

Trabajo Fin de Grado

“SÍNTESIS DE MATERIALES NANOCARBONOSOS E HIDRÓGENO POR DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE METANO SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN Co, Mo Y Mn Y SOPORTADOS SOBRE CARBÓN BIOMORFICO”.

“SYNTHESIS OF NANOCARBONACEOUS MATERIALS AND HYDROGEN BY CATALYTIC DECOMPOSITION OF METHANE ON Co, Mo AND Mn/BIOMORPHIC CARBON CATALYSTS”

Autor/es

Elena Alquezar Marín

Director/es

Dra. Nieves Latorre Sierra
Dr. José Ignacio Villacampa

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
2019

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	4
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. Contexto y objetivos	3
1.2. Materiales nanocarbonosos	4
1.3. El hidrógeno	10
1.3.1. Síntesis.....	10
1.3.2. Aplicaciones	11
1.4. Descomposición catalítica de corrientes ricas en metano.....	11
1.5. Biomasa	12
1.5.1. Mineralización biomórfica	12
1.6. Catalizadores	14
2. MATERIAL Y MÉTODOS.	17
2.1. Sistema termogravimétrico.....	17
2.1.1. Cuerpo de la termobalanza.....	18
2.1.2. Horno, medida y control de temperatura.....	19
2.1.3. Toma de datos.....	20
2.2. Módo de operación.....	20
2.2.1. Condiciones de experimentación.....	22
2.3. Tratamiento de datos.	24
2.4. Síntesis de catalizadores.....	25
2.4.1. Sistema experimental y modo de operación	25
2.4.2. Caracterización de catalizadores	27
2.4.3. Difracción de rayos X (XRD)	27

2.4.4.	Espectroscopía Raman.	28
2.4.5.	Microscopía de transmisión de electrones (TEM)	29
2.4.6.	Isotermas de adsorción de N ₂ y Área BET.....	29
2.4.7.	Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA- Aire).....	30
3.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	31
3.1.	ESTUDIO DEL CATALIZADOR CoMn/CB – N.....	31
3.1.1.	Caracterización del catalizador	31
3.1.1.1.	Isotermas de adsorción de N ₂ y Área BET	32
3.1.1.2.	Espectroscopía Raman.....	32
3.1.1.3.	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	34
3.1.1.4.	Difracción de rayos X (XRD)	35
3.1.2.	Síntesis de materiales nanocarbonosos mediante descomposición catalítica de metano sobre catalizadores CoMn/CB-N	36
3.1.2.1.	Estudio cinético de formación de materiales nanocarbonosos por descomposición catalítica de metano.	36
3.1.2.2.	Caracterización tras la reacción	39
3.1.2.2.2.	Influencia de la concentración de hidrógeno en la alimentación..	43
3.2.	ESTUDIO DEL CATALIZADOR CoMn/CB 3,5% Co 1/1	47
3.2.1.	Caracterización del catalizador	47
3.2.1.1.	Isotermas de adsorción de N ₂ y Área BET	48
3.2.1.2.	Espectroscopía Raman.....	48
3.2.1.3.	Microscopía de transmisión de electrones (TEM)	50
3.2.1.4.	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	51
3.2.1.5.	Difracción de rayos X (XRD)	52
3.2.2.	Síntesis de materiales nanocarbonosos mediante descomposición catalítica de metano sobre el catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1.	53
3.2.2.1.	Estudio cinético de formación de material nanocarbonoso de los catalizadores	54
3.2.2.2.	Caracterización tras la reacción	55

