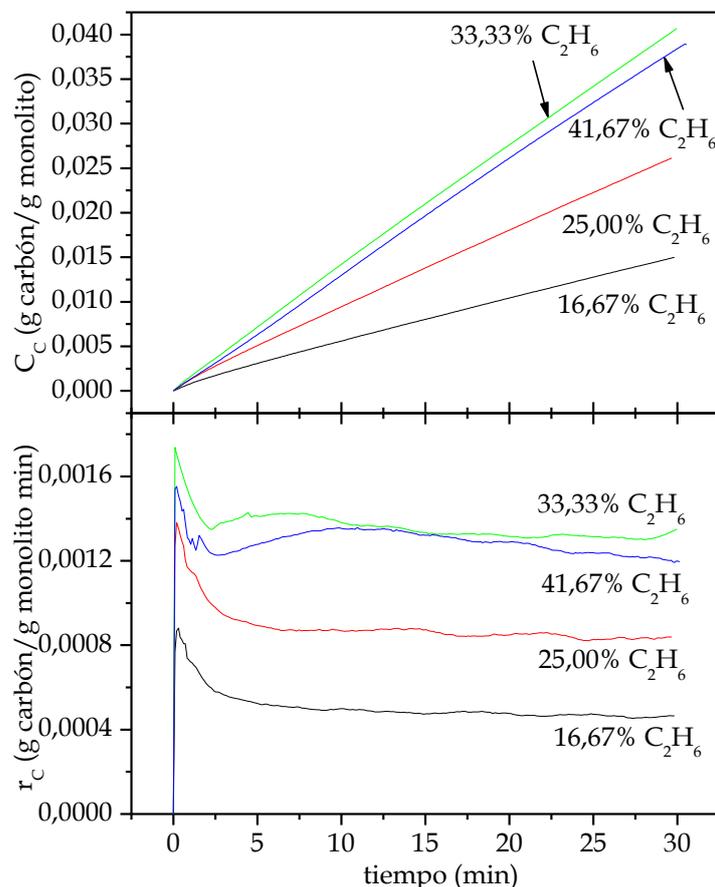


Figura V-85: Influencia de la presión parcial de etano sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c). Estudio a bajas temperaturas (oxidación, reducción y reacción a 650 °C); 0% de H_2 en reacción. Material: espuma de Inconel.

En conclusión, si se opera a bajas temperaturas, la espuma de Inconel requiere una alimentación con un 33,33% de etano, sin hidrógeno. Esto garantiza una adecuada productividad, una distribución homogénea del producto y la integridad de la estructura.

En la Tabla V-35 se recopilan los valores finales de concentración de carbón y velocidad máxima de formación de producto para los ensayos realizados con espuma de Inconel, incluyendo los experimentos realizados a bajas temperaturas:

Tabla V-35: Resultados experimentales: espuma de Inconel.

Temperatura (°C) (ox./red./reac.)	Caudal reacción		C _C final (%)	r _C max × 10 ³ (g C/g mon. min)
	%H ₂	%C ₂ H ₆		
700/700/700	1,67	33,33	12,6	4,07
750/700/700	1,67	33,33	19,0	5,38
800/700/700	1,67	33,33	22,8	6,01
800/650/700	1,67	33,33	20,7	5,38
800/750/700	1,67	33,33	19,8	2,56
800/800/700	1,67	33,33	15,9	3,87
800/700/650	1,67	33,33	4,8	1,94
800/700/750	1,67	33,33	22,4	12,92
800/700/800	1,67	33,33	34,5	22,81
800/700/850	1,67	33,33	55,6	32,38
800/700/900	1,67	33,33	58,3	35,14
800/700/800	0,00	33,33	36,4	22,35
800/700/800	5,00	33,33	35,7	22,66
800/700/800	15,00	33,33	37,8	23,57
800/700/800	30,00	33,33	36,3	22,81
800/700/800	1,67	16,67	22,9	12,74
800/700/800	1,67	25,00	29,5	20,52
800/700/800	1,67	41,67	32,2	30,16
500/500/500	1,67	33,33	0,2	0,14
600/600/600	1,67	33,33	2,0	1,24
650/650/650	1,67	33,33	3,2	1,69
650/650/650	0,00	33,33	4,1	1,74
650/650/650	3,33	33,33	4,0	1,47
650/650/650	5,00	33,33	3,6	1,95
650/650/650	6,67	33,33	3,9	2,49
650/650/650	0,00	16,67	1,5	0,88
650/650/650	0,00	25,00	2,6	1,38
650/650/650	0,00	41,67	3,8	1,55

V.3.3.4 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales

En los siguientes apartados se recogen los resultados de la aplicación del modelo cinético a algunos de los principales resultados experimentales obtenidos.

V.3.3.4.1 Influencia de la temperatura de oxidación

Las curvas resultantes del ajuste se representan en la Figura V-86:

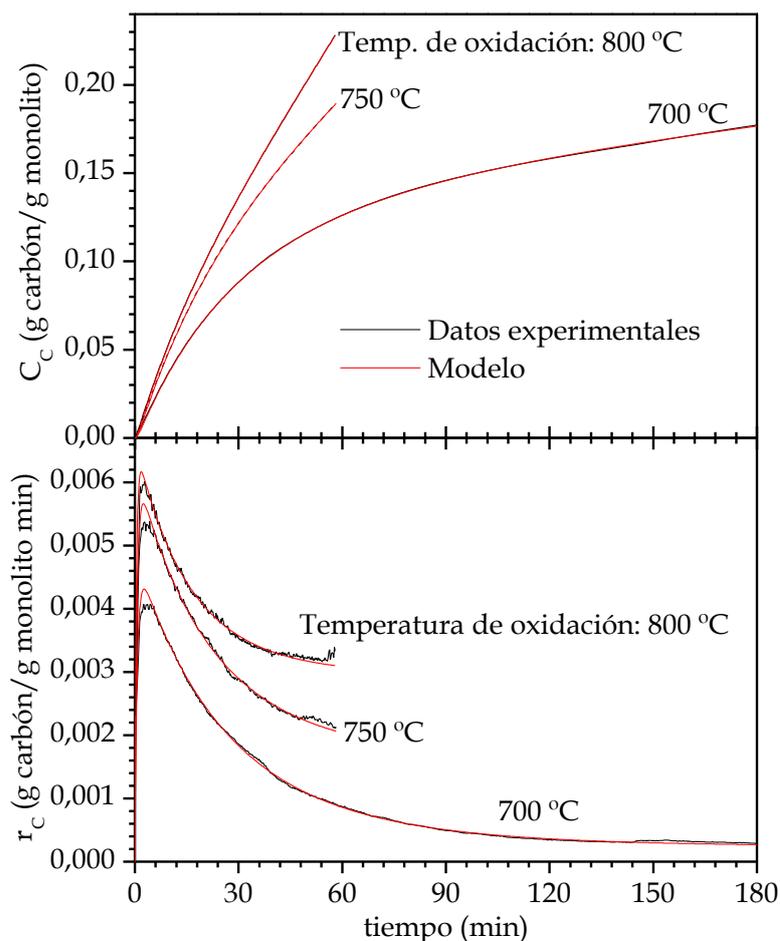


Figura V-86: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de oxidación. Material: espuma de Inconel.

La Tabla V-36 agrupa los parámetros cinéticos obtenidos. La constante de carburización intrínseca, j_{CO} , es en líneas generales de menor valor que los vistos para espuma de acero y malla de filtración (materiales más reactivos). Sigue una secuencia ascendente con el aumento de temperatura de oxidación. Ψ_S también aumenta con el incremento de temperatura.

Tabla V-36: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de oxidación. Material: espuma de Inconel.

T^a oxidación	j_{CO} $\times 10^2$ (g C/g cat. min)	Ψ_S (min^{-1})	Ψ_d (min^{-1})	Ψ_r (min^{-1})	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s
700 °C	$4,847 \pm 0,006$	$1,412 \pm 0,024$	$3,533 \pm 0,006$	$1,010 \pm 0,003$	0,1372	0,222
750 °C	$6,283 \pm 0,025$	$1,583 \pm 0,044$	$3,484 \pm 0,039$	$3,667 \pm 0,069$	0,1803	0,513
800 °C	$6,669 \pm 0,027$	$2,341 \pm 0,09$	$3,633 \pm 0,051$	$7,314 \pm 0,095$	0,1836	0,668

K_S (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

El parámetro asociado a la desactivación (Ψ_d) es muy similar en los tres experimentos, mientras que el de regeneración (Ψ_r) aumenta con la temperatura de oxidación. El cociente j_{C0}/Ψ_d es de un mismo orden para las tres temperaturas, y as aumenta con el incremento de temperatura de oxidación. K_S y t_s son nulos, al igual que para la espuma de acero y la malla de filtración de acero.

V.3.3.4.2 Influencia de la temperatura de reducción

La Figura V-87 muestra las curvas de crecimiento experimentales vs. teóricas.

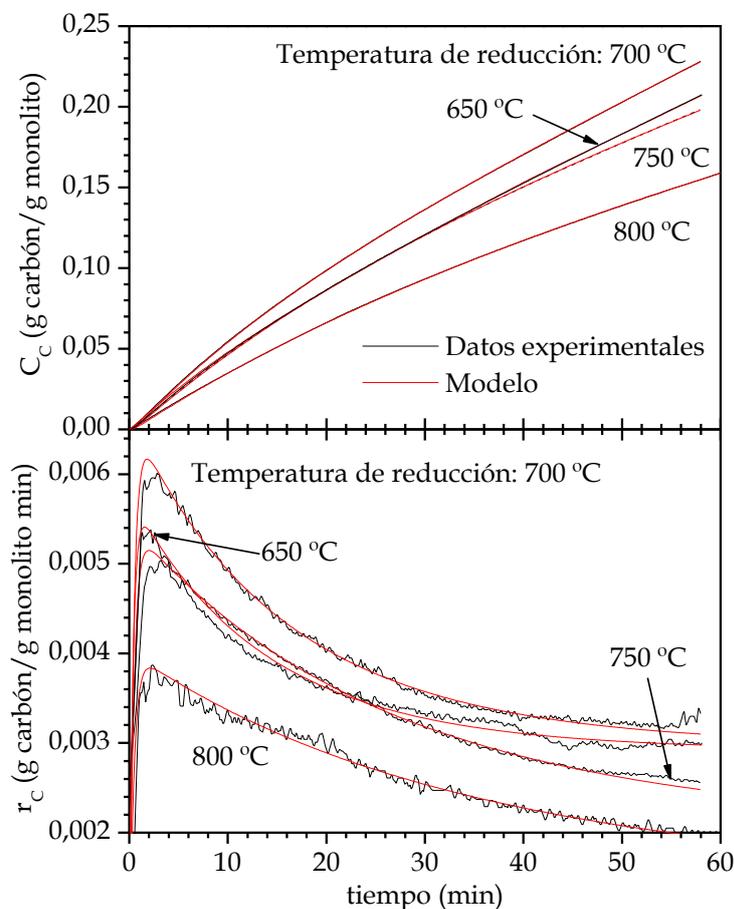


Figura V-87: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de reducción. Material: espuma de Inconel.

Los parámetros cinéticos del modelo aparecen reflejados en la Tabla V-37. Se observa un máximo de j_{C0} para el ensayo con temperatura de reducción de 700 °C. Ψ_S es muy similar en todos los casos, y los valores de Ψ_d , Ψ_r y a_S disminuyen con el progresivo aumento de la temperatura de reducción. El cociente j_{C0}/Ψ_d es superior a 650 °C, y para el resto de temperaturas se mantiene en un mismo orden.

Tabla V-37: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de reducción. Material: espuma de Inconel.

T ^a reducción	j _{CO} ×10 ³ (g C/g cat. min)	Ψ _s (min ⁻¹)	Ψ _d ×10 ² (min ⁻¹)	Ψ _r ×10 ² (min ⁻¹)	j _{CO} /Ψ _d (g C/g cat.)	a _s
650 °C	5,791 ± 0,038	2,846 ± 0,203	3,724 ± 0,089	9,131 ± 0,172	1,5550	0,710
700 °C	6,669 ± 0,027	2,341 ± 0,09	3,633 ± 0,051	7,314 ± 0,095	0,1836	0,668
750 °C	5,454 ± 0,015	2,301 ± 0,071	2,414 ± 0,028	3,771 ± 0,076	0,2259	0,610
800 °C	4,024 ± 0,012	2,274 ± 0,083	1,907 ± 0,027	2,766 ± 0,090	0,2110	0,592

K_s (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

V.3.3.4.3 Influencia de la temperatura de reacción

En la Tabla V-38 se recogen los parámetros resultantes del modelado cinético. La comparativa entre las curvas teóricas y experimentales se representa en la Figura V-88.

Tabla V-38: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de reacción. Material: espuma de Inconel.

T ^a reacción	j _{CO} ×10 ² (g C/g cat. min)	Ψ _s (min ⁻¹)	Ψ _d ×10 ² (min ⁻¹)	Ψ _r (min ⁻¹)	j _{CO} /Ψ _d (g C/g cat.)	a _s
650 °C	0,196 ± 0,001	1,175 ± 0,051	0,750 ± 0,042	0	0,2613	0
700 °C	0,667 ± 0,003	2,341 ± 0,09	3,633 ± 0,051	7,314 ± 0,095	0,1836	0,995
750 °C	1,406 ± 0,018	3,638 ± 0,356	7,405 ± 0,042	0,115 ± 0,005	0,1899	0,608
800 °C	2,959 ± 0,221	5,683 ± 3,001	21,743 ± 2,704	0,274 ± 0,015	0,1361	0,558
850 °C	62,072 ± 1,498	0,160 ± 0,003	110,182 ± 2,35	0,326 ± 0,004	0,5634	0,228
900 °C	3,152 ± 0,006	3,614 ± 0,307	0	5,359 ± 0,074	-	1,000

K_s (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

El valor de j_{CO} sigue una tendencia ascendente con el aumento de temperatura, excepto para 850 °C, con un valor claramente superior al resto. Los valores de desactivación (Ψ_d) aumentan con la temperatura, siendo nulo a 900 °C ya que no se aprecia desactivación en el tiempo de análisis (por ello a_s = 1); a esta temperatura, se produce una fluctuación en la curva experimental debido al elevado crecimiento de producto, que provoca que el monolito toque las paredes

del reactor y cese la toma de datos al cabo de 18 minutos. Ψ_s presenta valores del mismo orden en todos los casos excepto a 850 °C.

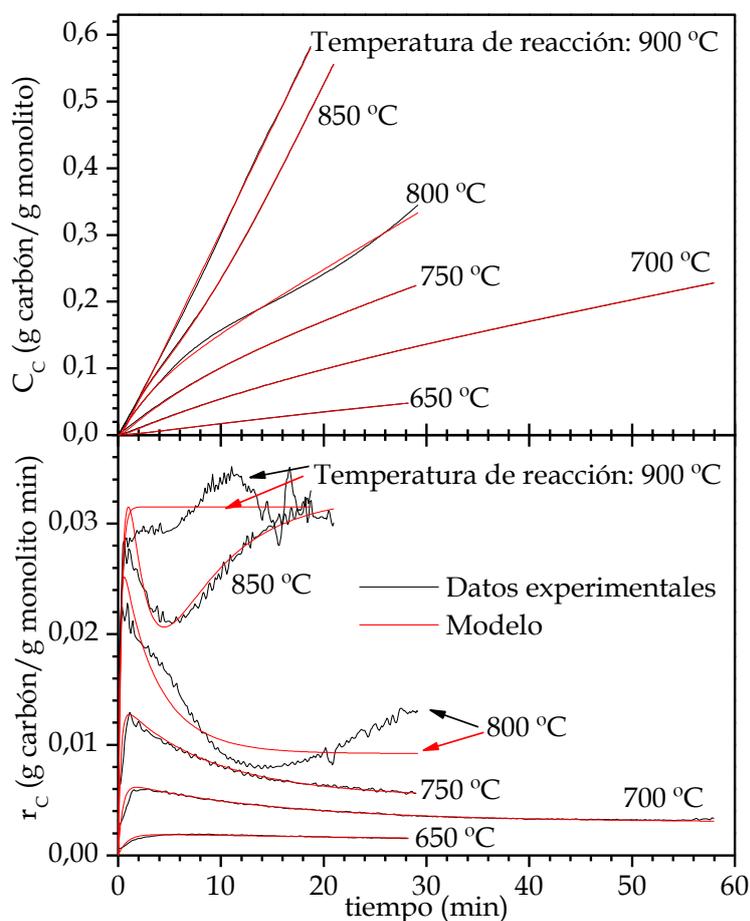


Figura V-88: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de reacción. Material: espuma de Inconel.

V.3.3.4.4 Ensayos isotermos

Los resultados de los parámetros del modelado cinético de estos ensayos se recogen en la Tabla V-39.

Tabla V-39: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Ensayos isotermos. Material: espuma de Inconel.

T ^a experimento	j_{CO} $\times 10^3$ (g C/g cat. min)	Ψ_s (min ⁻¹)	Ψ_d (min ⁻¹)	Ψ_r (min ⁻¹)	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s
500 °C	0,140 ± 0,001	38,957 ± 3,744	0,108 ± 0,002	0,112 ± 0,003	0,0013	0,509
600 °C	1,156 ± 0,02	38,000 ± 3,174	0,111 ± 0,006	0,293 ± 0,009	0,0104	0,725
650 °C	1,261 ± 0,006	38,001 ± 3,190	0,010 ± 0,003	0	0,1261	0

K_s (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

La constante de carburización intrínseca es menor en estos ensayos, lo que corresponde a una menor actividad, y aumenta conforme se incrementa la temperatura de operación, mientras que Ψ_s disminuye, lo que hace que el cociente j_{CO}/Ψ_d aumente. El valor de Ψ_s es mayor, debido a que el período de inducción es muy bajo, y es similar en los tres casos. Ψ_r es nulo a 650 °C, y por tanto a_s también es nulo.

En la Figura V-89 se comparan las curvas experimentales con las del modelo cinético:

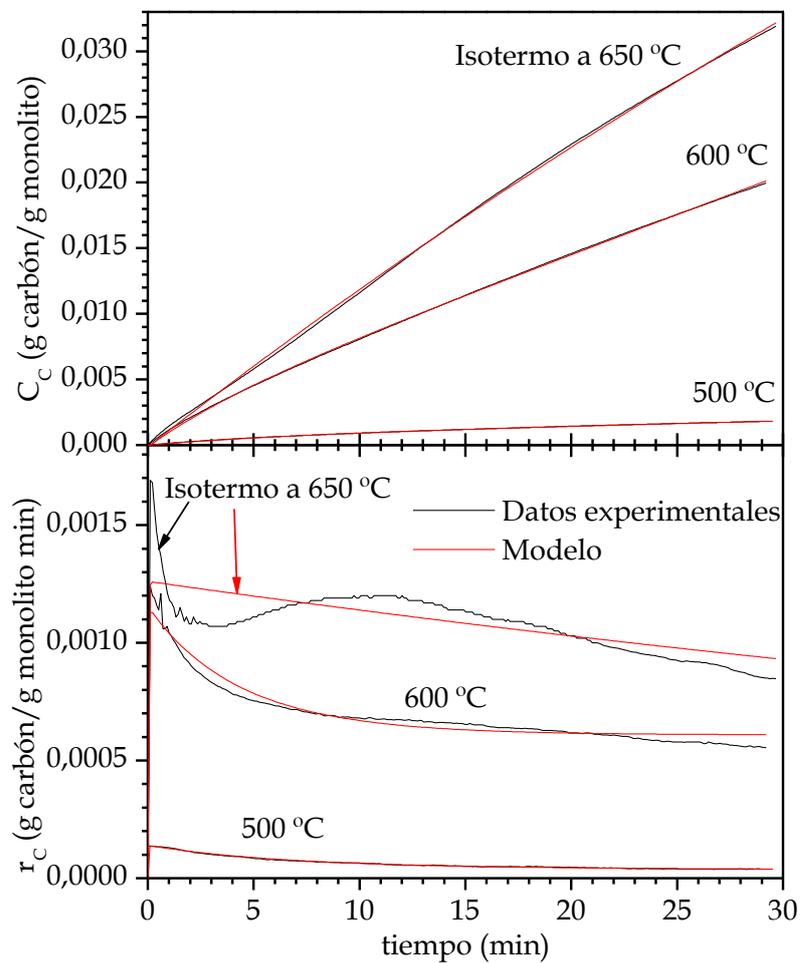


Figura V-89: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para ensayos isotermos. Material: espuma de Inconel.

V.3.4 Caracterización de las muestras después de reacción

V.3.4.1 Superficie específica (BET)

La superficie específica de la espuma de Inconel, después de un ensayo con todas las etapas a 650 °C y un caudal de reacción con un 33,33% de etano, en ausencia de hidrógeno, es de 0,640 m²/g.

V.3.4.2 Ensayos de adherencia

Los ensayos de adherencia se realizan con las muestras correspondientes al estudio isoterma a baja temperatura debido a la mayor integridad de la estructura que posibilita su manipulación.

Las muestras analizadas se indican en la Tabla V-40. De manera adicional, se realiza una prueba con espuma sin tratar para comprobar la potencial pérdida de soporte debido al tratamiento en el baño de ultrasonidos.

Tabla V-40: Características de las muestras sometidas a ensayo de adherencia. Material: espuma de Inconel.

Muestra	Peso inicial (mg)	Temperatura (°C) (ox./red./reacc.)	Caudal de reacción (N mL/min) (N ₂ /H ₂ /C ₂ H ₆)	Peso final (mg)	Producto depositado (mg)
1	555,2	Sin tratar	Sin tratar	555,2	0
2	615,9	500/500/500	390/10/200	618,3	2,4
3	555,9	600/600/600	390/10/200	571,5	15,6
4	599,6	650/650/650	390/10/200	623,7	24,1

Se toman fracciones de estas muestras para la realización de los ensayos, asumiendo una distribución homogénea de producto. Los resultados se plasman en la Tabla V-41.

El material formado en un ensayo isoterma a 650 °C se desprende en gran medida del soporte al someterse al baño de ultrasonidos, además de la pérdida de parte de la espuma debido a que la reacción la fragiliza. La adherencia es mayor a

600 °C, mientras que a 500 °C, el desprendimiento del soporte supera la pérdida de producto.

Tabla V-41: Resultados de las pruebas de adherencia en el baño de ultrasonidos. Material: espuma de Inconel.

Muestra	Peso inicial (mg)	Peso producto (mg)	Disolvente	Peso final (mg)	Pérdida de producto (mg)
1A	555,2	0	Agua	553,9	1,3 (0,23%)*
2A	270,7	1	Agua	267,8	2,9 (>100%)**
3A	273,6	7,5	Agua	271,8	1,8 (24%)
4A	239,2	9,3	Agua	233,7	5,5 (59%)

* Hace referencia a posible pérdida de espuma debido al baño de ultrasonidos.

** La pérdida de espuma supera en cantidad la pérdida máxima de producto formado.

V.4 FECRALLOY

El Fecralloy ® es una aleación de principalmente hierro (79,5-80,5%) y cromo (19,5-20,5%), resistente al calor y con un excelente comportamiento frente a la corrosión a temperaturas elevadas. El aspecto macroscópico de algunas muestras se observa en la Figura V-90:



Figura V-90: Aspecto macroscópico de mallas de filtración sin sinterizar. De izquierda a derecha: wb Fecralloy 22/350 g, wb 22/300 g, wb NIT. +500 g.

Su contenido metálico posibilita su uso en reacción CCVD. Las espumas de Fecralloy han sido utilizadas por otros investigadores como soporte de

catalizadores de óxido de molibdeno y wolframio (Díaz et al., 2013) y de nanopartículas de rutenio (Verlato et al., 2014). Cimino y colaboradores (2016), recubren la espuma con platino mediante electrodeposición catódica y posteriormente la utilizan en la combustión catalítica del metanol.

V.4.1 Estudio previo del material

Para poder trabajar con la lámina de Fecralloy no sinterizado se cortan círculos de 1,3 cm de diámetro, colocando estos discos en un soporte adecuado para que no se deslicen a lo largo de los ensayos. Con el Fecralloy sinterizado se trabaja con la misma metodología que para las mallas de filtración.

En la Figura V-91 se comparan dos ensayos con Fecralloy sinterizado. Las condiciones de operación son: oxidación, reducción y reacción a 700°C, y un caudal de reacción de 600 N mL/min, con un 1,67% de H₂, 33,33% C₂H₆ y 65,00% N₂. Se logra una adecuada reproducibilidad en los ensayos.