3.3. ESTUDIO DEL CATALIZADOR CoMo/CB 3,5% Co	58
3.3.1. Caracterización del catalizador	58
3.3.1.1. Isotermas de adsorción de N ₂ y Área BET	59
3.3.1.2. Espectroscopía Raman.....	59
3.3.1.3. Microscopía de transmisión de electrones (TEM)	60
3.3.1.4. Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	62
3.3.1.5. Difracción de rayos X (XRD)	63
3.3.2. Síntesis de materiales nanocarbonosos mediante descomposición catalítica de metano sobre catalizadores CoMo/CB 3.5% Co 1/1.	64
3.3.2.1. Estudio cinético de formación de material nanocarbonoso mediante descomposición catalítica de metano.	64
3.3.2.2. Caracterización tras la reacción	67
3.4. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS CATALIZADORES.....	71
3.4.1. Estudio comparativo de la influencia de la temperatura de reacción.	71
3.4.2. Estudio comparativo de la influencia de la concentración de metano en la alimentación.....	73
3.4.3. Estudio comparativo de la influencia de la concentración de hidrógeno en la alimentación	73
4. CONCLUSIONES.....	76
5. BIBLIOGRAFÍA:.....	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: TEMs de SWCNTs de aproximadamente 1 nm a 6 nm. ¹²	5
Figura 2: Esquema de las formas de los CNTs y CNFs. ¹⁴	6
Figura 3: Formación de estructuras de carbono a partir de grafeno bidimensional. ²¹ ...	8
Figura 4: Esquema del equipo termogravimétrico ¹⁷ . Ver leyenda numérica del esquema.....	17
Figura 5: Cuerpo del equipo termogravimétrico ¹⁷	18
Figura 6: Cestilla de Co en cabestrillo.....	19
Figura 8: Sistema termogravimétrico, horno, toma de datos y medidores de flujos	19
Figura 7: Horno del sistema termogravimétrico.....	19
Figura 9: Esquema de conexiones de las distintas partes que configuran el sistema ¹⁷	20
Figura 10: Sistema experimental para la preparación de catalizadores biomorficos. ..	26
Figura 11: Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ obtenidas para el catalizador CoMn/CB-N.	32
Figura 12: Espectro Raman del catalizador CoMn/CB-N	33
Figura 13: Perfil del TGA-Aire del catalizador CoMn/CB-N.	34
Figura 14: Espectro de difracción de rayos X del catalizador CoMn/CB- N.	35
Figura 15: Evolución de la concentración de carbono (Cc) respecto al tiempo (min) para el catalizador CoMn/CB -N. Influencia de la temperatura. Condiciones de ensayo CH ₄ : 100 mL/min, H ₂ : 100 mL/min, N ₂ : 500 mL/min.	37
Figura 16: Evolución de la concentración de carbón (Cc) respecto al tiempo (min) para el catalizador CoMn/CB-N. Influencia de la concentración de H ₂ . Condiciones de ensayo: CH ₄ : 100 mL/min. Temperatura de reacción: 950°C.	38
Figura 17: Evolución de la concentración de carbón (Cc) respecto al tiempo (min) para el catalizador CoMn/CB-N. Influencia de la concentración de CH ₄ . Condiciones de ensayo: H ₂ : 100 mL/min. 950°C.	39
Figura 18: Influencia del número de capas de grafeno en los espectros Raman, con evolución de la relación I_{2D}/I_G . Adaptación de Fernando Cazaña de Calizo y cols ^{17,61}	40
Figura 19: Espectros Raman del catalizador CoMn/CB-N tras reacción a 900°C	41

Figura 20: Espectros Raman del catalizador CoMn/CB-N tras reacción a 950°	42
Figura 21: Espectros Raman del catalizador CoMn/CB-N tras reacción a 950°C y H ₂ : 75 mL/min.....	43
Figura 22: Espectro Raman del catalizador CoMn/CB-N tras reacción a 950°C y CH ₄ : 50 mL/min.....	44
Figura 23: Imágenes TEM del catalizador CoMn/CB-N tras reacción a 950°C y CH ₄ : 50 mL/min.....	45
Figura 24: Espectro de difracción de rayos X del catalizador CoMn/CB-N después de reacción. Condiciones de operación: 950°C, CH ₄ : 100 mL/min, H ₂ : 100 mL/min, N ₂ : 500 mL/min.....	46
Figura 25: Isotermas de adsorción/desorción N ₂ obtenidas para el catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1.....	48
Figura 26: Espectros Raman del catalizador CoMn/CB 3,5% Co	49
Figura 27: Imágenes TEM del catalizador CoMn/CB 3.5% Co 1/1	50
Figura 28: Histograma de los tamaños de partícula presentes en el catalizador CoMn/CB 3.5% Co 1/1.....	51
Figura 29: TGA-Aire del catalizador CoMn/CB 35% Co 1/1.	51
Figura 30: Espectro de difracción de rayos X del catalizador CoMn/CB 3.5% Co 1/1.	53
Figura 31: Evolución de la concentración de carbón (Cc) respecto al tiempo (min) para el catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1. Influencia de la temperatura y de la concentración de CH ₄ . Condiciones de ensayo H ₂ : 100 mL/min.	54
Figura 32: Espectros Raman del catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1 tras reacción a 900 °C	56
Figura 33: Espectro Raman del catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1 tras reacción a 950 °C	57
Figura 34. Espectro de difracción de rayos X del catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1 después de reacción. Condiciones de operación: 950°C, CH ₄ : 100 mL/min, H ₂ : 100 mL/min, N ₂ : 500 mL/min.....	58
Figura 35: Isotermas de adsorción/desorción N ₂ obtenidas para el catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1.....	59
Figura 36: Espectros Raman del catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1.	60

Figura 37: Imágenes TEM del catalizador CoMo/CB 3.5% Co 1/1 a 300 nm, 100 nm y 50 nm (izquierda a derecha)	61
Figura 38: Histograma de los tamaños de partícula presentes en el catalizador CoMo/CB 3.5% Co 1/1.....	61
Figura 39: TGA-Aire del catalizador CoMo/CB 3.5% Co 1/1.	62
Figura 40: Espectro de difracción de rayos X del catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1.	64
Figura 41: Evolución de la concentración de carbón (Cc) respecto al tiempo (min). Catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1. Influencia de la temperatura. Condiciones de ensayo: CH ₄ : 100 mL/min, H ₂ : 100 mL/min, N ₂ : 500 ml/min.	65
Figura 42: Evolución de la concentración de carbón (Cc) respecto al tiempo (min). Catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1. Influencia de la concentración de H ₂ . Condiciones de ensayo CH ₄ : 100 mL/min, 950°C.....	66
Figura 43: Evolución de la concentración de carbón (Cc) respecto al tiempo (min) del catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1. Influencia de la concentración de CH ₄ . Condiciones de ensayo: H ₂ : 100 mL/min, 950°C.	67
Figura 44: Espectros Raman del catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1 tras reacción a 950 °C	68
Figura 45: Espectros Raman del catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1a 950 °C H ₂ : 50..	69
Figura 42: Espectro de difracción de rayos X del catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1 después del ensayo. Condiciones 950°C, CH ₄ : 100 mL/min, H ₂ : 100 mL/min, N ₂ : 500 mL/min.....	70
Figura 47: Comparación de la concentración de MNCs obtenidos con los máximos de producción de los tres catalizadores en el estudio de la influencia de la temperatura de reacción. Condiciones de operación CH ₄ : 100 mL/min, H ₂ : 100 mL/min.	71
Figura 48: Comparación de la concentración de MNCs obtenidos con los máximos de producción de los tres catalizadores en la variación de corrientes de entrada de metano. Condiciones de operación, H ₂ : 100 mL/min, 950°C	73
Figura 49: Comparación de la concentración de MNCs obtenidos con los máximos de producción de los tres catalizadores en la variación de corrientes de entrada de hidrógeno. Condiciones de operación, CH ₄ : 100 mL/min, 950°C	74

RESUMEN

Los materiales nanocarbonosos han sido objeto de estudio actual y los procesos de obtención de estos materiales han sido estudiados recientemente con la intención de mejorarlos. Actualmente, uno de los métodos más prometedores en cuestión de aplicabilidad es la descomposición catalítica de metano (DCM).

Para este método, se hace uso tanto de gases contaminantes causantes del efecto invernadero como son el metano, como de materiales de desecho de origen vegetal a partir de los cuales se forman los soportes de carbón biomórfico. A partir de ellos se obtienen materiales de provecho como los materiales nanocarbonosos y el hidrógeno, elemento empleado con grandes posibilidades como combustible.

En este trabajo se estudia la obtención de materiales nanocarbonosos a partir de esta técnica mediante el uso de catalizadores. La obtención de estos materiales conlleva tanto la elección de catalizadores adecuados como la determinación de las condiciones óptimas de reacción. En este contexto se han empleado catalizadores metálicos basados en Co, Mn, Mo, evaluándose la influencia en la obtención de MNCs en relación a su actividad y selectividad. Para ello se han empleado técnicas de caracterización de las características físico-químicas de los catalizadores frescos y de los materiales obtenidos.