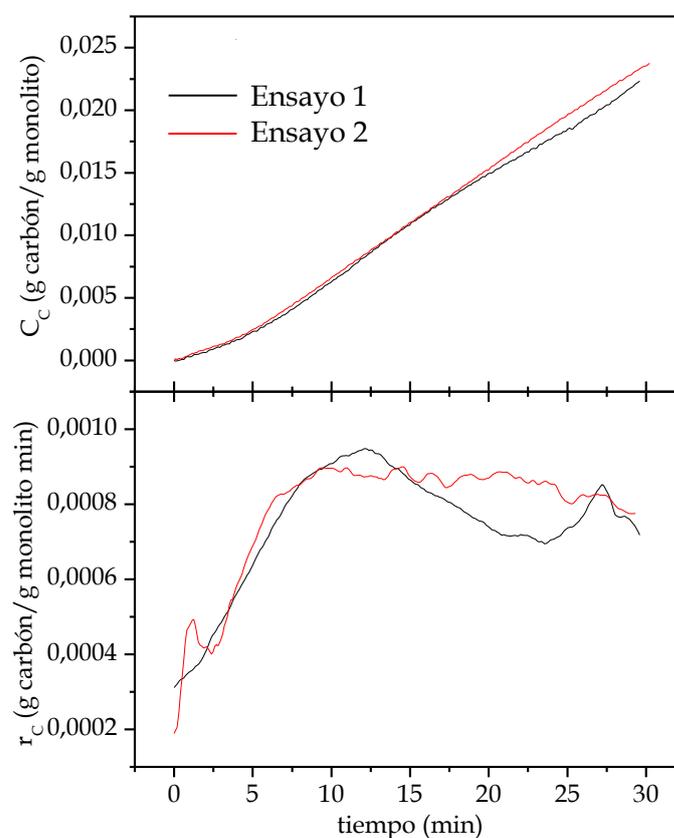


Figura V-91: Estudio de repetitividad del Fecralloy sinterizado. T^a de oxidación, reducción y reacción: 700 °C; alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

En la Figura V-92 se muestran micrografías SEM del material tras reacción. Se aprecia la formación de nanotubos y nanofibras de carbono sobre la superficie de las fibras con alineamiento vertical. Los diámetros de las fibras son diversos, en torno a 20-50 nm.

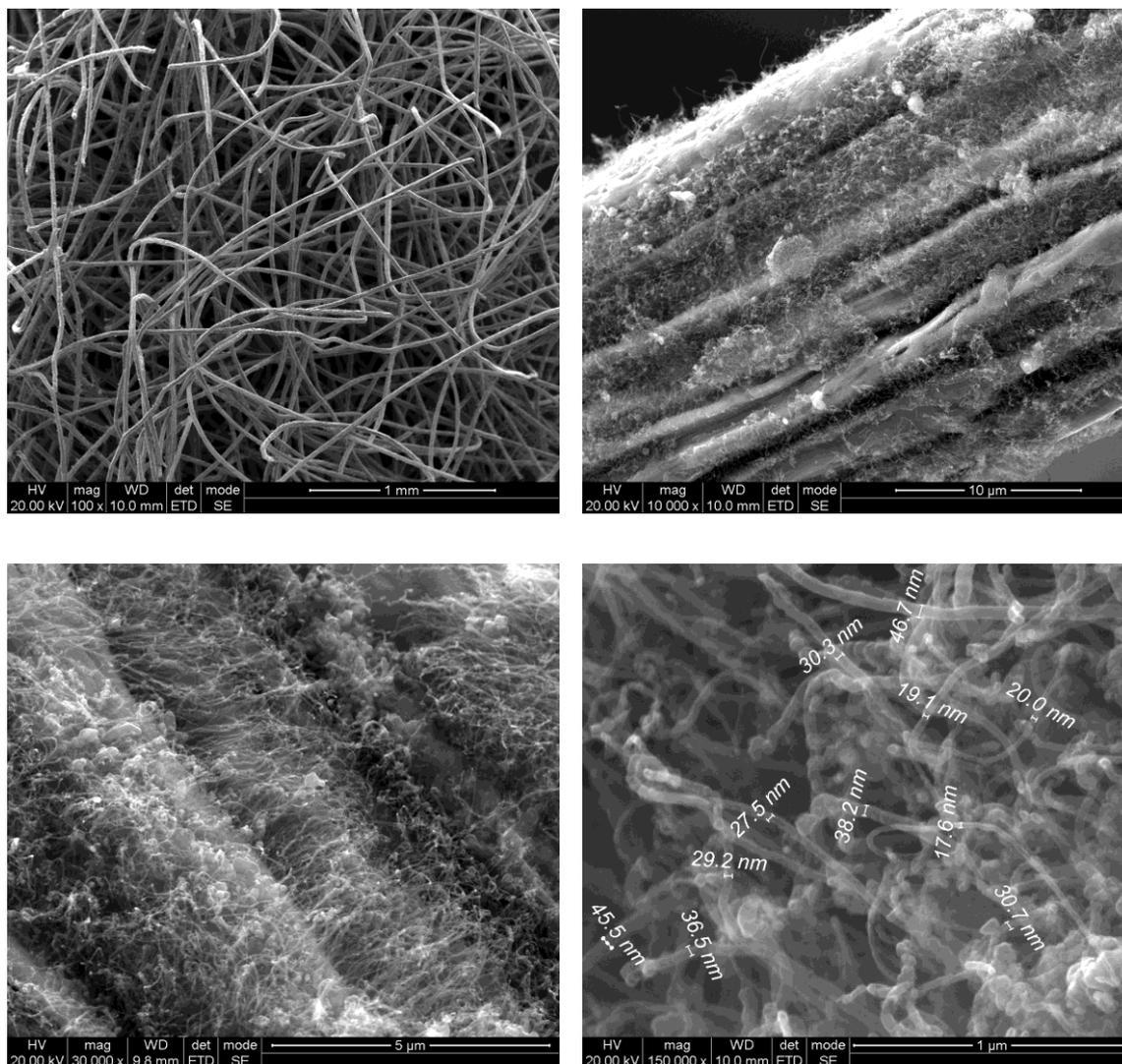


Figura V-92: Imágenes SEM de la malla de Fecralloy, realizando todas las etapas a 700 °C.
Alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

V.4.2 Estudio cinético del material

La Tabla V-42 muestra los rangos experimentales aplicados en estudio de este material:

Tabla V-42: Rango de las condiciones experimentales durante los ensayos con Fecralloy no sinterizado.

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Caudal (N mL/min)
Oxidación	Desde 700 hasta 900	60	100 aire / 100 N ₂
Reducción	Desde 700 hasta 800	60	100 H ₂ / 100 N ₂
Reacción	Desde 700 hasta 900	30	H ₂ : 100; C ₂ H ₆ : 200; N ₂ : hasta 600 (caudal total).

V.4.2.1 Influencia de las etapas de activación

Se analiza la influencia de la temperatura de oxidación y reducción en la producción y morfología del material formado.

La temperatura de reacción se fija en 700 °C, con un caudal total de 600 N mL/min, y la siguiente composición de la alimentación (%H₂/%C₂H₆/%N₂): 1,67/33,33/65,00.

V.4.2.1.1 Temperatura de oxidación

La reducción se mantiene en 700 °C. En la Figura V-93 se comparan las curvas de crecimiento para las temperaturas de oxidación consideradas (desde 700 hasta 900 °C).

Un incremento de la temperatura desde 700 °C hasta 800 °C produce un aumento en la formación de producto, pero a partir de esa temperatura el crecimiento es similar durante los primeros 15 minutos. Al cabo de 30 minutos la mayor concentración de carbón se logra para oxidación a 800 °C. El material depositado se visualiza en las micrografías de la Figura V-94.

Al igual que en las imágenes de la Figura V-92, el producto está constituido por nanotubos y fibras en haces alineados, y en este caso con menor presencia de carbón amorfo. Si la oxidación se lleva a cabo a 900 °C, la capa de producto formado presenta heterogeneidades (zonas con mayor recubrimiento que otras), y las nanofibras se combinan con carbón amorfo (Figura V-95).

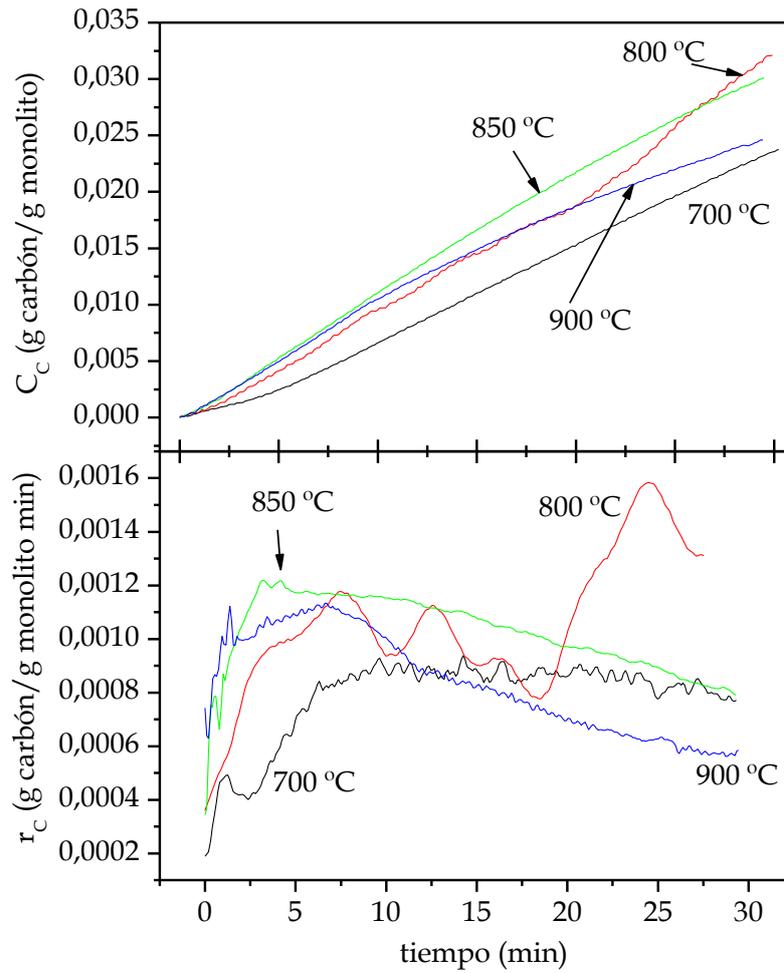


Figura V-93: Influencia de la temperatura de oxidación sobre la evolución de la concentración de carbón (C_c) y de la velocidad de formación de carbón (r_c). T^a de reducción y reacción: 700 °C; alimentación: 1,67% H_2 , 33,33% C_2H_6 , 65,00% N_2 . Material: Fecralloy.

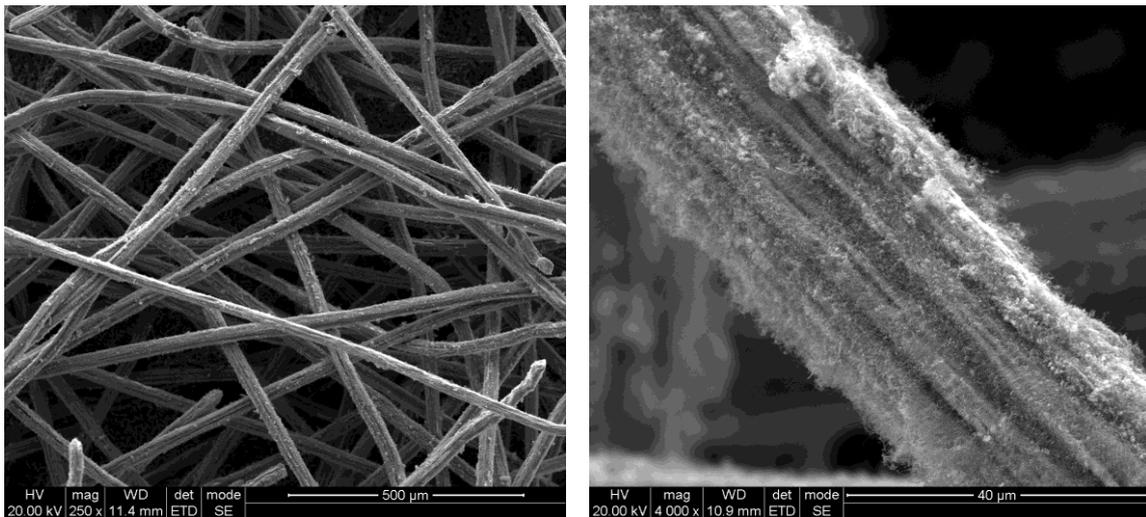


Figura V-94: Imágenes SEM de la malla de Fecralloy después de reacción, tras oxidación a 800 °C. Alimentación: 1,67% H_2 , 33,33% C_2H_6 , 65,00% N_2 .

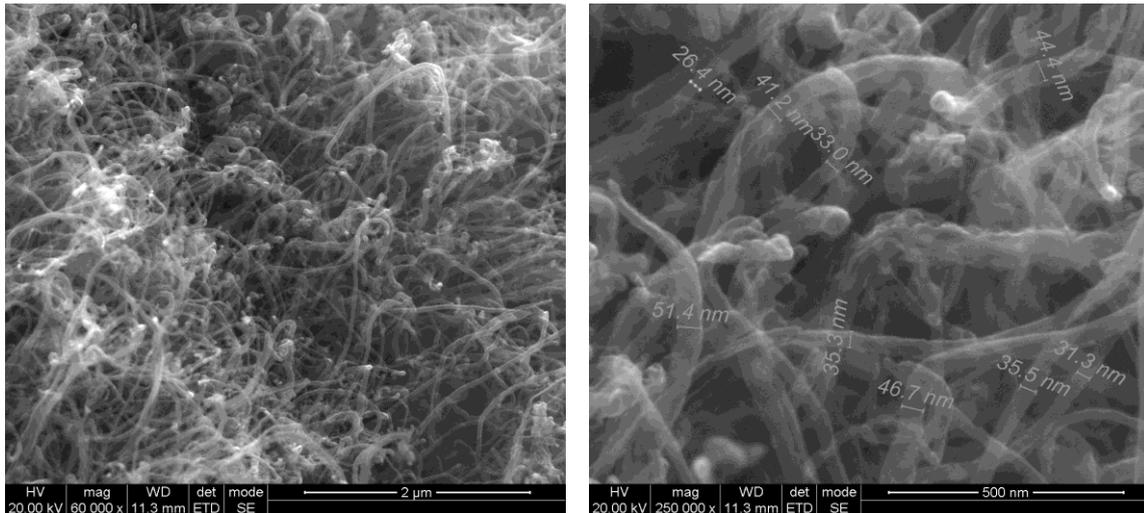


Figura V-94 (cont.): Imágenes SEM de la malla de FeCrAlloy después de reacción, tras oxidación a 800 °C. Alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

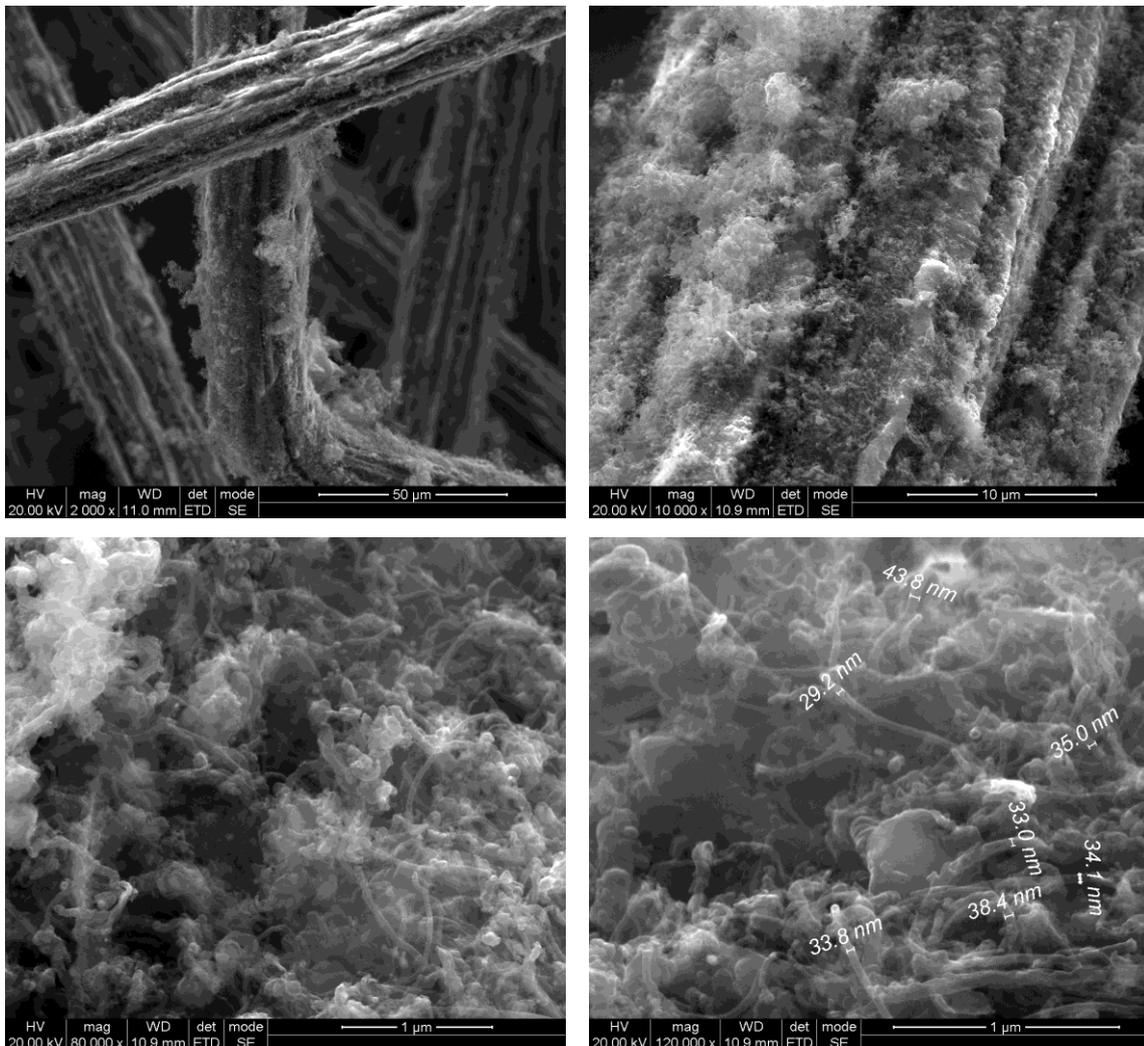


Figura V-95: Imágenes SEM de la malla de FeCrAlloy después de reacción, tras oxidación a 900 °C. Alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

Considerando los resultados observados, se selecciona como **temperatura de oxidación 800 °C**. Se fija esta temperatura para el siguiente apartado.

V.4.2.1.2 Temperatura de reducción

Las curvas de crecimiento de producto para esta secuencia de experimentos se recogen en la Figura V-96.

Durante los primeros 15 minutos, el aumento de la temperatura de reducción (desde 700 hasta 750 °C) produce un incremento de la actividad, y un descenso al pasar de 750 a 800 °C. No obstante, a partir de ese tiempo de reacción la desactivación es menor para reducción a 700 °C.

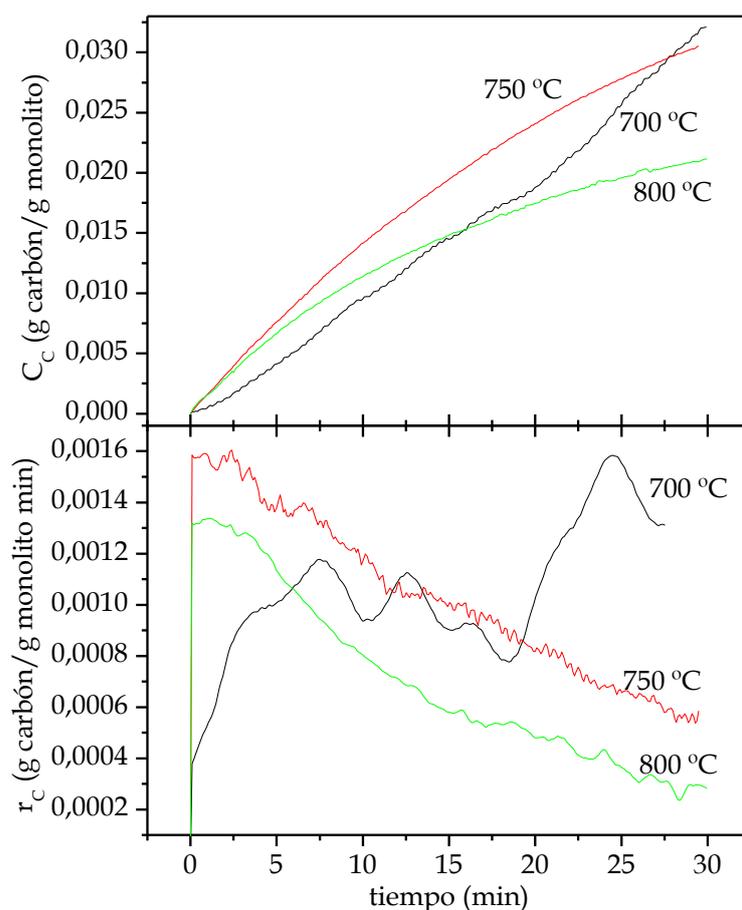


Figura V-96: Influencia de la temperatura de reducción sobre la evolución de la concentración de carbón (C_C) y de la velocidad de formación de carbón (r_C). T^a oxidación: 800 °C; T^a reacción: 700 °C; alimentación: 1,67% H_2 , 33,33% C_2H_6 , 65,00% N_2 . Material: Fecralloy.

Si la reducción se lleva a cabo a 750 °C, el aspecto del material formado es el que se recoge en las imágenes de la Figura V-97. No se observan diferencias con respecto al tipo de producto observado a otras temperaturas de reducción.

Con objeto de reducir el estrés térmico y facilitar la operación, se fija en 800 °C la temperatura de reducción para el resto del estudio.

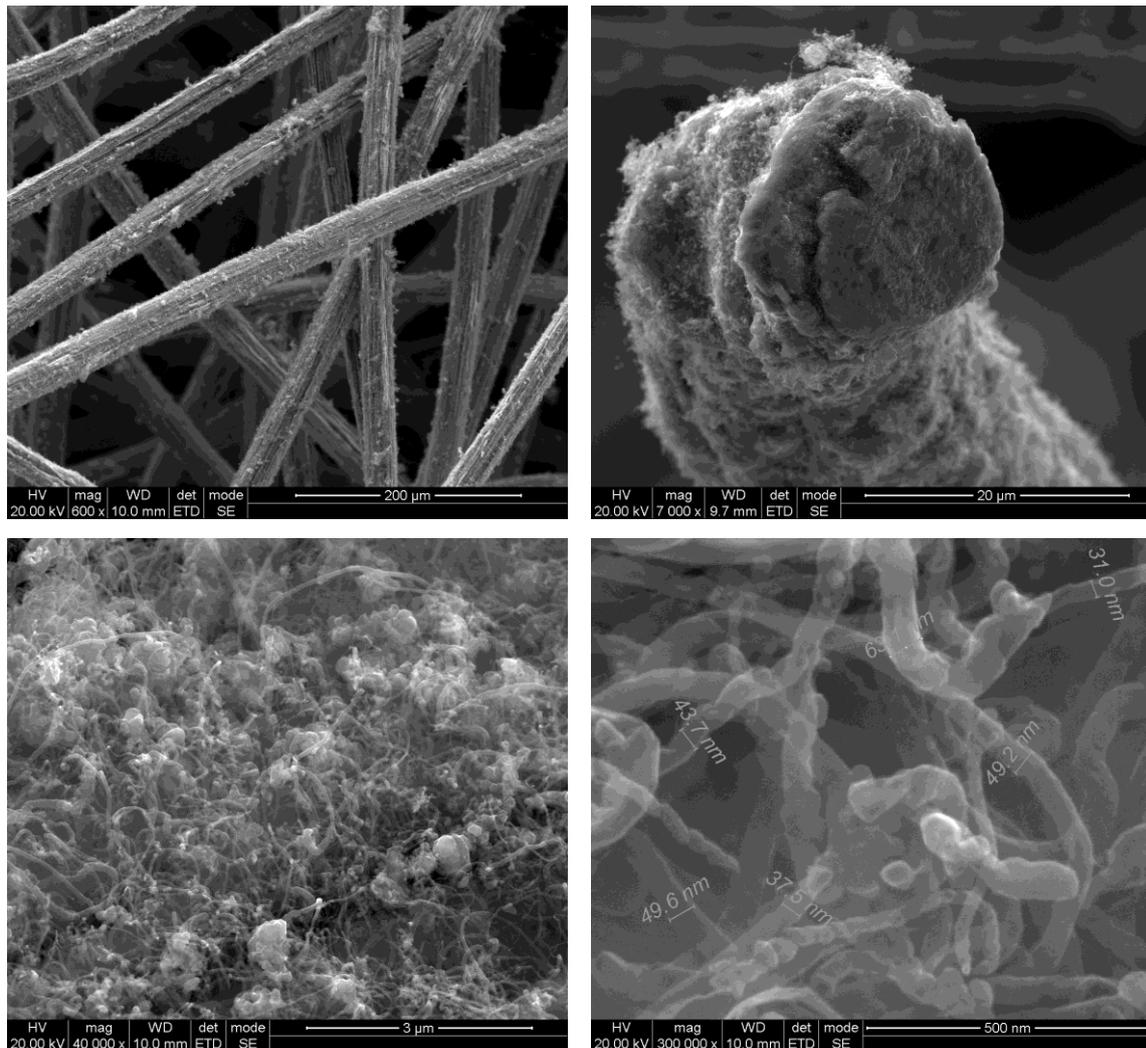


Figura V-97: Imágenes SEM de la malla de Fecralloy después de reacción, tras reducción a 750 °C. Alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

V.4.2.2 Influencia de las condiciones de operación del proceso CCVD

Como no se dispone de material suficiente para analizar la influencia de la composición de la alimentación, únicamente se modifica la temperatura de reacción. Las temperaturas de oxidación y reducción se mantienen en 800 °C. El caudal de reacción es de 600 N mL/min (1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂).

V.4.2.2.1 Temperatura de reacción

En Figura V-98 se representan las curvas de crecimiento de carbón para las temperaturas de reacción consideradas. Se produce un progresivo aumento de la actividad con el incremento de la temperatura de reacción, hasta 900 °C.

La mayor productividad al cabo de 30 minutos se alcanza a 900 °C, con un 25% de concentración de producto. El ensayo a 850 °C muestra un máximo en la velocidad de reacción superior al resto y un punto de inflexión en la curva de crecimiento, lo que implica la aparición de dos máximos locales en la curva de velocidad.

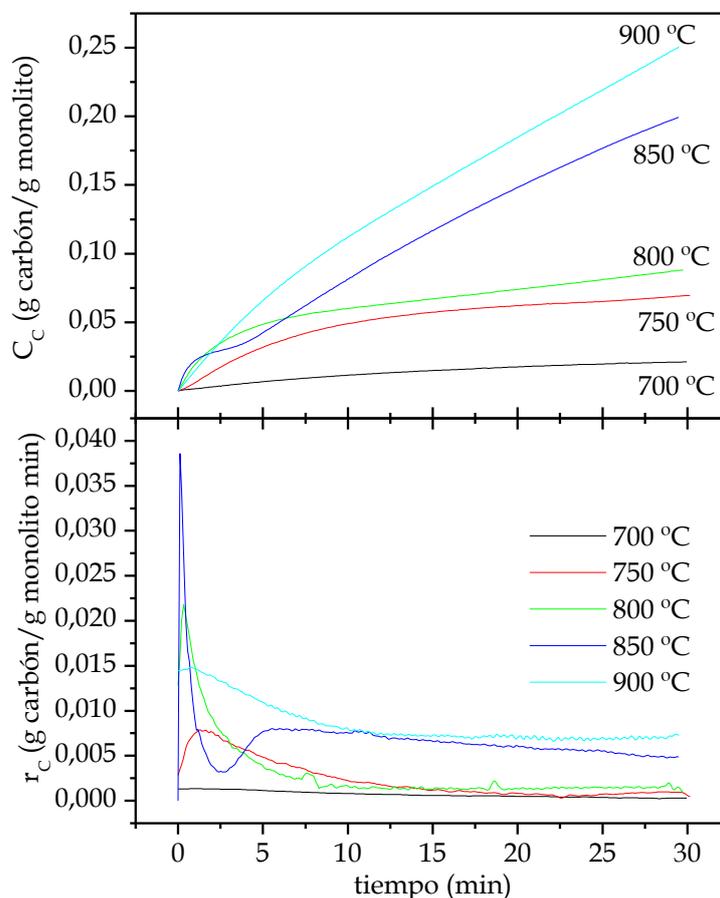


Figura V-98: Influencia de la temperatura de reacción sobre la evolución de la concentración de carbón (C_C) y de la velocidad de formación de carbón (r_C). T^a de oxidación y reducción: 800 °C. Alimentación: 1,67% H_2 , 33,33% C_2H_6 , 65,00% N_2 . Material: FeCrAlloy.

A 750 °C se forma el material que se observa en la Figura V-99. Éste se distribuye en forma de haces y de un modo homogéneo sobre la superficie de las fibras, y los diámetros de las estructuras formadas son variables (24-50 nm).

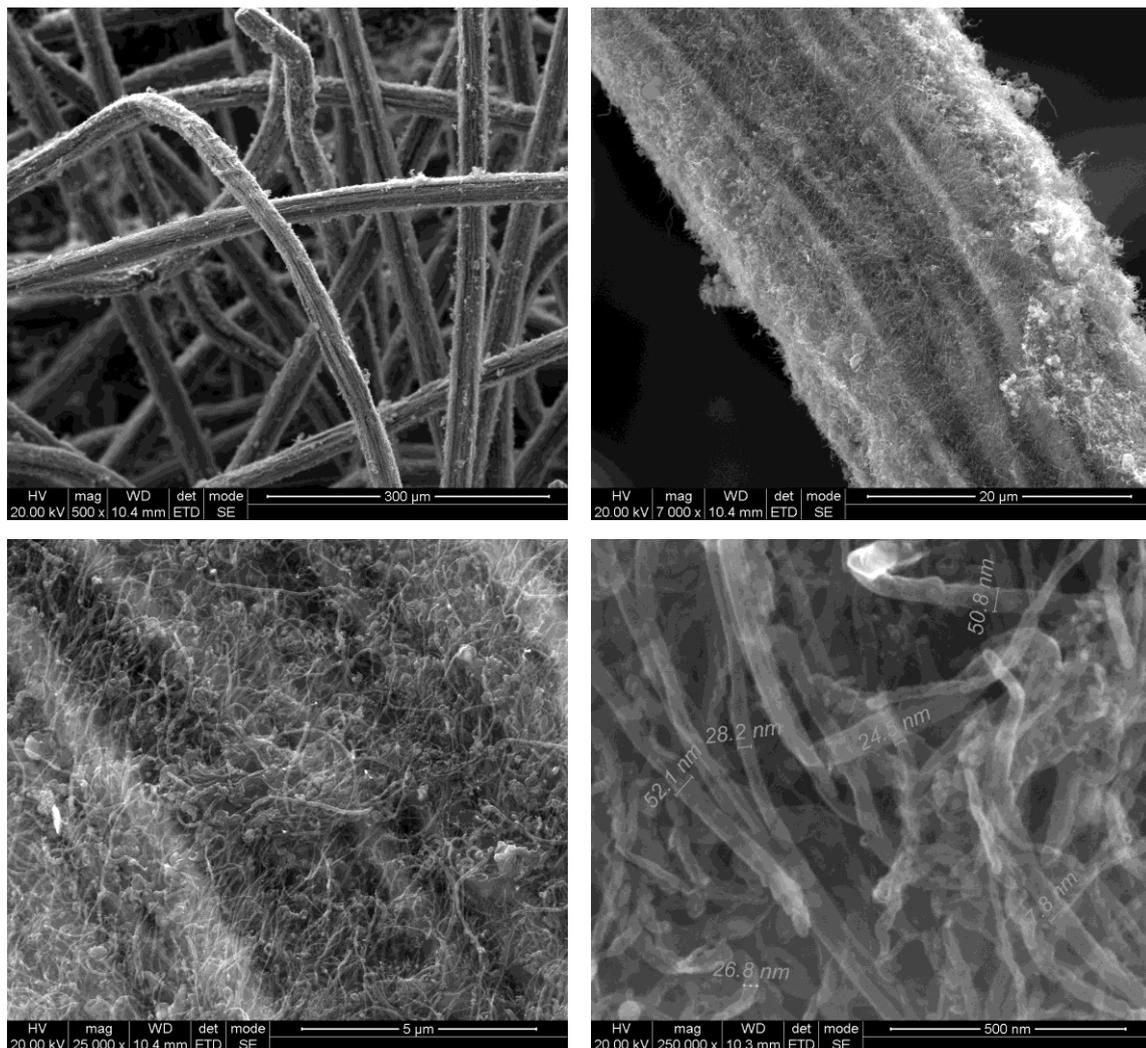


Figura V-99: Imágenes SEM de la malla de Fecralloy después de reacción a 750 °C. Alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

A 900 °C se forma mayoritariamente carbón amorfo, que recubre como una gruesa capa la superficie de las fibras del soporte (Figura V-100), y que se desprende parcialmente, combinado con la aparición de acúmulos localizados de nanofibras y nanotubos de carbono. Se aprecian fibras de mayor grosor, entre 36 y 73 nm. Esta temperatura favorece la migración de la alúmina hacia la superficie del material (Brussino et al., 2018).

En la Tabla V-43 se recopilan los valores de concentración de carbón final y la velocidad máxima de formación de producto para los ensayos realizados con este material.

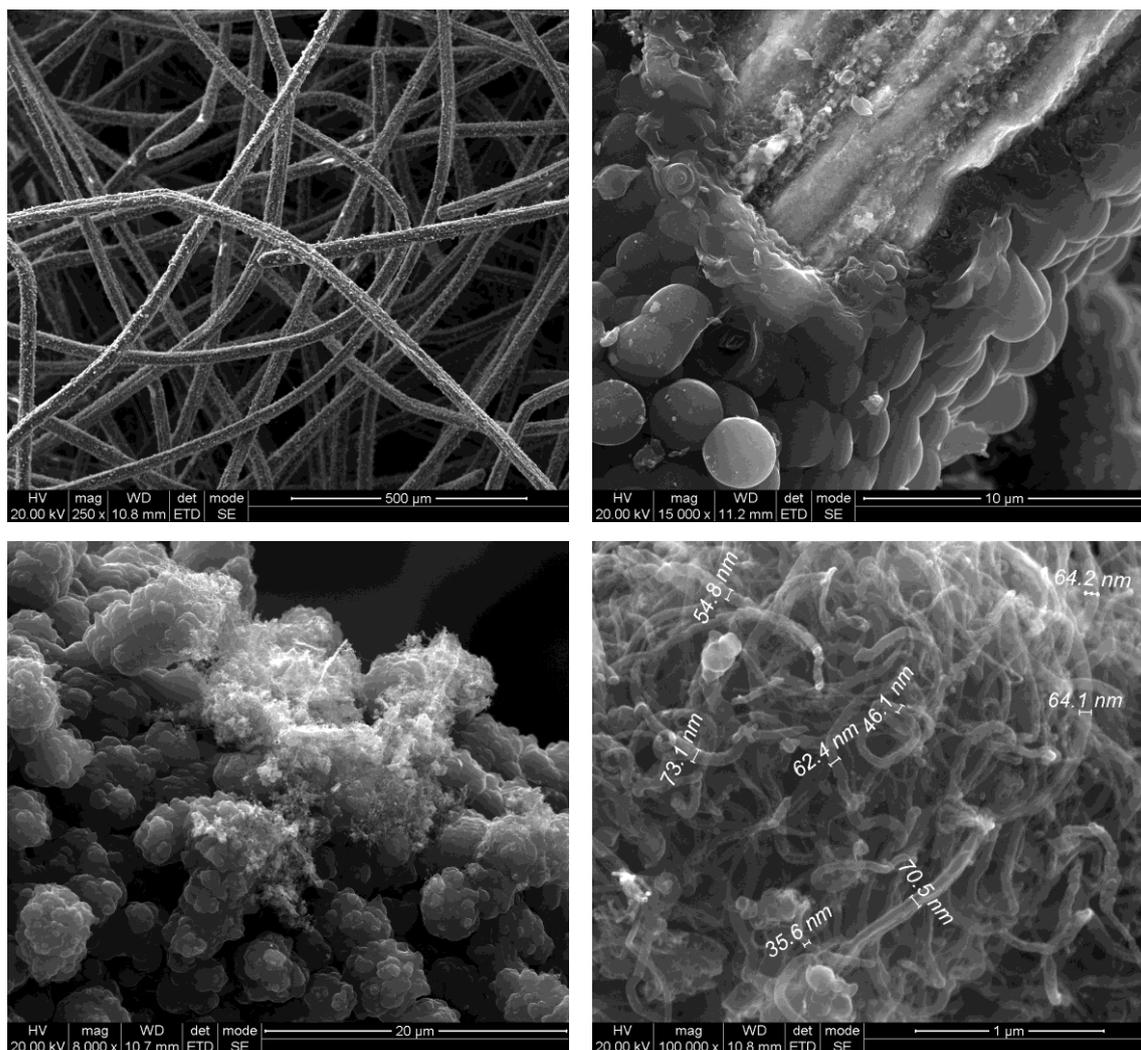


Figura V-100: Imágenes SEM de la malla de Fecralloy después de reacción a 900 °C.
Alimentación: 1,67% H₂, 33,33% C₂H₆, 65,00% N₂.

Tabla V-43: Resultados experimentales: Fecralloy.

Temperatura (°C) (ox./red./reac.)	Caudal reacción		C _c final (%)	r _C max × 10 ³ (g C/g mon. min)
	%H ₂	%C ₂ H ₆		
700/700/700	1,67	33,33	2,3	0,94
800/700/700	1,67	33,33	2,9	1,58
850/700/700	1,67	33,33	2,0	1,22
900/700/700	1,67	33,33	3,5	1,13
800/750/700	1,67	33,33	3,1	1,60
800/800/700	1,67	33,33	2,1	1,34
800/800/750	1,67	33,33	6,9	7,89
800/800/800	1,67	33,33	8,8	21,77
800/800/850	1,67	33,33	19,9	38,59
800/800/900	1,67	33,33	25,1	14,82

V.4.2.3 Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales

El modelo cinético se aplica a los ensayos expuestos en los apartados precedentes.

V.4.2.3.1 Influencia de la temperatura de oxidación

La Figura V-101 compara las curvas experimentales con el modelo cinético y la Tabla V-44 recoge los valores resultantes del ajuste cinético. El máximo de carburización intrínseca corresponde al ensayo con oxidación a 850 °C, y por lo general son valores bajos y de un mismo orden.

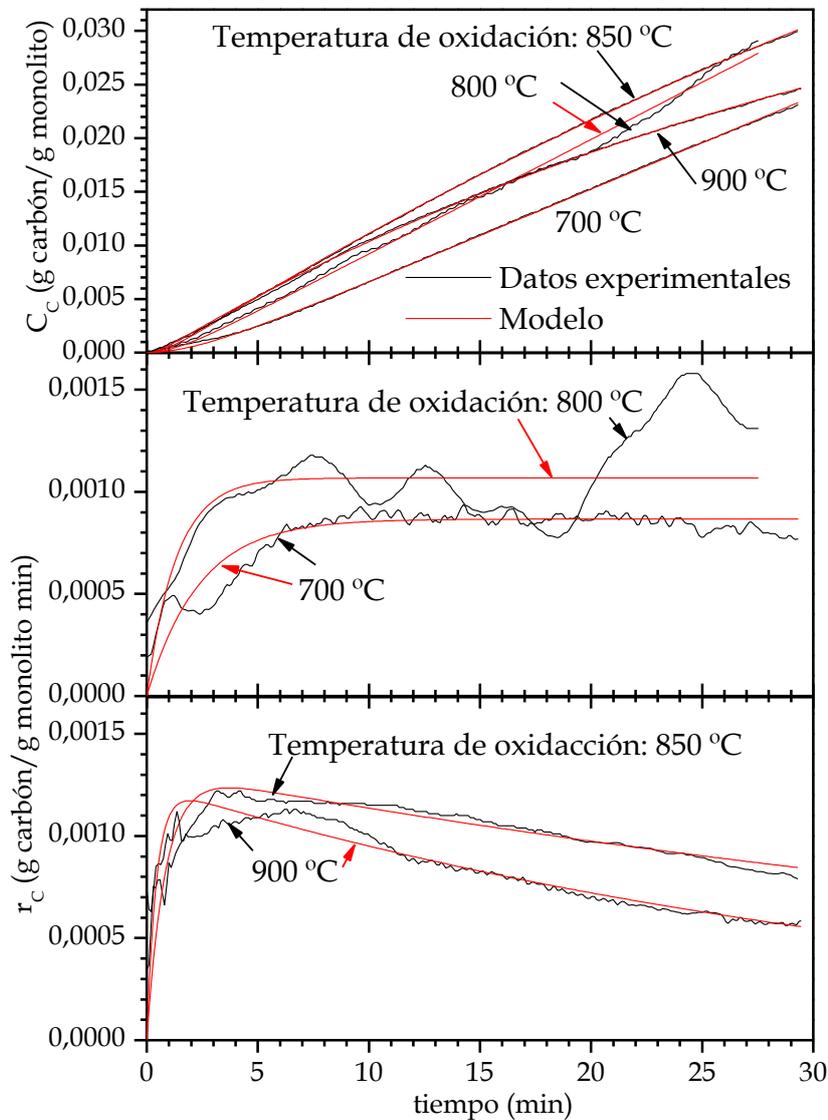


Figura V-101: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de oxidación. Material: Fecralloy.

El valor de Ψ_s aumenta con el incremento de la temperatura de oxidación, debido a que el máximo de velocidad de reacción es superior y se alcanza antes. La desactivación (Ψ_d) es más marcada a 900 °C, y es nula para 700 y 800 °C en el tiempo de reacción considerado (por ello as es 1 en esos dos casos). Ψ_r es nulo para 700 y 800 °C (consecuentemente, $a_s = 0$).

Tabla V-44: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de oxidación. Material: Fecralloy.

T ^a oxidación	j_{CO} $\times 10^3$ (g C/g cat. min)	Ψ_s (min ⁻¹)	Ψ_d $\times 10^2$ (min ⁻¹)	Ψ_r $\times 10^2$ (min ⁻¹)	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s
700 °C	0,867 ± 0,006	0,424 ± 0,010	0	9,954 ± 3,715	-	1,000
800 °C	1,067 ± 0,018	0,751 ± 0,075	0	8,178 ± 0,391	-	1,000
850 °C	1,324 ± 0,004	1,176 ± 0,025	1,533 ± 0,020	0	0,0864	0
900 °C	1,252 ± 0,006	2,273 ± 0,124	2,754 ± 0,032	0	0,0455	0

K_s (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

V.4.2.3.2 Influencia de la temperatura de reducción

La Figura V-102 muestra las curvas de crecimiento experimentales comparadas con el modelo aplicado. Los valores resultantes del ajuste cinético se encuentran en la Tabla V-45.

Tabla V-45: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de reducción. Material: Fecralloy.

T ^a reducción	j_{CO} $\times 10^3$ (g C/g cat. min)	Ψ_s (min ⁻¹)	Ψ_d $\times 10^2$ (min ⁻¹)	Ψ_r $\times 10^2$ (min ⁻¹)	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s
700 °C	1,067 ± 0,018	0,751 ± 0,075	0	8,178 ± 0,391	-	1,000
750 °C	1,700 ± 0,003	29,633 ± 14,700	3,631 ± 0,013	0	0,0468	0
800 °C	1,513 ± 0,009	26,437 ± 2,991	5,934 ± 0,047	0	0,0255	0

K_s (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

La constante de carburización intrínseca es similar para los tres experimentos. Ψ_s tiene mayores valores para 750 y 800 °C debido a que el período de inducción en ambos casos es muy corto. Para ambas temperaturas se produce

desactivación (Ψ_d) y disminución de la actividad, en el tiempo considerado, lo que viene parejo a valores de regeneración nulos (Ψ_r).

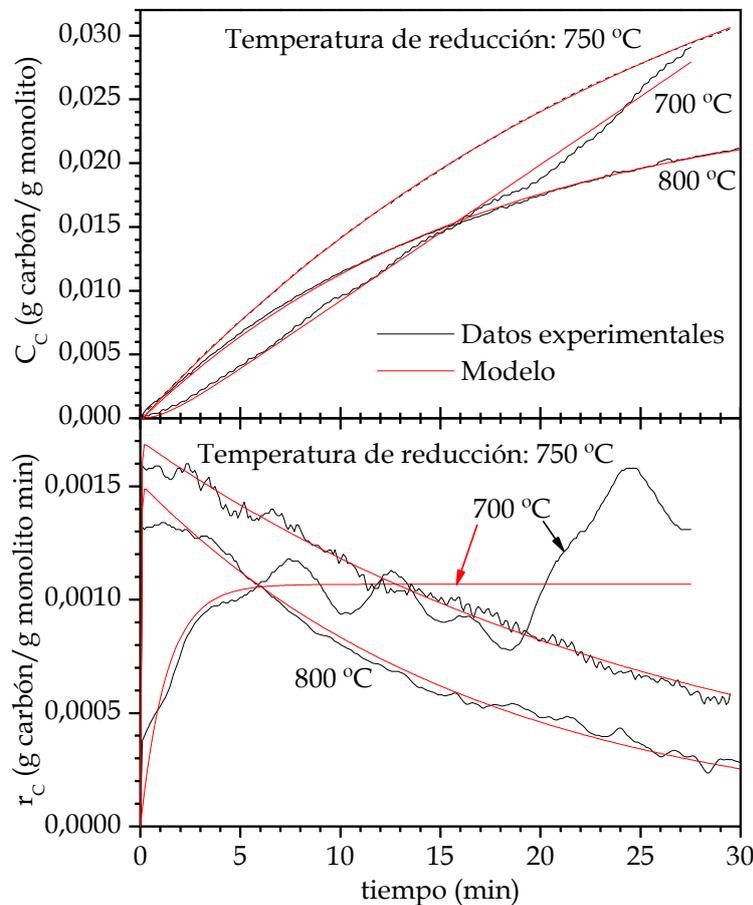


Figura V-102: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de reducción. Material: FeCrAlloy.

V.4.2.3.3 Influencia de la temperatura de reacción

Los resultados de este ajuste muestran que la mayor velocidad de carburización intrínseca corresponde a la reacción a 850 °C (Tabla V-46), pues el máximo de velocidad a esta temperatura es el mayor de los estudiados (Figura V-103).

El menor valor del parámetro de Ψ_s corresponde al ensayo a 750 °C, cuyo máximo de velocidad se produce algo más tarde. Por último, la desactivación es mucho más notoria a 850 °C, donde el máximo de velocidad observado viene seguido de una rápida disminución de la velocidad.

Tabla V-46: Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de MNC. Influencia de la temperatura de reacción. Material: Fecralloy.

T ^a reacción	j_{CO} $\times 10^2$ (g C/g cat. min)	Ψ_s (min ⁻¹)	Ψ_d (min ⁻¹)	Ψ_r (min ⁻¹)	j_{CO}/Ψ_d (g C/g cat.)	a_s
700 °C	0,151 ± 0,001	26,437 ± 9,912	0,059 ± 0,0005	0	0,2559	0
750 °C	1,111 ± 0,014	1,902 ± 0,083	0,177 ± 0,003	0,038 ± 0,001	0,0628	0,177
800 °C	2,560 ± 0,062	10,461 ± 2,565	0,504 ± 0,010	0,152 ± 0,002	0,0508	0,232
850 °C	9,481 ± 3,980	8,702 ± 3,679	3,103 ± 1,144	1,102 ± 0,782	0,0306	0,262
900 °C	1,705 ± 0,016	26,437 ± 1,752	0,124 ± 0,003	0,206 ± 0,003	0,1375	0,624

K_s (g cat/g C) = 0 (en todos los casos)

t_s (min) = 0 (en todos los casos)

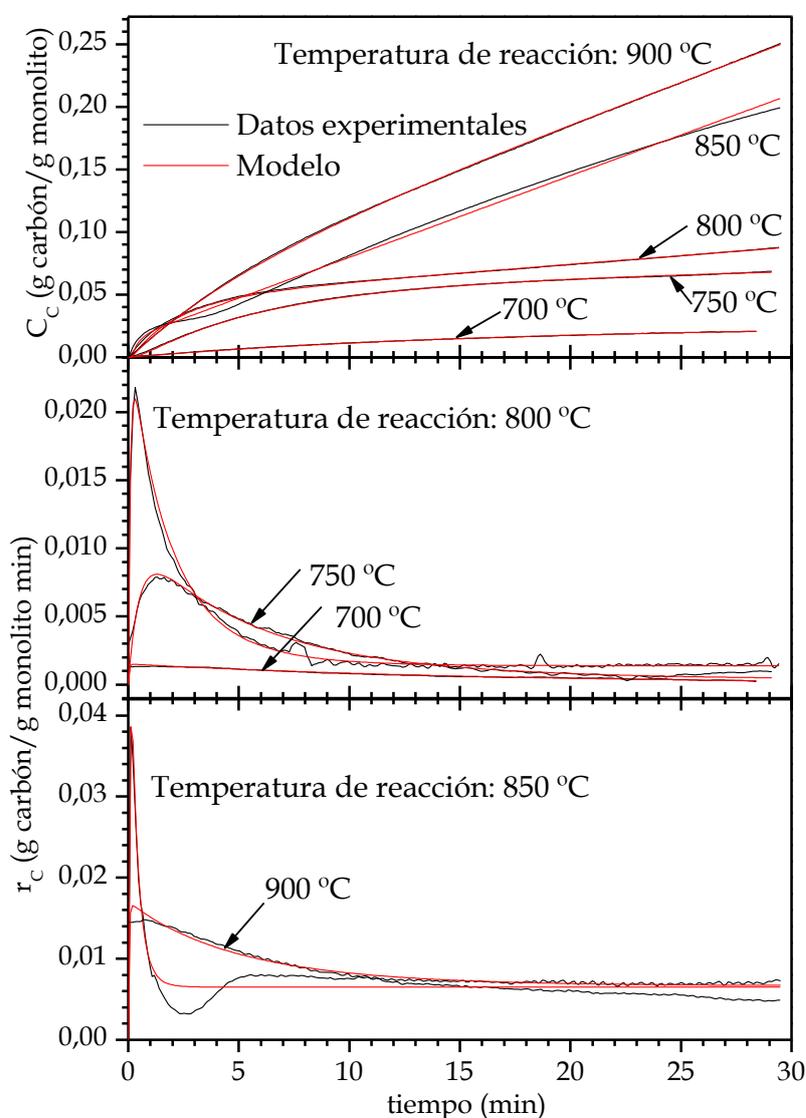


Figura V-103: Comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético, para diferentes temperaturas de reacción. Material: Fecralloy.

V.4.3 Caracterización de las muestras después de reacción

V.4.3.1 Ensayos de adherencia

Las muestras de material no sinterizado tienen un peso bajo y algunas de sus fibras constituyentes se desprendían al sumergirlas en el líquido. Por este motivo se recurre a unas muestras de Fecralloy sinterizado a las que se les aplica una serie de condiciones experimentales coincidentes con el material de trabajo. Al ser muestras de un mayor peso que las anteriores es posible sumergirlas en los viales antes de ser introducidas en el baño de ultrasonidos.

En la Tabla V-47 se indican qué tipo de muestras se analizaron:

Tabla V-47: Características de las muestras sometidas a ensayo de adherencia. Material: Fecralloy sinterizado.

Muestra	Peso inicial (mg)	Temperatura (°C) (ox./red./reacc.)	Caudal de reacción (N mL/min) (N ₂ /H ₂ /C ₂ H ₆)	Peso final (mg)	Producto depositado (mg)
1	540,1	700/700/700	390/10/200	556,2	16,1
2	496,1	800/700/750	390/10/200	519,2	23,1

Fracciones de menor tamaño de estas dos muestras fueron sometidas al ensayo, obteniendo los resultados de la Tabla V-48. Éstos indican que, bajo las condiciones consideradas, la adherencia es del 100%.

Tabla V-48: Resultados de las pruebas de adherencia en el baño de ultrasonidos. Material: Fecralloy sinterizado.

Muestra	Peso inicial (mg)	Peso producto (mg)	Disolvente	Peso final (mg)	Pérdida de producto (mg)
1A	100,5	2,9	Agua	100,5	0 (0%)
2A	88,2	3,9	Agua	88,2	0 (0%)

V.5 MONOLITOS DE MALLA Y CHAPA

La malla de acero AISI 316L (capítulo IV) se ha utilizado en la elaboración de monolitos de mayor complejidad. También se ha empleado malla AISI 304, de dos luces y diámetros de hilo diferentes, así como chapa AISI 304 y AISI 316. El

objetivo es la realización de ensayos CCVD sobre estas estructuras. Es una alternativa a otros procedimientos ya existentes, en los que se parte de un monolito cerámico que se recubre posteriormente de material nanocarbonoso (Vergunst et al., 2001; Armeniense et al., 2010; Moreno-Castilla y Pérez-Cadenas, 2010).

A continuación, se describen estas estructuras, así como algunos de los resultados obtenidos con ellas.

V.5.1 Caracterización físico-química de los materiales

Se realizan experimentos con tres tipos de estructuras diferentes.

Uno de estos tipos lo constituyen los **monolitos de discos apilados** ("Stacked Mesh Cylinders", **SMC**). Se construyen apilando varios círculos de malla del mismo diámetro, uno sobre otro, y envolviéndolos con chapa metálica de la misma aleación para cerrar el lateral del cilindro.

El aspecto macroscópico de estos monolitos se muestra en la Figura V-104:

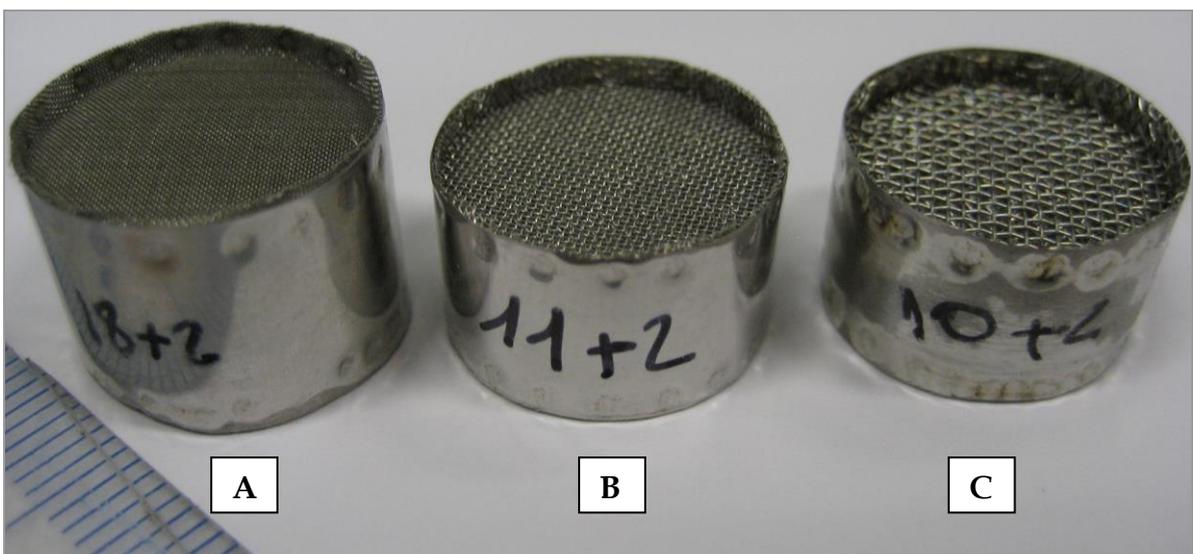


Figura V-104: Aspecto macroscópico de los monolitos de discos apilados: fabricado en malla AISI 316L, luz de 111 μm (A), en malla AISI 304 de luz de 250 μm (B), y de malla AISI 304, luz de 530 μm (C).

Además de con la malla utilizada mayoritariamente en la presente investigación, se fabrican monolitos con malla AISI 304 de dos luces diferentes para así modificar la pérdida de carga a lo largo del monolito.

Con la malla AISI 316L se elaboran también **monolitos de malla corrugada** (“Corrugated Mesh Monoliths”, **CMM**), alternando láminas de malla lisa y corrugada, y enrollándolas sobre sí mismas, constituyendo un monolito de canales longitudinales, pero cuyas paredes están elaboradas de malla de acero, lo que permite el flujo lateral de gases.

El aspecto macroscópico de este tipo de monolitos se puede observar en la Figura V-105. La estructura se sostiene en la termobalanza con alambre de platino, y puede utilizarse también hilo de malla.

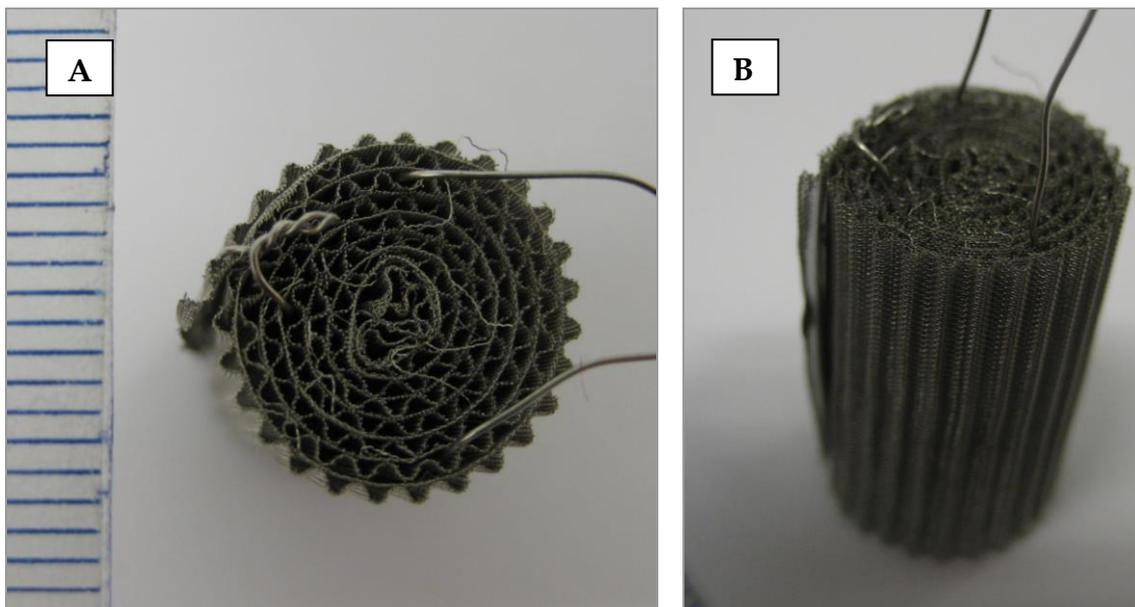


Figura V-105: Vista superior (A) y frontal (B) de un monolito de malla AISI 316L corrugada.

Por último, y siguiendo la misma metodología que para los monolitos de malla corrugada, se han elaborado **monolitos de placa corrugada** (“Corrugated Foil Monoliths”, **CFM**), utilizando chapa AISI 304 y AISI 316.

En la Figura V-106 se muestra uno de estos monolitos.

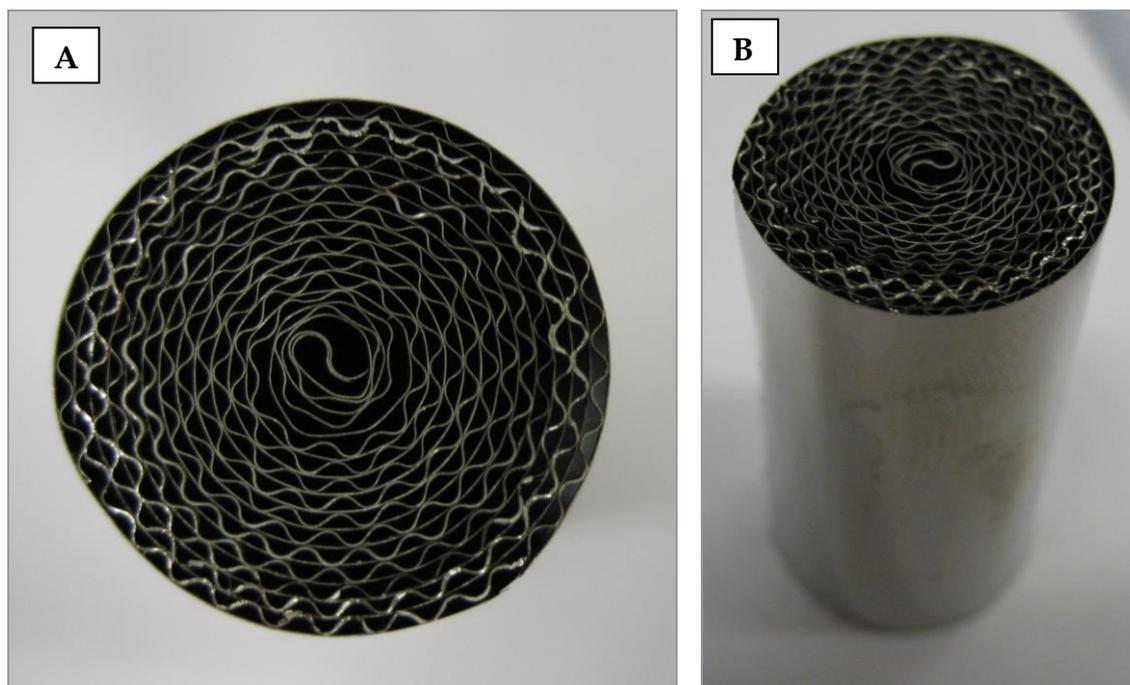


Figura V-106: Vista superior (A) y frontal (B) de un monolito de placa AISI 316 corrugada.

V.5.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (AA)

A continuación, se indica la composición de los materiales utilizados en la elaboración de estas estructuras (Tabla V-49). A modo de referencia, se incluye la composición de la malla utilizada en el capítulo IV. Las aleaciones tipo 304 carecen de molibdeno, que sí está presente en las aleaciones 316 (no determinado).

Tabla V-49: Composición real de las mallas y chapas de acero utilizadas.

	Malla AISI 316L (sin tratar)	Malla AISI 304 hilo 100 μm luz 250 μm	Malla AISI 304 hilo 160 μm luz 530 μm	Chapa AISI 304	Chapa AISI 316
% Fe	58,76	73,34	74,00	72,60	66,37
% Cr	17,32	15,62	13,80	17,40	17,91
% Ni	13,17	7,42	7,63	8,30	12,00
% Mn	1,70	1,34	1,38	1,78	1,73

Estas dos mallas AISI 304 tienen poca resistencia al ataque ácido empleado para la malla de tamizado AISI 316L (apartado IV.2.2.4.1); por este motivo se prescinde de este tratamiento para todas las estructuras monolíticas ensayadas.

V.5.1.2 Superficie expuesta

Puesto que se van a comparar estructuras diferentes que exponen distinta superficie externa según su forma y tamaño, es conveniente expresar la reactividad además de en función del peso, en función de la superficie expuesta.

Se han realizado una serie de cálculos para poder trasladar los valores de peso a superficie en función de la densidad de la aleación y del espesor de la placa o del diámetro del hilo utilizado. Los factores de conversión aplicados (superficie específica en cm^2/g) se muestran en la Tabla V-50. Para el caso de los monolitos de cilindros apilados el cálculo considera la combinación de dos tipos de materiales: la chapa que constituye el cilindro exterior, y los cilindros de malla correspondiente. Por este motivo es necesario descontar del peso total el peso del cilindro de chapa para determinar el número de mallas apiladas.

Tabla V-50: Factores de conversión para los monolitos de malla y placa.

Material	S_{esp} (cm^2/g)
Malla de 316L de hilo de 60 μm , luz de 111 μm	83,75
Malla de 304 de hilo de 100 μm , luz de 250 μm	50,44
Malla de 304 de hilo de 160 μm , luz de 530 μm	31,53
Monolitos de placa de 50 μm corrugada de 304	50,44
Monolitos de placa de 50 μm corrugada de 316	50,25

$$\rho_{304} = 7,93 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{316} = 7,96 \text{ g/cm}^3$$

La fórmula aplicada a los cilindros de malla apilada es la siguiente:

$$S = 10,2h + S_{\text{esp}}(m - Kh) \quad \text{Ec. IV-V}$$

En esta expresión:

S = superficie externa expuesta por el cilindro de malla apiladas en cm^2 .

h = altura del cilindro en cm .

S_{esp} = superficie específica de la malla utilizada en cm^2/g (según Tabla V-50).

m = peso total del cilindro de mallas apiladas en g .

K = constante que equivale a 0,4044 para AISI 304 y 0,3045 para AISI 316.

V.5.2 Resultados experimentales

Las estructuras monolíticas fueron sometidas a ensayo bajo las mismas condiciones: oxidación a 800 °C, reducción a 800 °C y reacción a 800 °C y un caudal total de 600 N mL/min, con un 1,67% de H₂ y un 16,67% de C₂H₆.

En la Figura V-107 se comparan todas las estructuras analizadas, representando la evolución con el tiempo tanto de la concentración de carbón como la velocidad de formación de producto.

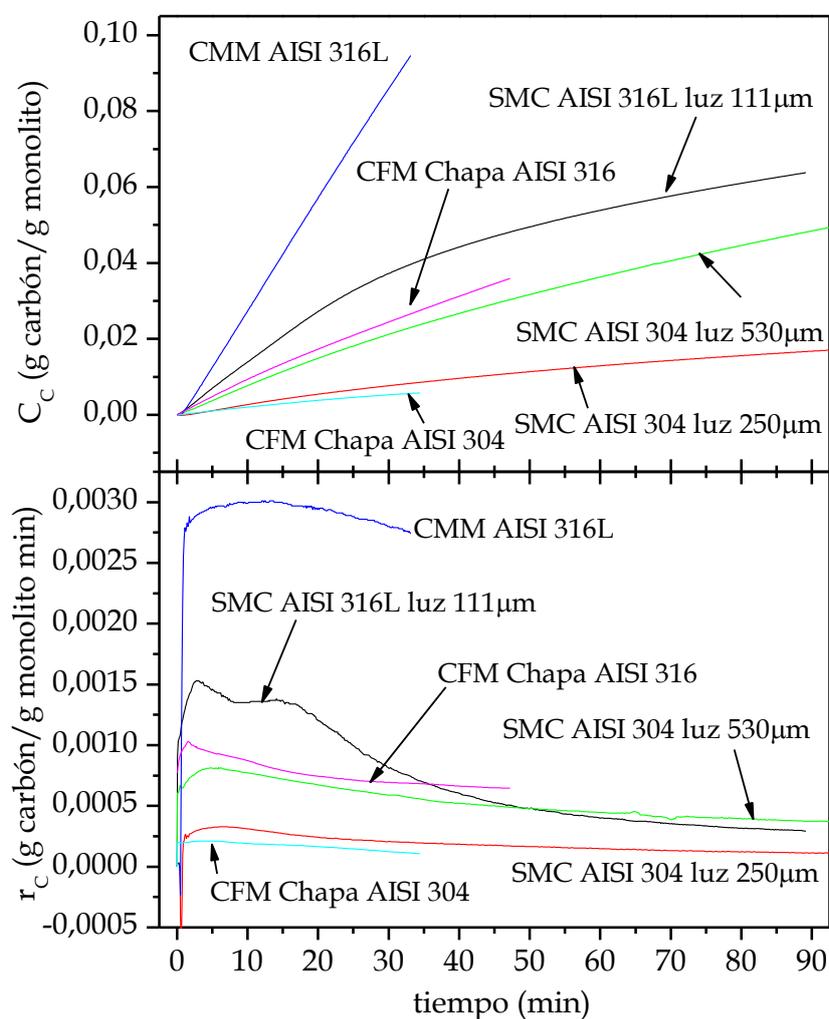


Figura V-107: Evolución del contenido en carbón (C_c) y de la velocidad de reacción (r_c) con el tiempo para distintos tipos de monolitos. T^a oxidación, reducción y reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

El monolito que muestra un mayor crecimiento por peso de monolito es el elaborado con malla AISI 316L, corrugada y lisa (CMM). A continuación, las estructuras elaboradas con la misma aleación (SMC) son los que muestran un

mayor crecimiento. El menor crecimiento lo experimenta el monolito de chapa AISI 304. El orden de mayor a menor crecimiento es: CMM AISI 316L > SMC AISI 316L > CFM Chapa AISI 316 > SMC AISI 304 luz 530 μm > SMC AISI 304 luz 250 μm > CFM Chapa AISI 304.

Si el crecimiento se expresa en términos de superficie (Figura V-108), el orden cambia ligeramente, y en ese caso, las estructuras de cilindros apilados de malla AISI 304 (luz de 530 μm) muestran el segundo mayor crecimiento de las estructuras comparadas.

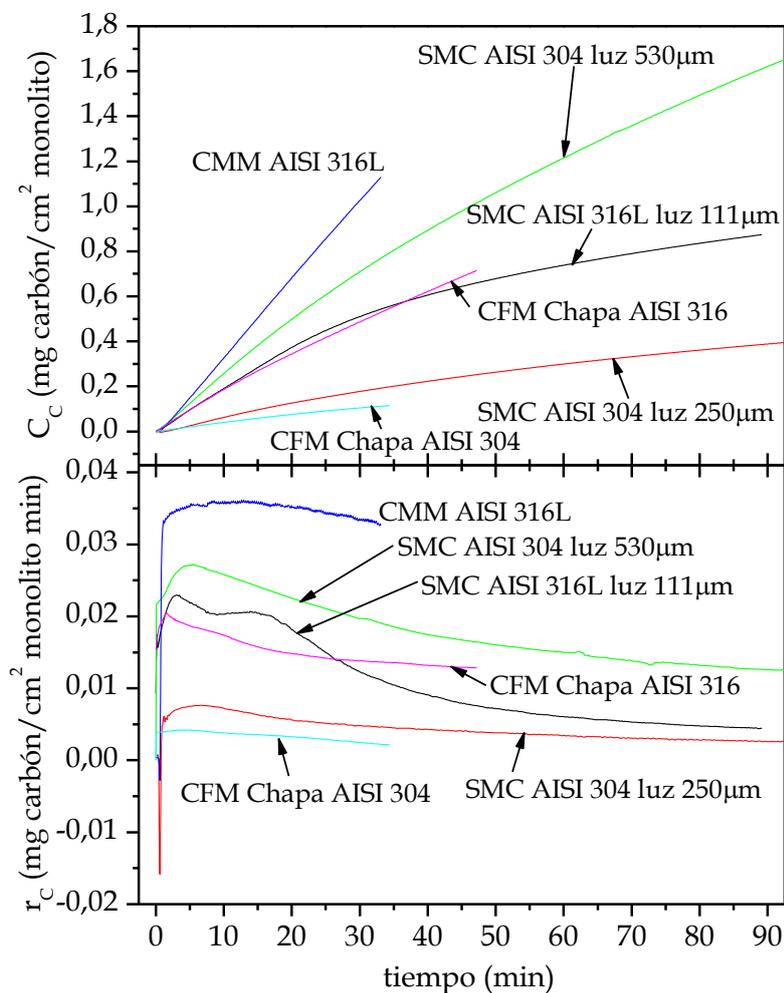


Figura V-108: Evolución del contenido en carbón (C_c) y de la velocidad de reacción (r_c) con el tiempo para distintos tipos de monolitos, en función de la superficie expuesta. T^a oxidación, reducción y reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Ello se debe a que la superficie que ofrece la malla AISI 316L es mayor, y en consecuencia, el crecimiento en función de la superficie expuesta se reduce. El

orden de mayor a menor crecimiento en función de la superficie expuesta es: CMM AISI 316L > SMC AISI 304 luz 530 μm > SMC AISI 316L ~ CFM Chapa AISI 316 > SMC AISI 304 luz 250 μm > CFM Chapa AISI 304.

El crecimiento de la malla 316L se situaba en torno a un 3,3% al cabo de 30 minutos de reacción, siendo necesario para ello haberla pretratado con ácido (Tabla IV-16). Aunque las estructuras analizadas no han sido tratadas previamente con ácido, la disposición de la malla favorece un mayor crecimiento de producto carbonoso. No obstante, es necesario comprobar si la distribución del producto es homogénea.

A continuación, se analizan los resultados, agrupándolos en función del tipo de monolito elaborado

V.5.2.1 Monolitos de cilindros apilados (SMC)

Además de los experimentos realizados con los monolitos, se llevaron a cabo ensayos con los materiales base (AISI 304 luz 530 μm , AISI 304 luz 250 μm y AISI 316L) constituyendo monolitos de una vuelta de malla, tal y como se ha realizado la investigación principal. En la Figura V-109 se muestra el crecimiento de las estructuras monolíticas y de los correspondientes monolitos simples de malla.

El problema que presentan los monolitos es la elevada pérdida de carga que pueden experimentar en lecho fijo, motivo por el que fueron ensayados en termobalanza. Por esa razón se probaron distintas luces de malla, para comprobar en qué medida afectan las características de la misma al crecimiento posterior.

En función del peso del monolito, el mayor crecimiento de estas tres estructuras lo experimenta la estructura elaborada con malla AISI 316L (tal y como se veía en la Figura V-107). Mientras que, en términos de superficie, la mayor productividad corresponde a la malla AISI 304, luz de 530 μm (Figura V-109).

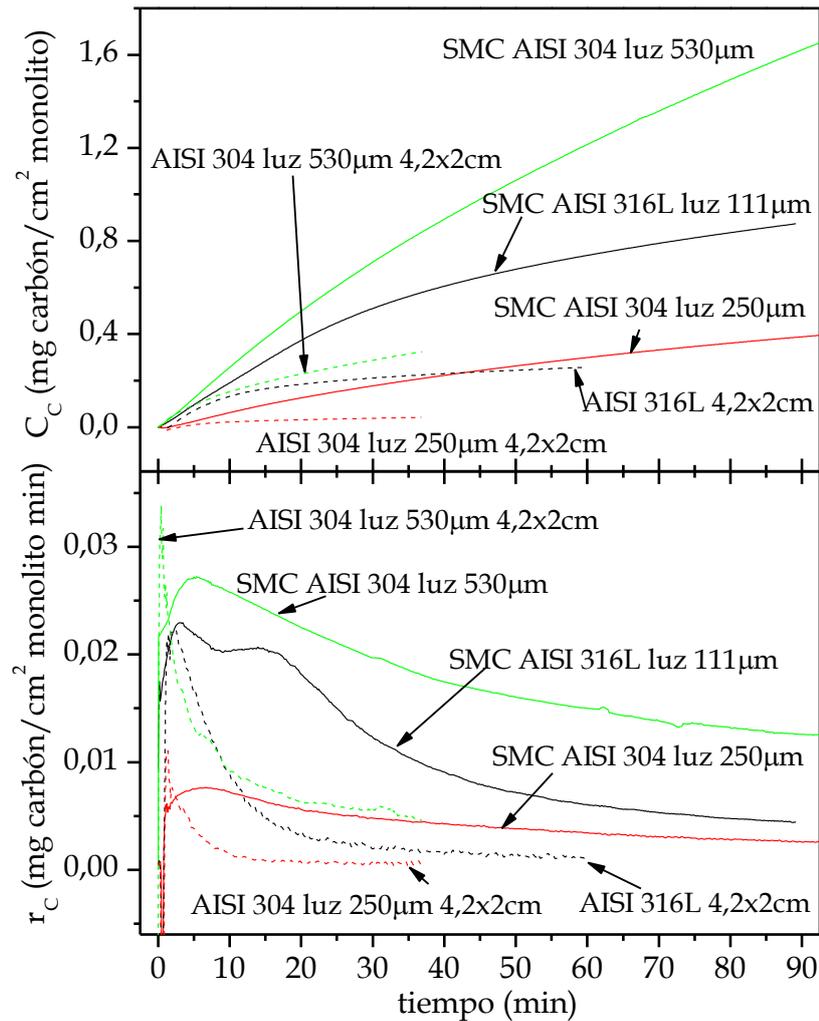


Figura V-109: Evolución del contenido en carbón (C_C) y de la velocidad de reacción (r_C) con el tiempo para los cilindros de mallas apiladas y para monolitos sencillos de malla, en función de la superficie expuesta. T^a oxidación, reducción y reacción: $800\text{ }^\circ\text{C}$; alimentación: $1,67\%$ H_2 , $16,67\%$ C_2H_6 , $81,66\%$ N_2 .

La mayor productividad en la malla de mayor luz de las tres analizadas puede deberse a que ésta facilita el paso de los gases a través de los cilindros apilados, y en consecuencia, el contacto de éstos con la superficie metálica de la malla y la posterior reacción. Adicionalmente, es la estructura con menor número de cilindros apilados y por tanto, con menor pérdida de carga.

El orden de crecimiento de mayor a menor en función de la superficie expuesta para los monolitos es: SMC AISI 304 luz $530\text{ }\mu\text{m}$ > SMC AISI 316L luz $111\text{ }\mu\text{m}$ > SMC AISI 304 luz $250\text{ }\mu\text{m}$. Es decir, los monolitos de malla AISI 304 luz de $250\text{ }\mu\text{m}$ muestran una menor producción de carbón con respecto a los otros dos

materiales, aunque su luz sea superior a los monolitos de malla 316L. Este mismo fenómeno se observa en el crecimiento sobre las fracciones de 42×20 mm (monolitos de una vuelta de malla). En términos absolutos, la formación de carbón es menor para dichas fracciones con respecto a los monolitos; sin embargo, el orden de crecimiento es el mismo que para los monolitos de cilindros apilados correspondientes: AISI 304 luz 530 μm > AISI 316L luz 111 μm > AISI 304 luz 250 μm . Probablemente se deba a que las características intrínsecas de la malla lo hagan menos reactiva.

El tiempo de contacto del hidrocarburo con la superficie metálica se ve reducido en los monolitos de una vuelta de malla, por ello los resultados de producción son superiores para las estructuras apiladas.

En las fotografías mostradas a continuación (Figuras V-110 a V-112) se puede apreciar el aspecto macroscópico de estas estructuras después de reacción durante 90 minutos.

En los tres casos se aprecian acúmulos locales de carbón a simple vista; por ese motivo prolongar el tiempo de reacción carece de utilidad, debido a que estos acúmulos se desprenden con mayor facilidad de la superficie del metal. El objetivo es que la adherencia sea lo más elevada posible.

Se considera que 30 minutos es un tiempo adecuado para un crecimiento incipiente sobre el material, que lo hace susceptible de, por ejemplo, ser posteriormente impregnado en nitratos metálicos u otro tipo de soluciones.

Se realizan réplicas de los ensayos, representadas en la Figura V-113. La reproducibilidad es adecuada, excepto para el monolito de AISI 304, 530 μm . La razón es que, a mayor luz, pueden establecerse canales preferenciales que difieran de un ensayo a otro.

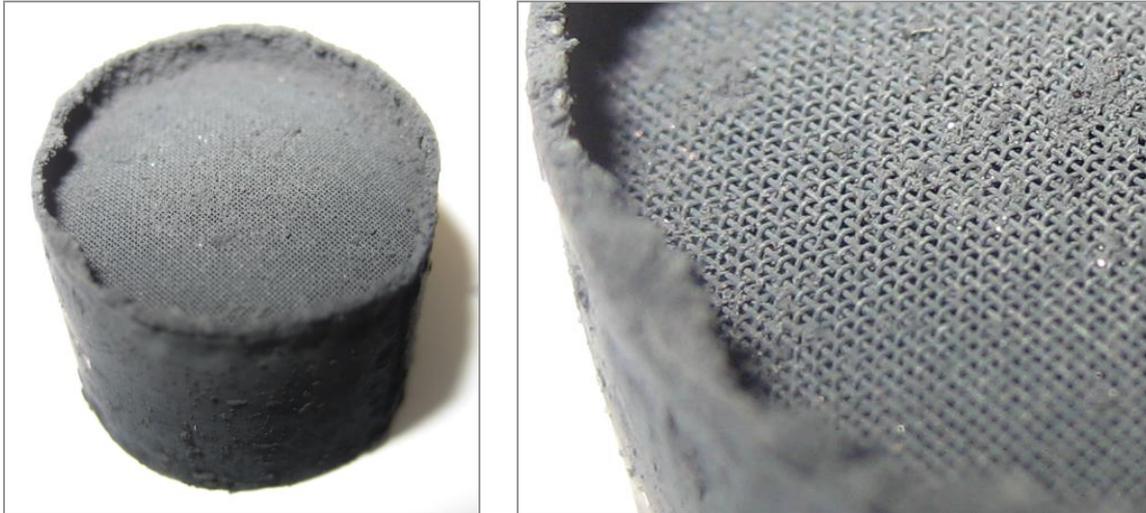


Figura V-110: Aspecto macroscópico tras reacción del monolito de cilindros apilados de AISI 316L, luz 111 μm .

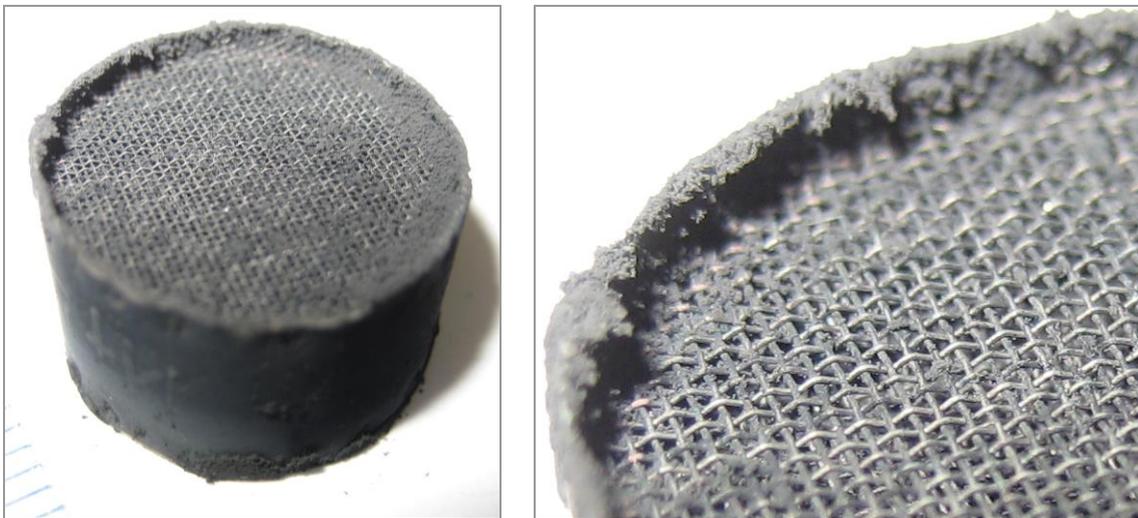


Figura V-111: Aspecto macroscópico tras reacción del monolito de cilindros apilados de AISI 304, luz 250 μm .

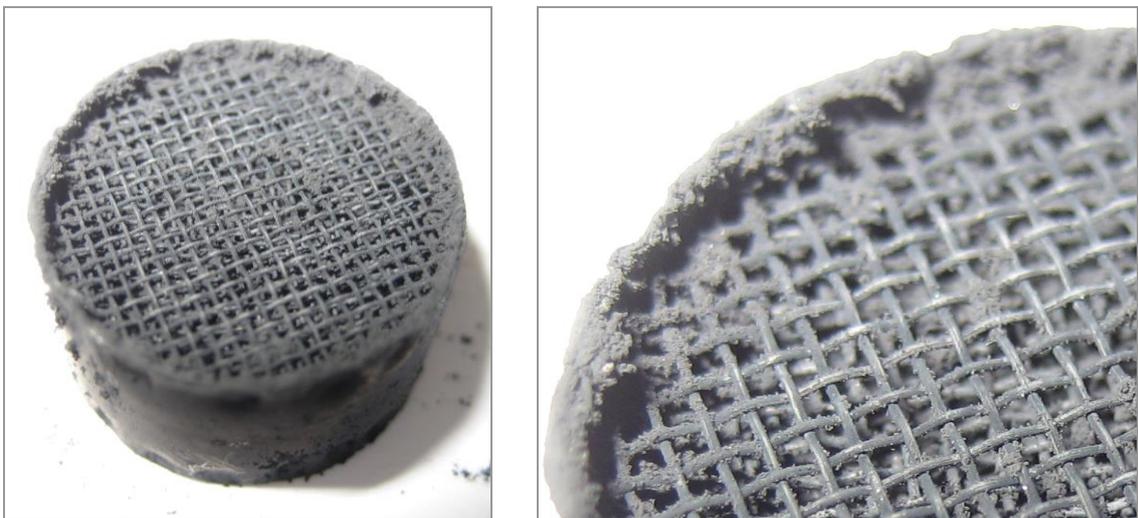


Figura V-112: Aspecto macroscópico tras reacción del monolito de cilindros apilados de AISI 304, luz 530 μm .

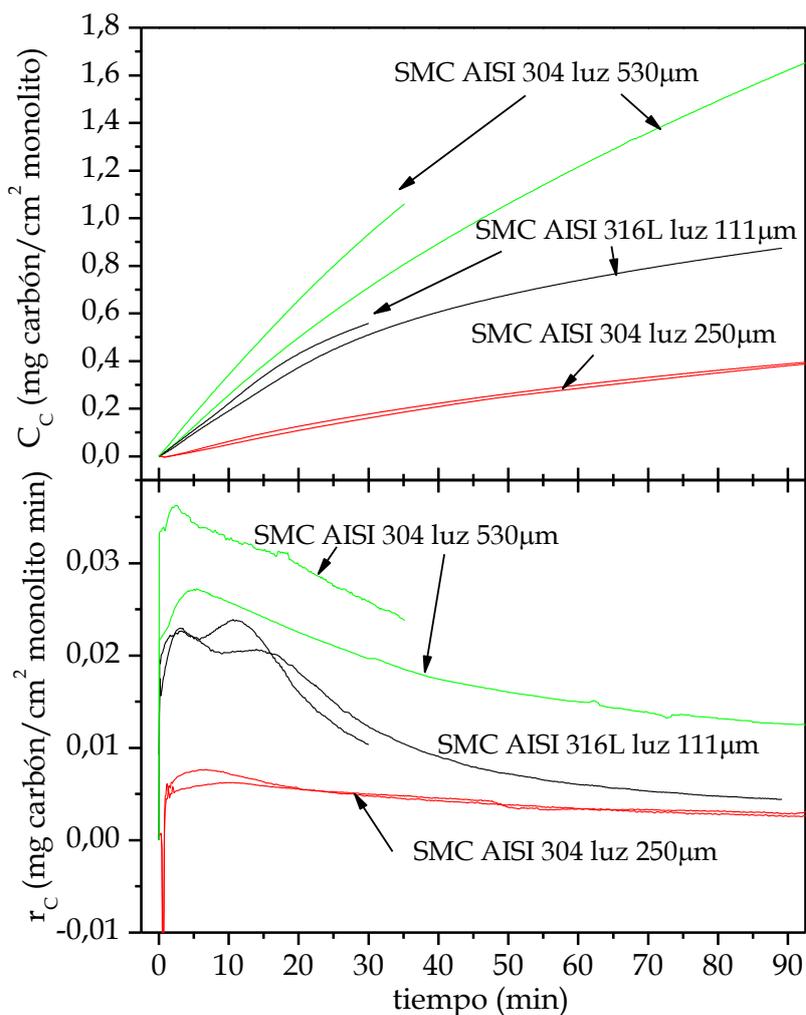


Figura V-113: Reproducibilidad de los experimentos con cilindros de mallas apiladas en función de la superficie expuesta. T^a oxidación, reducción y reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

A continuación (Figura V-114), se muestran imágenes SEM después de reacción de la malla AISI 304 luz 530 µm (la más reactiva), para lo que se utilizó un equipo HITACHI 2700S de un centro colaborador.

La superficie de la malla AISI 304 se encuentra parcialmente cubierta de nódulos (Figura V-114 A). La Figura V-114 B corresponde a un aumento de uno de estos nódulos; están constituidos mayoritariamente por cristales de óxidos formados durante el tratamiento, y que podrían ser espinelas de Cr/Mn. En la superficie de los hilos de la malla se distinguen dos zonas o morfologías diferentes (Figura V-114 C, D, E), y los nanotubos de carbono aparecen mezclados con

crisales, apreciables también bajo las fibras en las zonas donde existe predominio de éstas.

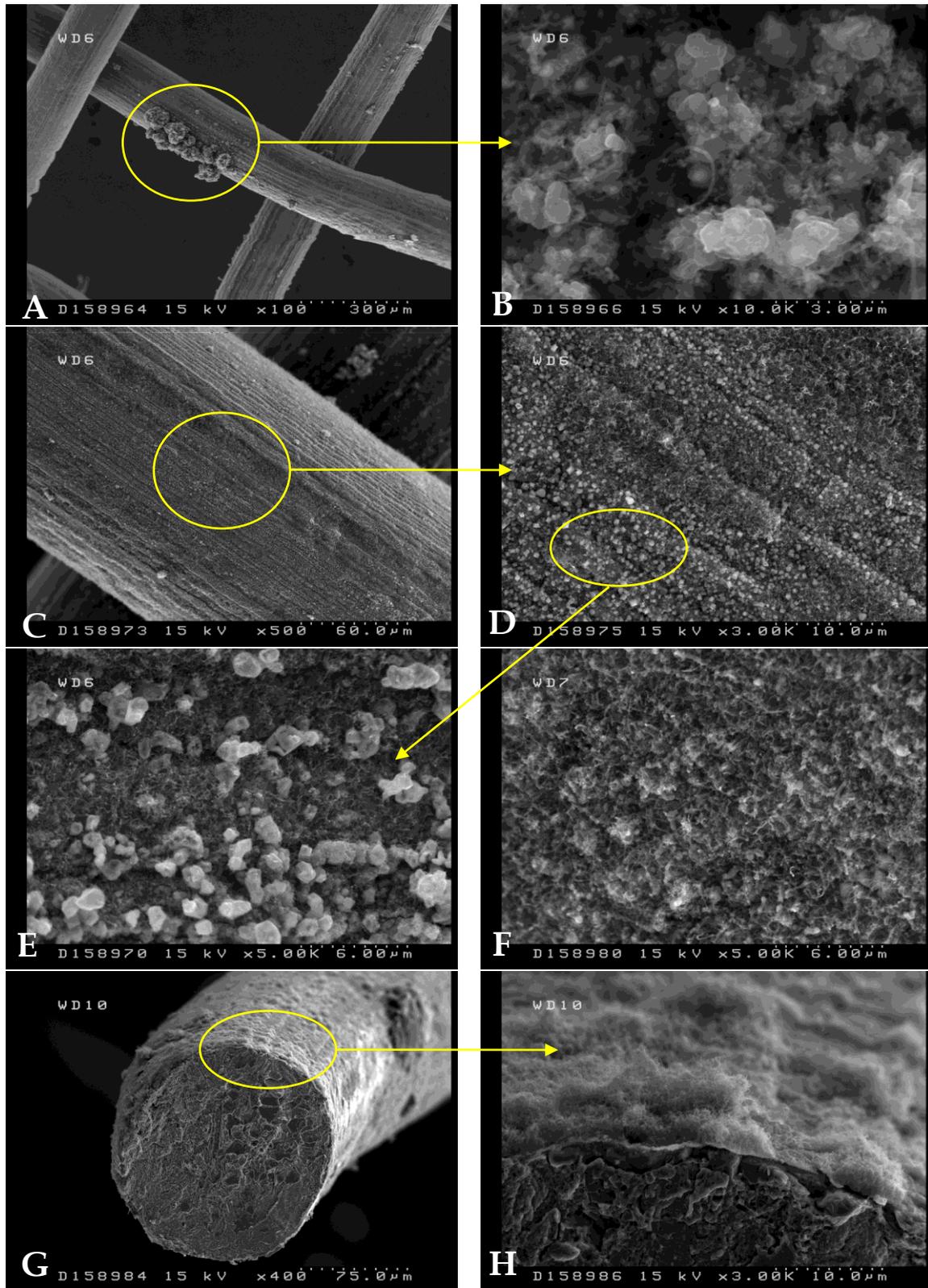


Figura V-114: Imágenes SEM de la malla AISI 304 luz 530 μm , tras oxidación, reducción y reacción a 800 $^{\circ}\text{C}$. Alimentación: 1,67% H_2 , 16,67% C_2H_6 , 81,66% N_2 .

Los nanotubos formados presentan cierta homogeneidad en el tamaño; en la Figura V-114 G se aprecia el corte transversal de uno de los hilos de la malla, aumentado en la Figura V-114 H. La capa nanocarbonosa formada no es tan homogénea como la obtenida para AISI 316L (Figura IV-63 del capítulo IV), siendo una de las posibles razones la ausencia de pretratamiento ácido; las fibras tienen una longitud en torno a 3 μm y los cristales un tamaño inferior a 1 μm .

V.5.2.2 Monolitos de malla corrugada (CMM)

Estas estructuras muestran un elevado crecimiento, tal y como se pudo ver en la Figura V-107. La malla queda colmatada de producto, apreciable a simple vista (Figura V-115) por lo que no es necesario un tiempo elevado de reacción para conseguir suficiente cantidad de material. Esta elevada productividad viene acompañada de un mayor desprendimiento del producto por simple agitación mecánica.

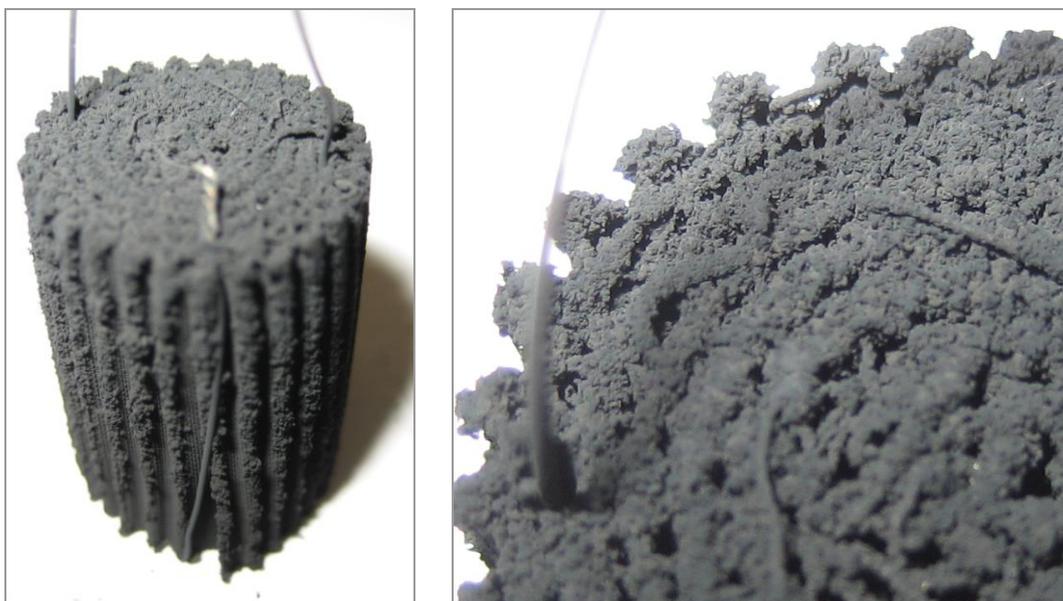


Figura V-115: Aspecto macroscópico tras reacción del monolito de malla AISI 316L corrugada.

La forma que adopta la malla puede facilitar el flujo del hidrocarburo a través de la misma. Esta estructura es más efectiva en términos de productividad que su homólogo constituido por cilindros apilados, y su fabricación es más sencilla al no combinar dos materiales (chapa y malla), a excepción del hilo de platino que sujeta la estructura que podría ser fabricado con hilo de malla.

Por otra parte, la reproducibilidad es elevada con este tipo de estructuras (Figura V-116), por lo que posteriormente podrían realizarse ensayos con estos monolitos.

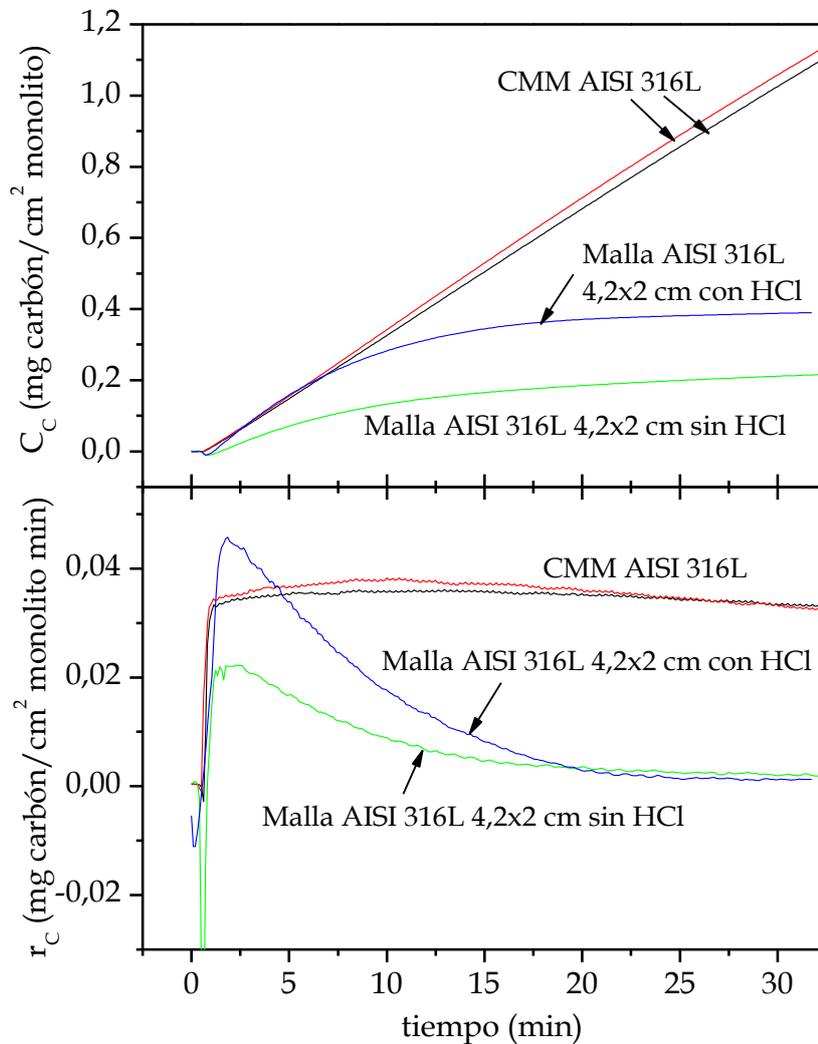


Figura V-116: Reproducibilidad de los experimentos con monolitos de malla AISI 316L corrugada en función de la superficie expuesta. Comparación con los monolitos de una vuelta de malla. T^a oxidación, reducción y reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para las estructuras de una vuelta de malla, la reactividad es más elevada, también con respecto a los monolitos pretratados con HCl. Considerando que se trata del mismo tipo de material, malla AISI 316L, la mayor productividad se debe al tipo de estructura, que permite que el crecimiento de carbón se prolongue debido a la recirculación del hidrocarburo dentro del monolito, creándose capas adicionales de material nanocarbonoso una vez alcanzado el punto teórico de desactivación.

No obstante, un pretratamiento en HCl de la malla garantizaría además la obtención de haces verticalmente alineados de nanotubos y nanofibras. Se recomienda aplicar el tratamiento a grandes porciones de malla, y posteriormente elaborar los monolitos con la misma, una vez tratada y limpia.

V.5.2.3 Monolitos de placa corrugada (CFM)

Los monolitos de placa corrugada proporcionan los resultados mostrados en la Figura V-117.

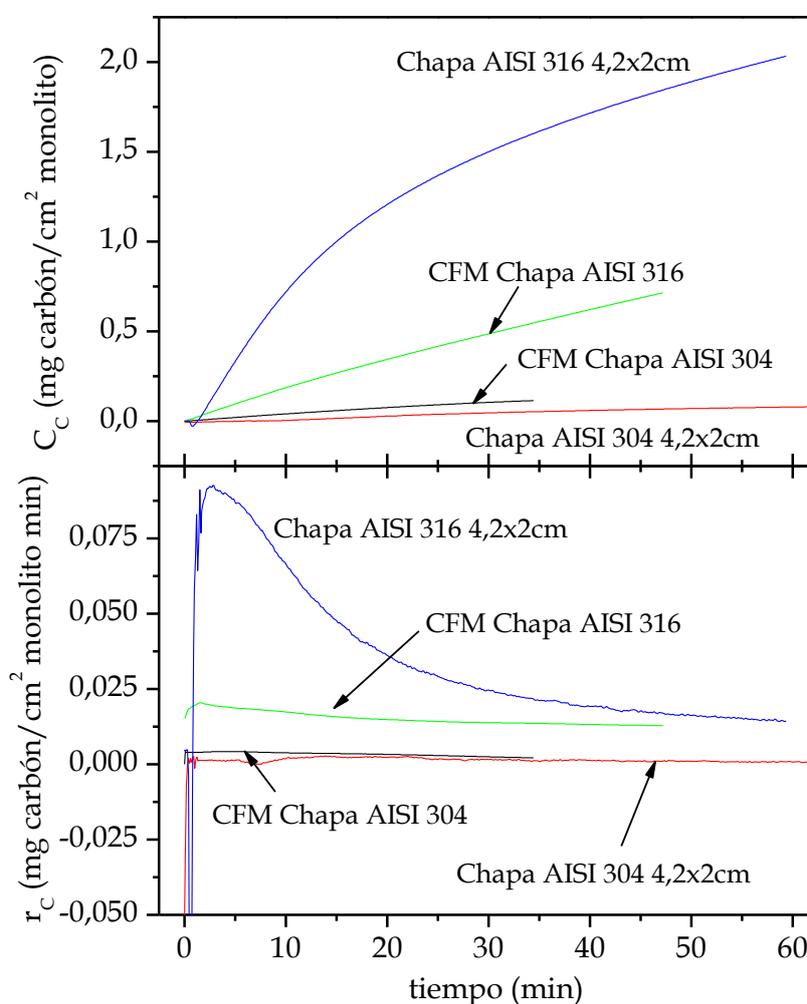


Figura V-117: Evolución del contenido en carbón (C_C) y de la velocidad de reacción (r_C) con el tiempo para los monolitos de chapa corrugada y monolitos sencillos de chapa, en función de la superficie expuesta. T^a oxidación, reducción y reacción: 800 °C; alimentación: 1,67% H₂, 16,67% C₂H₆, 81,66% N₂.

Considerando las composiciones de las placas (Tabla V-49), la reactividad para ambas estructuras debería ser similar, pero la chapa de AISI 304 muestra menor productividad que la de AISI 316L. El porcentaje de níquel en la chapa de AISI 304 es menor que para la chapa de AISI 316, pero se trata de un porcentaje similar al de la malla AISI 304 de luz 530 μm , que proporcionaba buenos resultados de crecimiento.

Al igual que con las mallas, se realizaron ensayos con pequeñas fracciones de chapa de 42×20 mm (apartado IV.3.2.2). Los resultados obtenidos se representan también en la Figura V-117, de donde se deduce, en primer lugar, que la productividad de la chapa de AISI 316 es superior a la chapa de AISI 304, y en segundo lugar, que la estructura monolítica (CFM) elaborada con la chapa AISI 316 tiene una menor productividad que el monolito de 1 vuelta del mismo material. Este último punto no se observa para la chapa de AISI 304, probablemente debido a las bajas cantidades de producto formado. El orden de mayor a menor crecimiento en función de la superficie expuesta es: chapa AISI 316 42×20 mm > CFM chapa AISI 316 > CFM Chapa AISI 304 > Chapa AISI 304 42×20 mm.

La razón por la que el monolito de una vuelta reacciona en mayor medida que el monolito de chapa (CFM) se deduce al observar las imágenes tomadas tras reacción. En la Figura V-118 se puede apreciar el aspecto final del monolito de chapa AISI 316. Se observan acúmulos localizados a la entrada de alguno de los canales, lo que provoca en taponamiento de éstos, y un mayor ennegrecimiento en la chapa lateral que rodea al monolito, más expuesta a los gases reactivos que el resto de la estructura. Los canales son demasiado estrechos, y al tratarse de una chapa lisa, el flujo de gases a su través se ve más dificultado si se compara con los canales de malla de los monolitos del apartado V.5.2.2. Por este motivo se ve mermada la cantidad de producto formado. Es recomendable aumentar el tamaño de los canales para así facilitar el paso de los gases durante los experimentos, lo que garantizará el contacto de los reactivos con la superficie metálica. Por otra

parte, en la Figura V-119 se aprecia que el monolito de chapa AISI 304 apenas ha experimentado cambio.

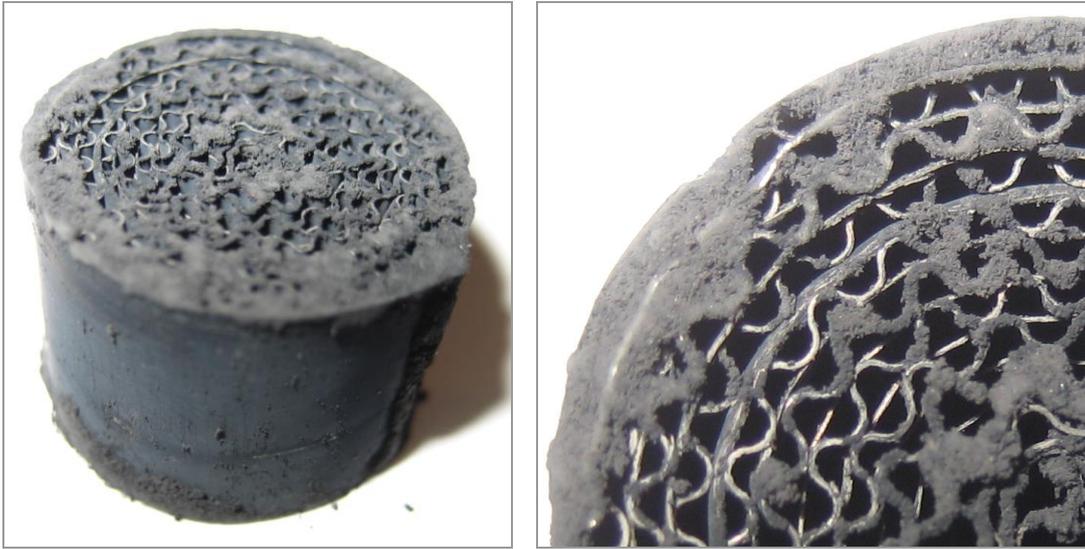


Figura V-118: Aspecto macroscópico tras reacción del monolito de placa AISI 316 corrugada.

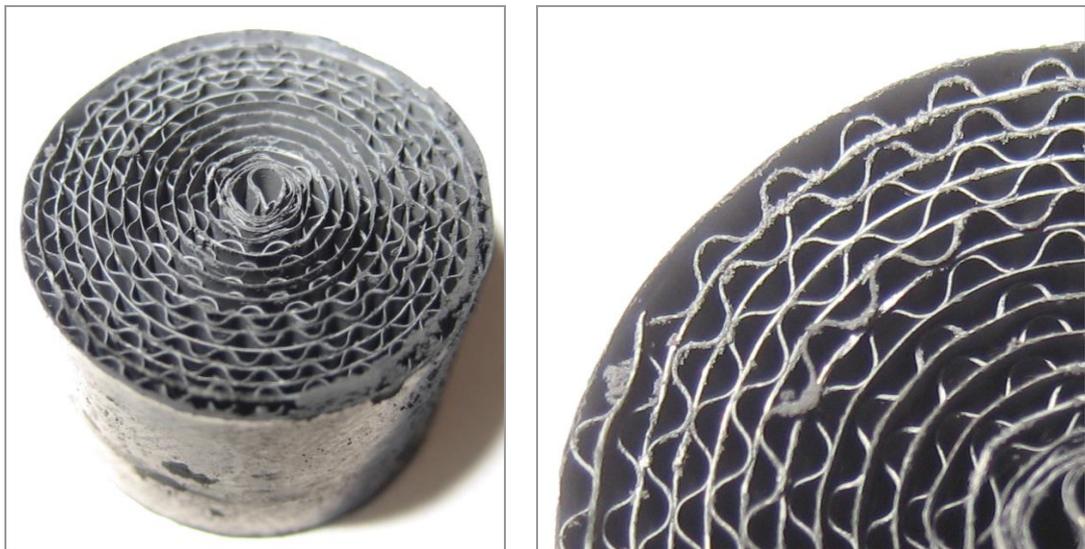


Figura V-119: Aspecto macroscópico tras reacción del monolito de placa AISI 304 corrugada.

Por lo que respecta a la chapa de AISI 304, la razón de su baja reactividad tanto usada en forma de monolito como en forma de lámina probablemente radica en otros motivos ajenos a la composición, como el tratamiento al que haya sido sometida a manos del fabricante para reducir en la medida de lo posible la oxidación y/o corrosión de la misma.

En cualquier caso, sería conveniente centrar el estudio de estas estructuras en la chapa de AISI 316 y además en monolitos que permitan un mayor paso del flujo de gases.

Estructuras de este tipo fueron estudiadas por Eleta y colaboradores (2009), utilizando como material base chapa de Fecralloy de 50 μm de espesor. Estos monolitos fueron calcinados a 900 $^{\circ}\text{C}$ con objeto de crear una capa de óxido de aluminio y posteriormente recubiertos con zeolita comercial por inmersión o crecimiento *in situ*. Díaz y colaboradores (2013) también recurrieron a monolitos metálicos de acero y Fecralloy, a los que le incorporaron una capa de óxido de molibdeno y wolframio para su posterior aplicación en la hidrodesulfuración del tiofeno.

La tira de chapa de AISI 316 sometida a reacción fue analizada mediante SEM utilizando el equipo HITACHI 2700S ya mencionado. Algunas de estas micrografías se muestran en la Figura V-120.

Se aprecia que la superficie de la chapa queda cubierta por completo de nanotubos y nanofibras de carbono, donde es posible observar también la formación de aglomerados constituidos por nanotubos entrelazados (Figura V-120 B). El tamaño de los nanotubos es variado (Figura V-120 C y D). En la imagen correspondiente al corte transversal de la chapa (Figura V-120 E) se aprecia que el crecimiento de la capa de producto nanocarbonoso se produce en ambos lados de la placa. Los nanotubos formados poseen alineamiento vertical (Park y Lee, 2006; Vander Wal y Hall, 2003; Kakehi et al., 2008; Baddour et al., 2008; Yamamoto et al., 2009; Kim et al., 2010), y constituyen una capa de aproximadamente 12 μm (Figura V-120 F).

Un ejemplo de este tipo de crecimiento fue el observado por Lepró y colaboradores (2010). Para ello recurrieron a hojas de acero inoxidable 321, de un espesor de 50,8 μm . Tras la limpieza de la superficie, depositaron una capa de aluminio, Al_2O_3 , Silicio o SiO_x , siguiendo diferentes metodologías. La fuente de carbono utilizada fue etileno y acetileno. En general, observaron que el uso de

acetileno y la presencia de una capa de óxido de silicio permitían la producción de bosques de CNT giratorios sin que la flexibilidad de la hoja de acero se viera comprometida.

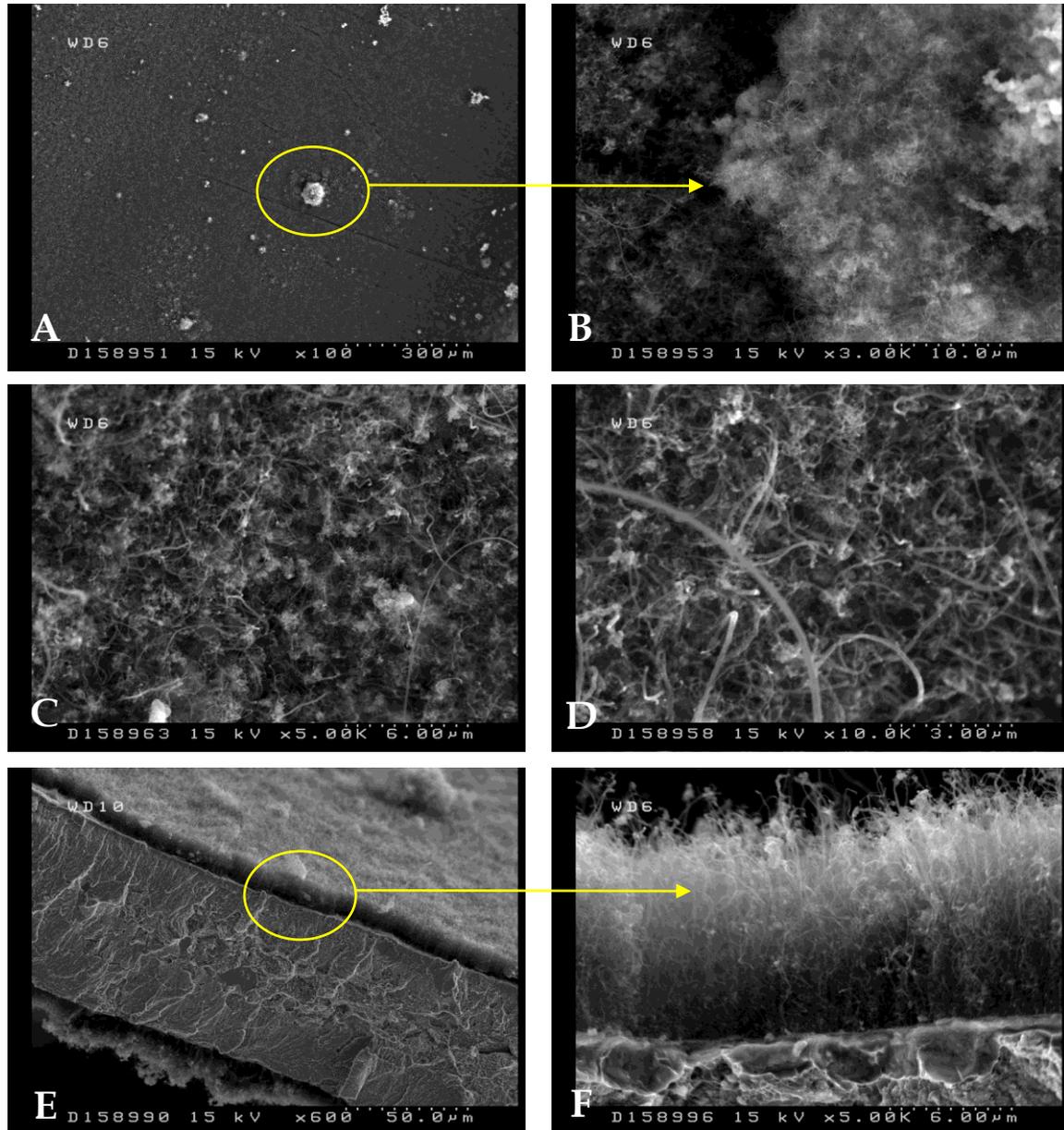


Figura V-120: Imágenes SEM de la chapa AISI 316L tras oxidación, reducción y reacción a 800 °C.

De manera más reciente (2019), Pakdee y Duangsawat realizaron crecimiento de material nanocarbonoso mediante CVD sobre chapa AISI 304. Comprobaron que el pulido previo de la superficie de la chapa mejoraba la densidad del material obtenido con respecto al ensayo sobre chapa no pulida y sin tratamiento. Para ello recurrieron a papel de lija de carburo de silicio.

En la Tabla V-51 se recopilan los valores de C_c final y r_c máxima para los ensayos realizados con las estructuras de malla y chapa:

Tabla V-51: Principales resultados experimentales: monolitos de malla y chapa.

Estructura	Temperatura (°C) (ox./red./reac.)	Caudal reacción		C_c final (%)	$r_{C\ max} \times 10^3$ (g C/g mon. min)
		%H ₂	%C ₂ H ₆		
SMC AISI 304 luz 530	800/800/800	1,67	16,67	4,8	0,80
SMC AISI 304 luz 250	800/800/800	1,67	16,67	1,5	0,30
SMC AISI 316 luz 111	800/800/800	1,67	16,67	6,1	1,50
CMM AISI 316L	800/800/800	1,67	16,67	9,5	3,04
CFM AISI 316	800/800/800	1,67	16,67	3,1	1,12
CFM AISI 304	800/800/800	1,67	16,67	0,5	0,25

V.6 RESUMEN Y CONCLUSIONES

V.6.1 Resumen

En este capítulo se han mostrado los principales resultados experimentales obtenidos con otro tipo de materiales susceptibles de utilizarse como soporte metálico estructurado. Además de los ensayos de crecimiento de producto en sistema termogravimétrico, se han aplicado las siguientes técnicas tanto a los soportes como al producto formado:

- Espectrofotometría de Absorción Atómica (AA).
- Difracción de Rayos X (XRD).
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM).
- Espectroscopía Raman.
- Determinación de la superficie específica por adsorción de N₂ (BET).
- Ensayos de adherencia.

Los materiales analizados fueron:

- Espuma de acero Goodfellow.

- Malla de filtración AISI 316L (10AL3, 40AL3 y 60AL3).
- Espuma de Inconel.
- Fecralloy no sinterizado y sinterizado.
- Monolitos de malla y chapa de acero.

V.6.2 Conclusiones

V.6.2.1 Espuma de acero

Su estructura permite la elaboración de monolitos de una manera sencilla. Este material no fue tratado previamente con ácido, y no se analizó la influencia de la supresión de alguna de las etapas previas (oxidación y/o reducción).

V.6.2.1.1 Influencia de las etapas de activación

Un incremento de la temperatura de oxidación provoca un aumento del contenido de carbón formado, pero también una mayor fragilidad de la estructura cuando es oxidada a 900 °C, por lo que se fija la temperatura en 800 °C. Por otra parte, la productividad aumenta conforme aumenta la temperatura de reducción hasta 800 °C, temperatura a partir de la cual disminuye, por lo que se selecciona como temperatura de reducción 800 °C.

Esto conlleva la formación de nanotubos y nanofibras de diámetro variable, sin alineamiento vertical, cubriendo la superficie del soporte.

V.6.2.1.2 Influencia de las condiciones de operación

Un incremento de la temperatura de reacción produce un aumento paulatino de la producción de carbón, hasta un 72% a 900 °C. No obstante, a esta temperatura se produce un predominio de fibras cortas y gruesas. Una

temperatura de reacción de 800 °C es adecuada para una producción de un 50% de material nanocarbonoso.

Por otra parte, incrementos del porcentaje de etano en alimentación aumentan la productividad (hasta un 33,33% de hidrocarburo). Pequeñas adiciones de hidrógeno (hasta 1,67%) en reacción son también beneficiosas para mejorar la productividad.

Por lo que respecta a la adherencia del producto formado, la pérdida de producto tras una hora en un baño de ultrasonidos, en agua y a 50 °C es de un 14%.

V.6.2.2 Mallas de filtración

Estas fibras pueden ser de distinta naturaleza; la aleación que se utilizó en este caso fue acero AISI 316L, en varios rangos de filtración (10AL3, 40AL3 y 60AL3).

V.6.2.2.1 Influencia de las etapas de activación

Un tratamiento ácido previo no mejora notablemente la productividad, por lo que se descarta. Así mismo, la formación de carbón es mayor cuando no se prescinde ni de la oxidación ni de la reducción.

Es posible realizar la etapa de oxidación de un modo alternativo, en el que el flujo oxidante se introduce una vez alcanzada la temperatura de oxidación. El incremento de esta temperatura produce un aumento en la oxidabilidad, la creación de capas crecientes de óxidos en los hilos de la malla, y en consecuencia una mayor reactividad. De manera simultánea se produce un aumento de la fragilidad del material, debido a la deformación experimentada por la estructura, y los monolitos se desmoronan. Por ello se opta por una oxidación estándar a 700 °C.

V.6.2.2.2 Influencia de las condiciones de operación

Conforme aumenta la temperatura de reacción, se produce un incremento en la producción de carbón, aunque a 800 °C las fibras tienden a acortarse y a presentar mayores diámetros.

Por otra parte, la adición de hidrógeno en reacción no resulta beneficiosa puesto que decae la productividad y un aumento en el porcentaje de etano en reacción produce una mayor concentración de carbón.

En definitiva, la realización de ensayos isoterms a 700 °C es conveniente para garantizar la formación de capas de nanotubos y nanofibras de carbono no alineados verticalmente, cuya adherencia en agua es buena, ya que se pierde únicamente un 10% de producto. Por el contrario, el inconveniente de este material es su elevado precio de mercado.

V.6.2.3 Espuma de Inconel

La espuma utilizada contiene un 18% de cromo y un 63% de níquel, y su estructura tridimensional permite la elaboración de monolitos de una manera sencilla. Este material no es tratado con ácido.

V.6.2.3.1 Influencia de las etapas de activación

El aumento de la temperatura de oxidación (hasta 800 °C) produce un incremento de la actividad. La temperatura de reducción por encima de 700 °C hace que esta actividad disminuya. Por este motivo se fija en 800 °C la oxidación y 700 °C la reducción.

V.6.2.3.2 Influencia de las condiciones de operación

Conforme aumenta la temperatura de operación, se produce un aumento progresivo de la concentración de carbón formado y de la fragilidad de la estructura, por lo que se selecciona una temperatura de 800 °C.

La adición de hidrógeno en reacción no ejerce gran influencia en los ensayos realizados bajo estas condiciones, y el incremento del porcentaje de etano hasta un 33,33% produce un aumento de la actividad.

Con objeto de preservar la estructura del soporte, se recomienda la realización de ensayos isoterms a 650 °C. La productividad es menor (del orden de la malla de acero), pero la estructura se mantiene, y además se logra el crecimiento de nanofibras y nanotubos recubriendo toda la superficie. Por otra parte, la pérdida de producto en los ensayos de adherencia es más elevada con respecto a otros resultados expuestos.

V.6.2.4 Fecralloy

Este material muestra una buena reactividad cuando todas las etapas se llevan a cabo a 800 °C. Los diámetros de los nanotubos y nanofibras obtenidos son aparentemente bastante regulares, y poseen alineamiento vertical. La ventaja de este material frente a otros analizados es el elevado grado de adherencia de las fibras producidas (no se observa una pérdida aparente de producto en las condiciones de análisis).

V.6.2.5 Monolitos de malla y chapa

Finalmente, se han elaborado estructuras monolíticas de mayor complejidad con malla de acero AISI 316L, con malla AISI 304 de dos luces diferentes (520 µm y 250 µm) y con chapa de acero AISI 304 y 306. Se analizaron bajo las condiciones seleccionadas como óptimas en el capítulo IV. Los monolitos

elaborados se caracterizaron mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (AA) y el producto formado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La mayor formación de material nanocarbonoso tanto por peso de monolito como en función de la superficie expuesta se obtiene con los monolitos realizados en malla corrugada AISI 316L. La existencia de múltiples canales permite un alto grado de circulación del hidrocarburo, posibilitando el crecimiento de capas adicionales de producto carbonoso una vez alcanzado el punto teórico de desactivación.

La estructura de cilindros apilados que muestra una mayor producción de carbón por superficie expuesta corresponde a la malla 304 de mayor luz, debido a la menor pérdida de carga.

En cuanto a los monolitos de placa corrugada, realizados con chapa de acero de dos aleaciones, en todos los casos se produce el taponamiento de los canales, lo que dificulta el flujo del hidrocarburo a través de los mismos, por lo que es necesario aumentar el tamaño de dichos canales con objeto de mejorar la formación de producto.

CAPÍTULO VI

Resumen y conclusiones finales

Capítulo VI. Resumen y conclusiones finales

VI.1 Resumen

VI.1.1 Malla de acero AISI 316L

VI.1.2 Otros materiales y estructuras

VI.1.2.1 Espuma de acero AISI 316L

VI.1.2.2 Mallas de filtración de acero

VI.1.2.3 Espuma de Inconel

VI.1.2.4 Fecralloy

VI.1.2.5 Estructuras monolíticas de malla y chapa

VI.2 Conclusiones finales

VI.3 Trabajos futuros

El objetivo principal de la presente tesis es, como se indicó en el capítulo I, el **desarrollo de nuevos reactores catalíticos basados en materiales nanocarbonosos crecidos sobre soportes metálicos estructurados**. Tras la descripción del estado de arte en el capítulo de Introducción y de los métodos experimentales, capítulo II, en los capítulos III, IV y V, se ha presentado el modelo cinético y los resultados experimentales obtenidos. Así, en el capítulo IV se han expuesto los resultados obtenidos con malla de acero AISI 316L y en el capítulo V se han recogido los experimentos con otros tipos de soportes y estructuras. En este capítulo final, se presenta el resumen con los principales resultados, las conclusiones alcanzadas y finalmente los trabajos futuros que se proponen como posible desarrollo en este campo.

VI.1 RESUMEN

VI.1.1 Malla de acero AISI 316L

El principal material de la investigación ha sido una malla metálica industrial de acero inoxidable (AISI 316L, Filtra®, luz = 111 μm , diámetro de hilo = 63 μm). La malla de partida y el material nanocarbonoso formado sobre la misma se han caracterizado mediante una serie de técnicas: Espectrofotometría de Absorción Atómica AA (para el análisis de su composición química), Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X XPS (composición química de la superficie), Difracción de Rayos X XRD (estructura cristalina), Microscopía Electrónica de Barrido SEM (distribución del material sobre la superficie), Espectroscopía RAMAN (estimación de la pureza del material formado), Microscopía de Transmisión Electrónica TEM y Oxidación a Temperatura Programada TPO (naturaleza del material formado), superficie específica por adsorción de N_2 (BET) y ensayos de adherencia.

La malla contenía un 59% de hierro, 17% de cromo, 13% de níquel y 1,7% de manganeso. Los experimentos se realizaron en termobalanza (sistema descrito en el capítulo II), y se analizó la influencia de una serie de variables en la velocidad de crecimiento de nanomaterial carbonoso: número de ciclos de operación, fuente de carbono (metano o etano), grado de empaquetamiento del monolito de malla (1-7 vueltas), caudal de operación para la etapa de reacción (210-600 N mL/min), pretratamiento de la superficie de la malla (tratamiento con ácido HCl o HF), etapas de oxidación y reducción (presencia o ausencia de las mismas y temperatura desde 700 hasta 900 °C), temperatura de reacción (700-900 °C) y composición de la alimentación (0-33,33% H₂ y 4,17-33,33% hidrocarburo). El modelo cinético descrito en el capítulo III se aplicó a los datos experimentales.

Tras los estudios preliminares se estableció el etano como fuente de hidrocarburo, ensayos con un único ciclo de operación y monolitos de una vuelta de malla (42×20 mm). El caudal de reacción se fijó en 600 N mL/min.

Un tratamiento ácido con HCl y la realización de etapas previas de oxidación y reducción mejoraron la distribución del material formado, constituido por bosques de nanotubos y nanofibras de carbono alineados verticalmente que recubren la superficie de la malla. La oxidación se fijó en 800 °C (a temperaturas superiores se produce la cristalización de la superficie, lo que repercute en la formación de nanotubos más gruesos, cortos y sin alineamiento vertical) y la reducción en 800 °C, reduciéndose de esta manera el estrés térmico al evitar las variaciones de temperatura en cada etapa. La pureza del material formado se estimó en un 60%, según la ecuación propuesta por DiLeo y cols. (2007), que considera la intensidad de las bandas D y G' en los espectros Raman. La microscopía TEM mostró la existencia de estructuras tipo bambú y nanotubos de pared múltiple.

Una temperatura de reacción creciente provocó el progresivo aumento de la cantidad de carbón formado. A 850 °C, parte del material se desprendía, y a 900 °C se formaron nanotubos de carbono de mayor grosor, no alineados, por lo que se fijó la temperatura de reacción en 800 °C. La introducción de una pequeña

cantidad de hidrógeno en la corriente de alimentación (1,67%) logró eliminar el carbón desactivante que se deposita en la superficie sin llegar a producirse competencia con el hidrocarburo por los sitios metálicos activos. Porcentajes crecientes de etano en reacción provocaron un aumento en la producción de carbón y de la desactivación de la superficie, pues aumenta la velocidad de formación de las especies de carbono encapsulante. Se consideró como adecuado un porcentaje del 16,67%. Bajo estas condiciones, se producía un 3,3% de carbón/g monolito. La pérdida de material nanocarbonoso tras exposición en agua a una hora de baño de ultrasonidos fue de un 23%.

VI.1.2 Otros materiales y estructuras

Además de la malla de acero, se probaron otros materiales y estructuras. Éstos y el producto de reacción formado se caracterizaron mediante AA, XRD, SEM, TEM, Raman, BET y mediante test de adherencia. Las condiciones experimentales se modificaron en función de cada uno de los soportes.

VI.1.2.1 Espuma de acero AISI 316L

Es un material de la casa Goodfellow ® con una densidad bruta de 0,55 g/cm³. Contenía un 70,4% de hierro, 13,6% de cromo, 10,9% de níquel y 1,4% de manganeso. Se trabajó con fragmentos de espuma de peso ~420 mg, y el material no se trató con ácido.

La oxidación se fijó en 800 °C, puesto que a temperaturas superiores la estructura de la espuma se vio comprometida. La reducción se estableció en 800 °C. El aumento de la temperatura de reacción provocó un incremento progresivo de la producción de carbón, pero a 900 °C se producían mayoritariamente fibras cortas y gruesas. Además, el porcentaje de etano se fijó en un 33,33% y el de hidrógeno en un 1,67%. Se observó la formación de nanotubos y nanofibras de diversidad de tamaños recubriendo la superficie de la espuma, sin alineamiento

aparente. Bajo estas condiciones se produjo un 52,6% de carbón. La pérdida de producto tras una hora en un baño de ultrasonidos, en agua y a 50 °C, fue de un 14%.

VI.1.2.2 Mallas de filtración de acero

Las fibras metálicas de este material constituyen una red tridimensional, no tejida, posteriormente laminada. Se emplearon mallas comerciales (Bekaert), de tres rangos de filtración: 10AL3, 40AL3 y 60AL3. Contenían un 70% de hierro, 15,6% de cromo, 7,4% de níquel y 0,5% de manganeso. De las tres mallas empleadas, la 10AL3 presentó una mayor reactividad. Se realizó un estudio cinético con las mallas 10 y 40AL3.

Se estudiaron dos posibilidades de llevar a cabo la etapa de oxidación: convencional, en la que flujo de oxígeno se introducía desde el comienzo de la rampa de calentamiento, y oxidación súbita o alternativa, en la que el flujo oxidante se introducía una vez alcanzada la temperatura de oxidación.

Se observó que la oxidación súbita o alternativa producía un incremento notable de la cantidad de producto formado, que aumentó al elevarse la temperatura de oxidación. No obstante, el material se fragilizó y los monolitos se desmoronaban. Se optó por una oxidación convencional.

Un incremento en la temperatura de reacción produjo un aumento en la producción de carbón y un acortamiento y engrosamiento de las fibras formadas. Si se alimentaba hidrógeno en la etapa de reacción, disminuía la productividad, y si se elevaba el porcentaje de etano, aumentaba la producción de material nanocarbonoso. En líneas generales, ensayos isotermos a 700 °C garantizaron la formación de capas de nanotubos y nanofibras de carbono, de diámetros variables no alineados verticalmente. Con la malla 40AL3 se produjo un 18,9% (sin hidrógeno en reacción) y con malla 10AL3 un 21,6% de material nanocarbonoso. La adherencia en agua era adecuada (9-12% de pérdida de producto).

VI.1.2.3 Espuma de Inconel

Esta espuma contenía un 18% de cromo y 63% de níquel. Este material no se trató con ácido. Se analizó la influencia de las temperaturas de oxidación, reducción y reacción, así como el porcentaje de hidrógeno y etano en reacción.

La oxidación se fijó en 800 °C y la reducción en 700 °C. La productividad se incrementó conforme aumentaba la temperatura de reacción, pero la creciente fragilidad de la estructura hizo que se fijara en 800 °C como la más adecuada. No se observaron grandes diferencias en los ensayos con diferente porcentaje de hidrógeno, y el incremento de etano hasta un 33,33% produjo un aumento de la actividad (36,4% de producto en ausencia de hidrógeno en reacción). Se observó la formación de nanotubos de diversidad de diámetros y no alineados cubriendo el soporte.

La realización de ensayos isoterms a 650 °C permitió la preservación de la estructura, y la productividad en este caso (3,8%) era del mismo orden que para la malla de acero. La pérdida de producto en los ensayos de adherencia era más elevada que en otros soportes (59%).

VI.1.2.4 Fecralloy

Esta aleación estaba formada principalmente por cromo (19,5-20,5%) y hierro (balance). Se trabajó principalmente con la forma no sinterizada (no laminada).

Mostró una buena reactividad cuando todas las etapas se llevaron a cabo a 800 °C (8,8% de producción de material carbonoso). Los diámetros de los nanotubos y nanofibras obtenidos eran aparentemente bastante regulares, y poseían alineamiento vertical, y se produjo el engrosamiento de los mismos con el progresivo aumento de la temperatura de reacción. Los ensayos de adherencia se realizaron con muestras de Fecralloy sinterizado, y no se observó pérdida aparente de producto bajo las condiciones de análisis.

VI.1.2.5 Estructuras monolíticas de malla y chapa

Se elaboraron estructuras monolíticas con malla AISI 316L utilizada en el capítulo IV, con malla 304 (luces 520 y 250 μm) y con chapa de acero tipo AISI 304 y 306: monolitos de discos apilados (SMC), monolitos de malla corrugada (CMM) y monolitos de chapa corrugada (CFM). Se analizó la composición de los materiales base mediante AA. Posteriormente se aplicaron las condiciones de reacción determinadas en el capítulo IV, y el material producido se caracterizó mediante SEM.

La estructura de malla corrugada es la que presenta una mayor reactividad (9,5% tras 30 minutos), mientras que las estructuras de chapa experimentan un taponamiento de los canales, lo que dificulta el flujo de hidrocarburo y en consecuencia la formación de producto.

VI.2 CONCLUSIONES FINALES

La malla de acero AISI 316L requiere de una activación previa (HCl, oxidación y reducción 800 °C) para ser reactiva, pero permite la obtención de material nanocarbonoso alineado verticalmente, que cubre homogéneamente toda la estructura. La producción (3,3%) se incrementa notablemente en estructuras de malla corrugada (9,5%), por lo que es un material muy interesante como soporte estructural, y, dado que el precio comercial es accesible, se confirma un elevado potencial de su uso en diversas aplicaciones relacionadas con la intensificación de procesos en el desarrollo de nuevos materiales híbridos.

Las espumas tanto de acero como de Inconel muestran una reactividad superior bajo condiciones de reacción similares, pero a temperaturas por encima de 800 °C sus estructuras se ven comprometidas, fragilizándose, y finalmente se desmoronan. Para la espuma de acero, la temperatura de todas las etapas se fija en 800 °C, y para la espuma de Inconel, la oxidación y reacción se establecen en 800 °C y la reducción en 700 °C. Por otra parte, la adherencia del producto formado es

menor que para la malla de acero. Esos resultados les proporcionan un menor potencial en las diversas aplicaciones comentadas a lo largo de este trabajo.

Las mallas de filtración de acero muestran una actividad superior a la malla convencional de tamizado. En el caso de la malla de acero, ensayos isoterms a 700 °C garantizan la formación de nanotubos y nanofibras no alineados, cubriendo completamente la superficie de los hilos de la malla. Las condiciones se fijaron en 800 °C para la malla de Fecralloy, y se observa que el producto obtenido en este caso posee alineamiento vertical. Los resultados de adherencia son satisfactorios: 9-12% de pérdida de producto depositado sobre malla de filtración de acero, y sin pérdida de producto aparente en el caso del Fecralloy sinterizado. Aunque el coste de ambas aleaciones sea superior, estos resultados indican que es un material de gran potencial de aplicación muy interesante que justifica un posterior estudio experimental adicional.

Finalmente, las estructuras monolíticas elaboradas con chapa de acero muestran una escasa reactividad, puesto que se produce el taponamiento de los canales, por lo que deberían ser rediseñadas para poder ser utilizadas.

Para todos los materiales ensayados, presentado en el capítulo III, se ha aplicado un modelo cinético de crecimiento de materiales carbonosos basado en las etapas más relevantes del proceso: transporte difusivo de carbón, carburización y desactivación del catalizador. El cálculo de los parámetros cinéticos del modelo, j_{CO} , Ψ_S , K_S , Ψ_d y Ψ_r , permite cuantificar el efecto de cada etapa en la velocidad de reacción, y en última instancia modelar y optimizar el proceso global.

VI.3 TRABAJOS FUTUROS

Actualmente, se siguen investigando posibles aplicaciones de los materiales nanocarbonosos, como por ejemplo su incorporación a composites de polimetilmetacrilato (Deep y Mishra, 2018; Basheer et al., 2020), de acetato de celulosa (Jatoi et al., 2020), basados en el cemento (Kim et al., 2019) o en tecnología

de membranas (Rashed et al., 2021). También se han modificado las fuentes de hidrocarburo en los procesos de síntesis, utilizándose por ejemplo los gases procedentes de la pirólisis de residuos plásticos (Jia et al., 2020; Yao et al., 2021). Por otra parte, desde su descubrimiento en 2004, se ha producido un enorme y creciente interés por el grafeno y los materiales relacionados con el mismo, debido al gran potencial de sus aplicaciones en biomedicina, electrónica, energía, óptica, química, etc. (Dhinakaran et al., 2020; Mathew et al., 2020; Mudusu et al., 2020). Por tanto, se propone estudiar también el uso de sustratos metálicos para la síntesis de grafeno y otros materiales de carácter grafénico.

Se propone también ampliar el estudio cinético con el material de FeCrAlloy sinterizado, ya que los buenos resultados de adherencia obtenidos, uno de los problemas habituales de estos sustratos, lo convierten en un excelente candidato en posteriores aplicaciones.

Finalmente, se propone completar y optimizar los distintos métodos, e.g. impregnación, washcoating, de incorporación de las fases activas (como Ni, Co, Fe, Cu, Mg, etc.), a los diversos sustratos metálicos, por ejemplo malla de acero AISI 316L, desarrollando protocolos estandarizados de preparación. Esto permitirá comparar los resultados obtenidos en cada caso y en última instancia optimizar la cantidad, calidad y tipo de material nanocarbonoso, e.g. CNTs, CNFs, grafeno, etc., producido en cada caso.

CAPÍTULO VII

Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

- Aballe Carride, M., López Ruiz, J., Adeva Ramos, P., Badía Pérez, J.M. (coords.); "Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X", Editorial CSIC, Madrid, **1996**.
- Agorreta, E.L., Peña, J.A., Santamaría, J., Monzón, A.; *Industrial and Engineering Chemistry Research* 30, 111 (**1991**).
- Ajayan, P.M.; *Chemical Reviews* 99, 1787 (**1999**).
- Al-Johani, H., Salam, M.A.; *Journal of Colloid and Interface Science* 360, 760 (**2011**).
- Allen, M.J., Tung, V.C., Kaner, R.B.; *Chemical Reviews* 110, 132 (**2010**).
- Aller Fernández, J.; "Espectroscopia de Absorción Atómica Analítica", Editorial Universidad de León, León, **1987**.
- Alstrup, I., Tavares, M.T.; *Journal of Catalysis* 139, 513 (**1993**).
- Alstrup, I.; *Journal of Catalysis* 109, 241 (**1988**).
- Altin, O., Eser, S., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2), 596 (**2001**).
- Amama, P.B., Pint, C.L., McJilton, L., Kim, S.M., Stach, E.A., Murray, P.T., Hauge, R.H., Maruyama, B.; *Nano Letters* 9, 44 (**2009**).
- Apraiz Barreiro, J.; "Aceros especiales y otras aleaciones", Editorial Dossat, Madrid, **1975**.
- Armeniense, S., Nebra, M., García-Bordejé, E., Monzón, A.; *Studies in Surface Science and Catalysis* 175, 483 (**2010**).
- Atthipalli, G., Wang, H., Gray, J.L.; *Applied Surface Science* 273, 515 (**2013**).
- Avner, S.H.; "Introducción a la metalurgia física", Editorial McGraw-Hill, **1979**.
- Baddour, C.E., Fadlallah, F., Nasuhoglu, D., Mitra, R., Vandsburger, D., Meunier, J.L.; *Carbon* 47, 313 (**2008**).
- Baddour, C.E., Upham, D.C., Meunier, J.; *Carbon* 48, 2644 (**2010**).
- Baker, R.T., Kim, M.S., Chambers, A., Park, C., Rodriguez, N.M.; *Studies in Surface Science and Catalysis* 111, 99 (**1997**).
- Baker, R.T.K., Barber, M.A., Harris, P.S., Feates, F.S., Waite, R.J.; *Journal of Catalysis* 26, 51 (**1972**).
- Baker, R.T.K.; *Carbon* 27, 315 (**1989**).

- Barrabés, N., Just, J., Dafinov, A., Medina, F., Fierro, J.L.G., Sueirasa, J.E., Salagre, P., Cesteros, Y.; *Applied Catalysis B* 62, 77 (2006).
- Barros, E.B., Souza Filho, A.G., Son, H., Dresselhaus, M.S.; *Vibrational Spectroscopy* 45, 122 (2007).
- Bartholomew, C.H.; *Applied Catalysis* 107, 1 (1993).
- Bartholomew, C.H.; *Applied Catalysis A* 212, 17 (2001).
- Basheer, B.V., George, J.J., Siengchin, S., Parameswaranpillai, J.; *Nano-Structures & Nano-Objects* 22, 100429 (2020).
- Beers, A.E.W., Spruijt, R.A., Nijhuis, T.A., Kapteijn, F., Moulijn, J.A.; *Catalysis Today* 66, 175 (2001).
- Belin, T., Epron, F.; *Materials Science and Engineering B* 119, 105 (2005).
- Benito, P., Herrero, M., Labajos, F.M., Rives, V., Royo, C., Latorre, N., Monzón, A.; *Chemical Engineering Journal* 149, 455 (2009).
- Bermúdez-Polonio, J.; “Métodos de difracción de rayos X. Principios y aplicaciones”, Editorial Pirámide, 1981.
- Bethune, D.S., Kiang, C.H., Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R.; *Nature* 363, 605 (1993).
- Boellaard, E., De Bokx, P.K., Kock, A.J.H.M., Geus, J.W.; *Journal of Catalysis* 96, 468 (1985).
- Boix, A.V., Zamaro, J.M., Lombardo, E.A., Miró, E.E.; *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 121 (2003).
- Borgioli, F., Fossati, A., Galvanetto, E., Bacci, T., Pradelli, G.; *Surface & Coatings Technology* 200, 5505 (2006).
- Borgna, A., Garetto, T.F., Monzón, A., Apesteguía, C.R.; *Journal of Catalysis* 146, 69 (1994).
- Brownson, D.A.C., Kampouris, D.K., Banks, C.E.; *Journal of Power Sources* 196, 4873 (2011).
- Brussino, P., Bortolozzi, J.P., Sanz, O., Montes, M., Ulla, M.A., Banús, E.D.; *Catalysts* 8, 291 (2018).
- Calgaro, C.O., Pérez-Lopez, O.W.; *Materials Chemistry and Physics* 226, 6 (2019).
- Camilli, L., Scarselli, M., Del Gobbo, S., Castrucci, P., Nanni, F., Gautron, E., Lefrant, S., De Crescenzi, M.; *Carbon* 49, 3307 (2011).

- Cavani, F., Trifiró, F., Vaccari, A.; *Catalysis Today* 11, 173 (1991).
- Centi, G., Perathoner, S.; *CATTECH* 7, 78 (2003).
- Chambers, A., Nemes, T., Rodriguez, N., Baker, R.; *Journal of Physical Chemistry B* 102, 2251 (1998).
- Chen, D., Christensen, K.O., Ochoa-Fernández, E., Yu, Z., Tøtdal, B., Latorre, N., Monzón, A., Holmen, A.; *Journal of Catalysis* 229, 82 (2005).
- Chen, Y., Lu, F., Zhang, K., Nie, P., Hosseini, S.R.E., Feng, K., Li, Z.; *Carbon* 107, 361 (2016).
- Chiashi, S., Kohno, M., Takata, Y., Maruyama, S.; *Journal of Physics: Conference Series* 59, 155 (2007).
- Chiashi, S., Murakami, Y., Miyauchi, Y., Maruyama, S.; *Chemical Physics Letters* 386, 89 (2004).
- Chinthaginjala, J.K., Lefferts, L.; *Carbon* 47, 3175 (2009).
- Chinthaginjala, J.K., Seshan, K., Lefferts, L.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 3968 (2007).
- Cimino, S., Gambirasi, A., Lisi, L., Mancino, G., Musiani, M., Vázquez-Gómez, L., Verlato, E.; *Chemical Engineering Journal* 285, 276 (2016).
- Contreras K., J.G.; “Espectroscopía Raman y estructura molecular”, Editorial UNESCO, 1987.
- Cooper, B.J., Trimm, D.L.; *Journal of Catalysis* 62, 35 (1980).
- Corella, J., Asua, J.M.; *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 21, 55 (1982).
- Cybulski, A., Moulijn, J.A.; “Structured Catalysts and Reactors”, Editorial Marcel Dekker, New York, 1998.
- D’Arino, M., Pinna, F., Strukul, G.; *Applied Catalysis B* 53, 161 (2004).
- De Jong, K.P., Geus, J.W.; *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 42, 481 (2000).
- Deep, N., Mishra, P.; *Karbala International Journal of Modern Science* 4, 207 (2018).
- Demichelli, M.C., Ponzi, E.N., Ferreti, O.A., Yeramian, A.A.; *Chemical Engineering Journal* 46, 129 (1991).

- Dhinakaran, V., Lavanya, M., Vigneswari, K., Ravichandran, M., Vijayakumar, M.D.; *Materials Today: Proceedings* 27, 824 (2020).
- Díaz, Y., Sevilla, A., Mónaco, A., Méndez, F.J., Rosales, P., García, L., Brito, J.L.; *Fuel* 110, 235 (2013).
- DiLeo, R., Landi, B., Raffaele, R.; *Journal of Applied Physics* 101, 064307 (2007).
- Ding, F., Rosén, A., Bolton, K.; *Computational Materials Science* 35, 243 (2006).
- Dittmeyer, R., Höllein, V., Daub, K.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 173, 135 (2001).
- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris, Ph. (Eds.); “Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications”, Editorial Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C.; “Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes”, Editorial Academic Press, New York, 1996.
- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., Jorio, A.; *Physics Reports* 409, 47 (2005).
- Dresselhaus, M.S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Saito, R.; *Nano Letters* 10, 751 (2010).
- Du, C., Pan, N.; *Materials Letters* 59, 1678 (2005).
- Dudukovic, M.P., Larachi, F., Mills, P.L.; *Chemical Engineering Science* 54, 1975 (1999).
- Dussault, L., Dupin, J.C., Guimon, C., Monthieux, M., Latorre, N., Ubieto, T., Romeo, E., Royo, C., Monzón, A.; *Journal of Catalysis* 251, 223 (2007).
- Dussault, L., Dupin, J.C., Latorre, N., Ubieto, T., Noé, L., Monthieux, M., Romeo, E., Royo, C., Monzón, A., Guimon, C.; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67, 1162 (2006).
- Ebbesen, T.W. (Ed.); “Carbon Nanotubes, Preparation and Properties”, Editorial CRC Press, Boca Raton Florida, USA, 1997.
- Ebbesen, T.W., Ajayan, P.M.; *Nature* 358, 220 (1992).
- Ebbesen, T.W.; *Annual Reviews of Materials Science* 24, 235 (1994).
- Ebbesen, T.W.; *Physics Today* 381, 678 (1996).
- Einarsson, E., Kadowaki, M., Ogura, K., Okawa, J., Xiang, R., Zhang, Z., Yamamoto, T., Ikuhara, Y., Maruyama, S.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8, 1 (2008)a.

- Einarsson, E., Murakami, Y., Kadowaki, M., Maruyama, S.; *Carbon* 46, 923 (2008)b.
- Eleta, A., Navarro, P., Costa, L., Montes, M.; *Microporous and Mesoporous Materials* 123, 113 (2009).
- Eres, G., Rouleau, C.M., Yoon, M., Puzos, A.A., Jackson, J.J., Geohegan, D.B.; *Journal of Physical Chemistry C* 113, 15484 (2009).
- Espinosa, E.H., Ionescu, R., Chambon, B., Bedis, G., Sotter, E., Bittencourt, C., Felten, A., Pireaux J.J., Correig, X., Llobet, E.; *Sensors and Actuators B* 127, 137 (2007).
- Esteves, L.M., Oliveira, H.A., Passos, F.B.; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 65, 1 (2018).
- Figueredo, J.L., Bernardo, C.A., Baker, R.T.K., Hüttinger, K.J.; "Carbon Fibers Filaments and Composites" (NATO Science Series E), Editorial Springer, 1990.
- Finnie, P., Li-Pook-Than, A., Lefebvre, J.; *Nano Research* 2, 783 (2009).
- Fonseca, A; Hernadi, K., Piedigrosso, P., Colomer, J.F., Mukhopadhyay, K., Doome, R., Lazarescu, S., Biro, L.P., Lambin, Ph., Thiry, P.A., Bernaerts, D., Nagy, J.B.; *Applied Physics A* 67, 11 (1998).
- Futaba, D.N., Hata, K., Yamada, T., Mizuno, K., Yumura, M., Iijima, S.; *Physical Review Letters* 95, 056104 (2005).
- Gaikwad, A., Rout, T.K., Van der Plas, D., Dennis, R.V, Banerjee, S., Pacheco Benito, S., Lefferts, L.; *Carbon* 50, 4722 (2012).
- Gao, L., Peng, A., Wang, Z.Y., Zhang, H., Shi, Z., Gu, Z., Cao, G., Ding, B.; *Solid State Communications* 146, 380 (2008).
- García-Bordejé, E., Kvande, I., Chen, D., Rønning, M.; *Carbon* 45, 1828 (2007).
- Geohegan, D.B., Puzos, A.A., Moisala, A., Nasibulin, A., Ivanov, I.N., Jesse, S., Eres, G., Howe, J.Y.; *Applied Physics Letters* 83, 1851 (2003).
- González, D., Altin, O., Eser, S., García, A.B.; *Materials Chemistry and Physics* 101, 137 (2007).
- Gulino, G., Vieira, R., Amadou, J., Nguyen, P., Ledoux, M.J., Galvagno, S., Centi, G., Pham-Huu, C.; *Applied Catalysis A: General* 279, 89 (2005).
- Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., Smalley, R.E.; *Chemical Physics Letters* 243, 49 (1995).
- Hall, C.E.; "Introduction To Electron Microscopy", Editorial McGraw-Hill, 1966.

- Harris, P.J.F.; "Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century", Editorial Cambridge University Press, Cambridge, UK, **1999**.
- Hashempour, M., Vincenzo, A., Zhao, F., Bestetti, M.; Carbon 63, 330 (**2013**).
- Hayes, R.E., Kolaczowski, S.T., Li, P.K., Awdry, S.; Chemical Engineering Science 56, 4815 (**2001**).
- Helveg, S., López-Cartes, C., Sehested, J., Hansen, P.L., Clausen, B.S., Rostrup-Nielsen, J.R., Abild-Pedersen, F., Nørskov, J.K.; Nature 427, 426 (**2004**).
- Herrera, E.J., Balzano, L., Borgna, A., Álvarez, W.E., Resasco, D.E.; Journal of Catalysis 204, 129 (**2001**).
- Hong, N.T., Kim, S.Y., Koh, K.H., Lee, S.; Thin Solid Films 519, 4432 (**2011**).
- Hordy, N., Mendoza-Gonzalez, N.Y., Coulombe, S., Meunier, J.L.; Carbon 63, 348 (**2013**).
- Hsu, H.L., Jehng, J.M., Sung, Y., Wang, L.C., Yang, S.R.; Materials Chemistry and Physics 109, 148 (**2008**).
- Hughes, T.V., Chambers, C.R.; Manufacture of Carbon Filaments, U.S. Patent 405, 480 (**1889**).
- Hussain, A., Mehdi, S.M., Abbas, N., Hussain, M., Naqvi, R.A.; Materials Chemistry and Physics 248, 122924 (**2020**).
- Iborra, F.M., Tejero, J., Cunill, F.; "Reactores multifásicos", Universitat de Barcelona, **2013**.
- Iijima, S., Ichihashi, T.; Nature 363, 603 (**1993**).
- Iijima, S.; Nature 354, 56 (**1991**).
- Jankhat, S., Abatzoglou, N., Gitzhofer, F., Blanchard, J., Oudghiri-Hassani, H.; Chemical Engineering Journal 139, 532 (**2008**).
- Janowska, I., Winé, G., Ledoux, M.J., Pham-Huu, C.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 267, 92 (**2007**).
- Jarrah, N.A., Li, F.H., van Ommen, J.G., Lefferts, L.; Journal of Materials Chemistry 15, 1946 (**2005**).
- Jarrah, N.A., van Ommen, J.G., Lefferts L.; Catalysis Today 79, 29 (**2003**).
- Jarrah, N.A., van Ommen, J.G., Lefferts L.; Journal of Catalysis 239, 460 (**2006**).

- Jarrah, N.A., van Ommen, J.G., Lefferts L.; *Journal of Materials Chemistry* 14, 1590 (2004).
- Jatoi, A.W., Ogasawara, H., Kim, I.S., Ni, Q.Q.; *Materials Science & Engineering C* 110, 110679 (2020).
- Jenck, J.F.; *Studies in Surface Science and Catalysis* 59, 1 (1991).
- Jia, J., Veksha, A., Lim, T.T., Lisak, G.; *Journal of Cleaner Production* 258, 120633 (2020).
- Jung, M.S., Choi, T.L., Joo, W.J., Kim, J.Y.; Han, I.T., Kim, J. M.; *Synthetic Metals* 157, 997 (2007).
- Takehi, K., Noda, S., Maruyama, S., Yamaguchi, Y.; *Applied Surface Science* 254, 6710 (2008).
- Kaminska, K., Lefebvre, J., Austing, D.G., Finnie, P.; *Nanotechnology* 18, 165707 (2007).
- Kapteijn, F., Heiszwolf, J.J., Nijhuis, T.A., Moulijn, J.A.; *CATTECH* 3(1), 24 (1999).
- Kapteijn, F., Nijhuis, T.A., Heiszwolf, J.J., Moulijn, J.A.; *Catalysis Today* 66, 133 (2001).
- Karwa M., Iqbal, Z., Mitra, S.; *Carbon* 44, 1235 (2006).
- Kathyayini, H., Nagaraju, N., Fonseca, A., Nagy, J.B.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223, 129 (2004).
- Kaur, G., Pulagara, N.V., Kumara, R., Lahiri, I.; *Diamond & Related Materials* 106, 107847 (2020).
- Kim, B., Chung, H., Chu, K.S., Yoon, H.G., Lee, C.J., Kim, W.; *Synthetic Metals* 160, 584 (2010).
- Kim, D.H., Jang, H.S., Kim, C.D., Cho, D.S., Yang, H.S., Kang, H.D., Min, B.K., Lee, H.R.; *Nano Letters* 3, 863 (2003).
- Kim, G.M., Nam, I.W., Yang, B., Yoon, H.N., Lee, H.K., Park, S.; *Composite Structures* 227, 111244 (2019).
- Kim, S.H.; Zachariah, M.R.; *Journal of Physical Chemistry B* 110, 4555 (2006).
- Kitiyanan, B., Álvarez, W.E., Harwell, J.H., Resasco, D.E.; *Chemical Physics Letters* 317, 497 (2000).
- Kiwi-Minsker, L., Yuranov, I., Höller, V., Renken, A.; *Catalysis Today* 69, 175 (2001).

- Kiwi-Minsker, L., Yuranov, I., Höller, V., Renken, A.; *Chemical Engineering Science* 54, 4785 (1999).
- Kostraba, T.N., Gay, E.C., Rewers, M., Hamman, R.F.; *Diabetes Care* 15, 1505 (1992).
- Kovalenko, G.A., Rudina, N.A., Chuenko, T.V., Ermakov, D.Yu., Perminova, L.V.; *Carbon* 47, 428 (2009).
- Kreutzer, M.T., Du, P., Heiszwolf, J.J., Kapteijn, F., Moulijn, J.A.; *Chemical Engineering Science* 56, 6015 (2001).
- Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E. ; *Nature (London)* 318, 162 (1985).
- Kushinov, G.G., Mogilnykh, Y.I., Kushinov, D.G. ; *Catalysis Today* 42, 357 (1998).
- Lasheras y Esteban, J.M.; "Tecnología del acero", Editorial Cedel, 1978.
- Latorre, N., Romeo, E., Cazaña, F., Ubieto, T., Royo, C., Villacampa, J.I., Monzón, A.; *Journal of Physical Chemistry C* 114, 4773 (2010)a.
- Latorre, N., Romeo, E., Villacampa, J.I., Cazaña, F., Royo, C., Monzón, A.; *Catalysis Today* 154, 217 (2010)b.
- Latorre, N., Ubieto, T., Royo, C., Romeo, E., Villacampa, J.I., Sanchez-Blas, E., Monzon, A.; *Ingeniería Química* 417, 200 (2004).
- Lázaro, M.J., Pinilla, J.L., Suelves, I., Moliner, R. ; *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 4104 (2008).
- Le Normand, F., Švrček, V., Senger, A., Dintzer, T., Pham-Huu, C.; *Journal of Physics Chemistry C* 113, 14879 (2009).
- Lee, W.J., Li, C.Z.; *Carbon* 46, 1208 (2008).
- Lei, R., Ni, H., Chen, R., Gu, H., Zhang, H., Dong, S.; *Journal of Colloid and Interface Science* 532, 622 (2018).
- Lepró, X., Lima, M.D., Baughman, R.H.; *Carbon* 48, 3621 (2010).
- Li, C., Thostenson, E.T., Chou, T.W.; *Composites Science and Technology* 68, 1227 (2008).
- Li, Q., Zhang, X., De Paula, R.F., Zheng, L., Zhao, Y., Stan, L., Holesinger, T.G., Arendt, P.N., Peterson, D.E., Zhu, Y.T.; *Advanced Materials* 18, 3160 (2006).
- Li, Y., Chen, J., Chang, L., Qin, Y.; *Journal of Catalysis* 178, 76 (1998).

- Lin, M., Tan, J.P.Y., Boothroyd, C., Loh, K.P., Tok, E.S., Foo, Y.L.; *Nano Letters* 6, 449 (2006).
- Liu, K., Jiang, K., Feng, C., Chen, Z., Fan, S.; *Carbon* 43, 2850 (2005).
- Liu, X., Su, D.S., Schlögl, R.; *Carbon* 46, 544 (2008).
- Liu, Z., Zhou, X.; "GRAPHENE - Energy Storage and Conversion Applications", Editorial CRC Press, 2014.
- Louchev, O.A., Laude, T., Sato, Y., Kanda, H.; *Journal of Chemical Physics* 118, 7622 (2003).
- Louis, B., Gulino, G., Vieira, R., Amadou, J., Dintzer, T., Galvagno, S., Centi, G., Ledoux, M.J., Pham-Huu, C.; *Catalysis Today* 102-103, 23 (2005).
- Maier, W.F., Schlangen, J.W.; *Catalysis Today* 17, 225 (1993).
- Maruyama, S., Einarsson, E., Murakami, Y., Edamura, T.; *Chemical Physics Letters* 403, 320 (2005).
- Masarapu, C., Wei, B.; *Langmuir* 23, 9046 (2007).
- Matatov-Meytal, U., Sheintuch, M.; *Catalysis Today* 102, 121 (2005).
- Matatov-Meytal, Y., Barelko, V., Yuranov, I., Kiwi-Minsker, L., Renken, A., Sheintuch, M.; *Applied Catalysis B: Environmental* 31, 233 (2001).
- Matatov-Meytal, Y., Barelko, V., Yuranov, I., Sheintuch, M.; *Applied Catalysis B: Environmental* 27, 127 (2000).
- Matatov-Meytal, Y., Sheintuch, M.; *Applied Catalysis A: General* 231, 1 (2002).
- Mathew, T., Sree, R.A., Aishwarya, S., Kounaina, K., Patil, A.G., Satapathy, P., Hudeda, S.P., More, S.S., Muthucheliyan, K., Kumar, T.N., Raghu, A.V., Reddy, K.R., Zameer, F.; *FlatChem* 23, 100184 (2020).
- Meille, V.; *Applied Catalysis A: General* 315, 1 (2006).
- Meshot, E.R., Hart, A.; *Applied Physics Letters* 92, 113107 (2008).
- Mikami, I., Sakamoto, Y., Yoshinaga, Y., Okuhara, T.; *Applied Catalysis B* 44, 79 (2003).
- Moisala, A., Nasibulin, A.G., Shandakov, S.D., Jiang, H., Kauppinen, E.I.; *Carbon* 43, 2066 (2005).
- Monzón, A., Garetto, T.F., Borgna, A.; *Applied Catalysis A* 248, 279 (2003)b.

- Monzón, A., Lolli, G., Cosma, S., Sayed-Ali, M., Resasco, D.E.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8, 6141 (2008).
- Monzón, A., Romeo, E., Borgna, A.; *Chemical Engineering Journal* 94, 19 (2003)a.
- Mora, E., Harutyunyan, A.R.; *Journal of Physical Chemistry C* 112, 4805 (2008).
- Moreno-Castilla, C., Pérez-Cadenas, A.F.; *Materials* 3, 1203 (2010).
- Mu, C., Huang, K., Cheng, T., Wang, H., Yu, H., Peng, F.; *Chemical Engineering Journal* 306, 806 (2016).
- Mubarak, N.M.; Abdullah, E.C.; Jayakumar, N.S.; Sahu, J.N.; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 1186 (2014).
- Mudusu, D., Nandanapalli, K.R., Lee, S., Hahn, Y.B.; *Advances in Colloid and Interface Science* 283, 102225 (2020).
- Muradov, N., Smith, F., T-Raissi, A.; *Catalysis Today* 102-103, 225 (2005).
- Murakami, Y., Chiashi, S., Miyauchi, Y., Maruyama, S.; *Chemical Physics Letters* 377, 49 (2003).
- Nijhuis, T.A., Kreutzer, M.T., Romijn, A.C., Kapteijn, F., Moulijn, J.A.; *Chemical Engineering Science* 56, 823 (2001)a.
- Nijhuis, T.A., Kreutzer, M.T., Romijn, A.C., Kapteijn, F., Moulijn, J.A.; *Catalysis Today* 66, 157 (2001)b.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I.V., Firsov, A. A.; *Science* 306, 666 (2004).
- Pacheco Benito, S., Lefferts, L.; *Carbon* 48, 2862 (2010).
- Pakdee, U., Duangsawat, B.; *Materials Today: Proceedings* 17, 1309 (2019).
- Pal, S.K., Kar, S., Lastella, S., Kumar, A., Vajtai, R., Talapatra, S., Borca-Tasciuc, T., Ajayan, P.M.; *Carbon* 48, 844 (2010).
- Palomares, A.E., Prato, J.G., Márquez, F., Corma, A.; *Applied Catalysis B* 41, 3 (2003).
- Palomares, A.E., Prato, J.G., Rey, F., Corma, A.; *Journal of Catalysis* 221, 62 (2004).
- Park, C., Baker, R.; *Journal of Physical Chemistry B* 103, 2453 (1999).
- Park, J.S.; Reina, A., Saito, R., Kong, J., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S.; *Carbon* 47, 1303 (2009).

- Park, K., Jin, K.G., Han, S.H., Hwang, S.W., Choi, K., Lee, C.S.; *Materials Science and Engineering: A* 527, 3651 (2010).
- Park, S.J., Lee, D.G.; *Carbon* 44, 1930 (2006).
- Pérez-Cabero, M., Romeo, E., Royo, C., Monzón, A., Guerrero-Ruíz, A., Rodríguez-Ramos, I.; *Journal of Catalysis* 224, 197 (2004).
- Pham-Huu, C., Keller, N., Ehret, G., Charbonniere, L.J., Ziessel, R., Ledoux, M.J.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 170, 155 (2001).
- Pham-Huu, C., Vieira, R., Louis, L., Carvalho, A., Amadou, J., Dintzer, T., Ledoux, M.J.; *Journal of Catalysis* 240, 194 (2006).
- Picher, M., Anglaret, E., Arenal, R., Jourdain, V.; *Nano Letters* 9, 542 (2009).
- Pint, C.L., Pheasant, S.T., Parra-Vasquez, A.N., Horton, C., Xu, Y., Hauge, R.H.; *Journal of Physical Chemistry C* 113, 4125 (2009).
- Pitkänen, O., Hart, A.H.C., Vajtai, R., Ajayan, P.M., Kordas, K.; *Carbon* 140, 610 (2018).
- Puretzky, A.A., Eres, G., Rouleau, C.M., Ivanov, I.N., Geohegan, D.B.; *Nanotechnology* 19, 055605 (2008).
- Puretzky, A.A., Geohegan, D.B., Jesse, S., Ivanov, I.N., Eres, G. ; *Applied Physics A* 81, 223 (2005).
- Qian, W., Fei, W., Zhanwen, W., Tang, L., Hao, Y., Guohua, L., Lan, X., Xiangyi, D.; *AIChE Journal* 49, 619 (2003).
- Rashed, A.O., Merenda, A., Kondo, T., Lima, M., Razal, J., Kong, L., Huynh, C., Dumée, L.F.; *Separation and Purification Technology* 257, 117929 (2021).
- Resasco, D.E., Herrera, J.E.; *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology X*, 1 (2003).
- Reymond, J.P.; *Catalysis Today* 69, 343 (2001).
- Robertson, S.D.; *Nature* 221, 1044 (1969).
- Rodríguez González-Elipse, A., Munuera Contreras, G.; "Fundamentos y aplicaciones analíticas de la espectroscopía de fotoelectrones (XPS/ESCA)", Servicio de publicaciones de la Universidad, 1986.
- Rodríguez, J.C., Peña, J.A., Monzón, A., Hughes, R., Li, K.; *The Chemical Engineering Journal* 58, 7 (1995).
- Rodríguez, N.M.; *Journal of Materials Research* 8, 3233 (1993).

- Rodríguez-Gallego, M.; "La difracción de los rayos X", Editorial Pearson Alhambra, **1982**.
- Rodríguez-Manzo, J.A., Terrones, M., Terrones, H., Kroto, H.W., Sun, L., Banhart, F.; *Nature Nanotechnology* 2, 307 (**2007**).
- Romero, P., Oro, R., Campos, M., Torralba, J.M., Guzman de Villoria, R.; *Carbon* 82, 31 (**2015**).
- Rostrup-Nielsen, J.R., Trimm, D.L.; *Journal of Catalysis* 48, 155 (**1977**).
- Rostrup-Nielsen, J.R.; *Journal of Catalysis* 27, 343 (**1972**).
- Sano, N., Hori, Y., Yamamoto, S., Tamon, H.; *Carbon* 50, 115 (**2012**).
- Serp, P., Corrias, M., Kalck, P.; *Applied Catalysis A: General* 253, 337 (**2003**).
- Serrano, D.P., Botas, J.A., Guil-López, R.; *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 4488 (**2009**).
- Shah, K.A., Tali, B.A.; *Materials Science in Semiconductor Processing* 41, 67 (**2016**).
- Shah, Y.T.; "Recent Advances in Trickle Bed Reactor, Concept & design of chemical reactors", Editorial Gordon and Breach Sci., New York, **1986**.
- Sharma, R., Iqbal, Z.; *Applied Physics Letters* 84, 990 (**2004**).
- Sharma, R., Rez, P., Brown, M., Du, G., Treacy, M.M.; *J. Nanotechnology* 18, 125602 (**2007**).
- Sharma, R., Rez, P., Treacy, M.M.J., Stuart, S.J.; *Journal of Electron Microscopy* 54, 231 (**2005**).
- Shin, E.C., Jeong, G.H.; *Current Applied Physics* 14, 8 (**2014**).
- Siemund, S., Leclerd, J.P., Schweich, D., Prigent, M., Castagana, F.; *Chemical Engineering Science* 51, 3709 (**1996**).
- Snoeck, J.W., Froment, G.F., Fowles, M.; *Journal of Catalysis* 169, 240 (**1997**)a.
- Snoeck, J.W., Froment, G.F., Fowles, M.; *Journal of Catalysis* 169, 250 (**1997**)b.
- Soman, C., Giorgio, T.; *Nano Research* 2, 78 (**2009**).
- Svrček, V., Kleps, I., Cracioniou, F.J., Paillaud, L., Dintzer, T., Louis, B., Begin, D., Pham-Huu, C., Ledoux, M.J., Le Normand, F.; *Journal of Chemical Physics* 124, 184705 (**2006**).
- Szépe, S., Levenspiel, O. ; "Proceedings of the Fourth European Symposium on Chemical Reaction Engineering", Pergamon Press, Brussels, **1971**.

- Tavares, M.T., Alstrup, I., Bernardo, C.A., Rostrup-Nielsen, J.R.; *Journal of Catalysis*, 158, 402 (1996).
- Teunissen, W.; "Tailoring of carbon fiber and carbon-coated ferromagnetic catalyst supports", Tesis doctoral, Utrecht, 2000.
- Thapa, A., Neupane, S., Guo, R., Jungjohann, K.L., Pete, D., Lia, W.; *Diamond and Related Materials* 90, 144 (2018).
- Tiwari, S.K., Sahoo, S., Wang, N., Huczko, A.; *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 5, 10 (2020).
- Toebes, M.L., Bitter, J.H., Jos van Dillen, A., De Jong, K.P.; *Catalysis Today* 76, 33 (2002).
- Tomašić, V., Jović, F.; *Applied Catalysis A: General* 311, 112 (2006).
- Triantafyllidis, K.S., Lappas, A.A., Stöcker, M.; "The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals", Editorial Elsevier, 2013.
- Tribolet, P., Kiwi-Minsker, L.; *Catalysis Today* 102-103, 15 (2005).
- Trimm, D.L.; *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 16, 155 (1977).
- Tuzovskaya, I., Pacheco Benito, S., Chinthaginjala, J.K., Reed, C., Lefferts, L., van der Meer, T.; *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55, 5769 (2012).
- Ulla, M.A., Valera, A., Ubieto, T., Latorre, N., Romeo, E., Milt, V.G., Monzón, A.; *Catalysis Today* 133-135, 7 (2008).
- Valentini, M., Groppi, G., Cristiani, C., Levi, M., Tronconi, E., Forzatti, P.; *Catalysis Today* 69, 307 (2001).
- Vander Wal, R.L., Hall, L.J.; *Carbon* 41, 659 (2003).
- Vannice, M.A.; *Kinetics of Catalytic Reactions*; Editorial Springer Science and Business Media, Inc., New York, 2005.
- Vergunst, T., Linders, M.J.G., Kapteijn, F., Moulijn, J.A.; *Catalysis Reviews* 43, 291 (2001)
- Vergunst, T.; *Carbon coated monolithic catalysts*, Tesis doctoral, Delf, 1999.
- Verlato, E., Barison, S., Cimino, S., Dergal, F., Lisi, L., Mancino, G., Musiani, M., Vázquez-Gómez, L.; *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 11473 (2014).
- Vieira, R., Pham-Huu, C., Keller, N., Ledoux, M.J., *Chemical Communications* 454 (2002).

- Villacampa, J.I., Royo, C., Romeo, E., Montoya, J.A., Del Angel, P., Monzón, A.; *Applied Catalysis A: General* 252, 363 (2003).
- Vinten, P., Lefebvre, J., Finnie, P.; *Chemical Physics Letters* 469, 293 (2009).
- Vinten, P., Marshall, P., Lefebvre, J., Finnie, P.; *Nanotechnology* 21, 035603 (2010).
- Wang, P., Li, T., Lim, Y.F., Tan, C.K.I., Chi, D.; *Metal Powder Report* 72, 272 (2017).
- Wang, P., Zhang, B., Tan, C.C., Raghavan, S., Lim, Y.F., Sun, C.N., Wei, J., Chi, D.; *Materials and Design* 112, 290 (2016).
- Wang, Y., Li, D., Sun, W., Sun, J., Li, G., Zhang, H., Xi, Z., Pei X., Li, Y., Cheng, Y.; *Vacuum* 149, 195 (2018).
- Wen, Q., Zhang, R., Qian, W., Wang, Y., Tan, P., Nie, J., Wei, F.; *Chemistry of Materials* 22, 1294 (2010).
- Williams, J.L.; *Catalysis Today* 69, 3 (2001).
- Xie, W., Xiong, J., Xiang, G.; *Molecular Catalysis* 483, 110714 (2020).
- Xin, B., Sun, G., Lao, C., Shang, D., Zhang, X., Wen, Z., He, M.; *Materials Letters* 238, 290 (2019).
- Yakobson, B.I.; Smalley, R.E.; *American Scientific* 85, 324 (1997).
- Yamada, T., Maigne, A., Yudasaka, M., Mizuno, K., Futaba, D.N., Yumura, M., Iijima, S., Hata, K.; *Nano Letters* 8, 4288 (2008).
- Yamamoto, N., Hart, A.J., García, E.J., Wicks, S.S., Duong, H.M., Slocum, A.H., Wardle, B.L.; *Carbon* 47, 551 (2009).
- Yang, Sh., Huo, J., Song, H., Chen, X.; *Electrochimica Acta* 53, 2238 (2008).
- Yang, Y., Zhang, H., Yan, Y.; *Composites Part B* 160, 369 (2019).
- Yao, D., Yang, H., Hu, Q., Chen, Y., Chen, H., Williams, P.T.; *Applied Catalysis B: Environmental* 280, 119413 (2021).
- Yasaki, S., Yoshino, Y., Ihara, K., Ohkubo, K.; *US Patent n° 5, 208, 206* (1993).
- Yi, W., Yang, Q.; *Diamond & Related Materials* 19, 870 (2010).
- Yogeswaran, U., Thiagarajan, S., Chen, S.M.; *Analytical Biochemistry* 365, 122 (2007).
- Yoshinaga, Y., Akita, T., Mikami, I., Okuhara, T.; *Journal of Catalysis* 207, 37 (2002).

- Yuan, L., Saito, K., Hu, W., Chen, Z.; *Chemical Physics Letters* 346, 23 (2001).
- Zhang, C., Pisana, S., Wirth, C.T., Parvez, A., Ducati, C., Hofmann, S., Robertson, J.; *Diamond and Related Materials* 17, 1447 (2008).
- Zhang, L., Li, Z., Tan, Y., Lolli, G., Sakulchaicharoen, N., Requejo, F.G., Mun, B.S., Resasco, D.E.; *Chemistry of Materials* 18, 5624 (2006).
- Zhang, T., Amiridis, M.D.; *Applied Catalysis A: General* 167, 161 (1998).
- Zhang, Y., Smith, K.J.; *Journal of Catalysis* 231, 354 (2005).
- Zhang, Z., Klausen, L.H., Chen, M., Dong, M.; *Small* 14, 1801983 (2018).
- Zhao, J., Martínez-Limia, A., Balbuena, P.B.; *Nanotechnology* 16, S575 (2005).
- Zhou, Q., Li, C., Gu, F., Du, H.L.; *Journal of Alloys and Compounds* 463, 317 (2008).
- Zhuo, C., Wang, X., Nowak, W., Levendis, Y.A.; *Applied Surface Science* 313, 227 (2014).
- Zwinkles, M.F., Jaras, S.C., Menon, P.G., Griffin, T.A.; *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 35, 317 (1993).