PALABRAS CLAVE: Catalizador, metano, materiales nanocarbonosos, nanotubos, grafito, grafeno, Cobalto, Molibdeno, Manganeseo, Urea, Carbón biomórfico, descomposición catalítica.

ABSTRACT

Nanocarbonaceous materials have been the subject of current study. The processes of obtaining these materials have been studied recently with the intention of improving them. Currently, one of the most promising methods in question of applicability is the catalytic decomposition of methane (CDM).

This method makes use of pollutant gases responsible of the greenhouse effect such as methane, and waste materials of vegetable origin from which biomorphic carbon supports are formed. From them we obtain beneficial materials like NCMs and hydrogen, element used with great possibilities like fuel.

In this paper we study the obtaining of nanocarbonaceous materials from this technique through the use of catalysts. The obtaining of these materials implies both the choice of suitable catalysts and the determination of the optimal conditions of reaction. In this context, metal catalysts based on Co, Mn, Mo have been used, evaluating the influence in obtaining MNCs in relation to their activity and selectivity. To this end, techniques have been used to characterize the physico-chemical characteristics of the fresh catalysts and the materials obtained.

KEY WORDS: Catalyst, methane, nanocarbonaceous materials, nanotubes, graphite, graphene, cobalt, molybdenum, manganese, Urea, biomorphic carbon, catalytic decomposition.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contexto y objetivos

Hay evidencias del cambio reciente que se ha producido en la dinámica normal de las temperaturas y del clima en la tierra ^{1 2}. El porqué de esta situación, apunta a que la principal causa responde a una influencia antrópica. ³. Este aumento de las temperaturas, con los consiguientes cambios climáticos asociados se ha producido especialmente por el incremento de las emisiones de gases efecto invernadero generados por las actividades humanas, primordialmente como consecuencia del uso de combustibles fósiles ⁴. Estas emisiones han supuesto uno de los grandes problemas de las sociedades actuales, siendo el CO₂, el considerado como la principal causa del cambio climático ⁵. Otro gas a tener en cuenta en relación al efecto invernadero, es el metano, cuyos orígenes principales a nivel mundial son la producción de ganado, el cultivo de arroz inundado, el procesamiento y el transporte y producción de combustibles fósiles ^{6 3}.

Basándonos en esta información se puede concluir que los gases generados por los combustibles fósiles son los principales causantes del efecto invernadero. Es por ello que la obtención de un método capaz de reducir o al menos, darles utilidad a estos gases, es de importancia para el futuro del planeta.

La intención final de este proyecto es, el uso de metano proveniente de fuentes contaminantes para su aprovechamiento como precursor de otras sustancias. Estas sustancias son dos principalmente; el hidrógeno, el cual se pretende emplear como combustible con emisión 0, y materiales carbonosos de alto valor añadido. Para ello, se emplearán catalizadores que faciliten el proceso. Se ha de tener en cuenta que los catalizadores empleados se encuentran sobre un soporte de carbón biomorfo, lo que además entraña grandes beneficios a nivel medioambiental por su posibilidad de obtención a partir de materiales reciclables.

El objetivo principal de este trabajo, es el estudio de la obtención de materiales nanocarbonosos e hidrógeno, por descomposición catalítica de corrientes ricas en metano, mediante el uso de catalizadores basados en Co, Mn y Mo y soportados sobre carbón biomorfo.

Para lograrse, se han desarrollado una serie de objetivos específicos:

- Síntesis de catalizadores: los catalizadores de este proyecto han sido sintetizados por el grupo de investigación en el que se encuentra englobado este proyecto.
- Caracterización físico-química de los catalizadores y del carbón formado tras la reacción.
- Estudios cinéticos completos para los catalizadores, con la finalidad de conocer la influencia de las condiciones de crecimiento sobre la cantidad y morfología de los materiales nanocarbonosos formados. Estos estudios contemplarán la influencia de la temperatura de la reacción de descomposición de metano y de la concentración de las corrientes gaseosas (CH_4 y H_2) introducidas en el sistema experimental.

1.2. Materiales nanocarbonosos

El carbono es uno de los elementos más extendidos por todo el universo. Lo encontramos de dos formas cristalinas esencialmente, el grafito y el diamante, pero presenta diversidad de configuraciones conocidas como alótropos. Estos se diferencian por las configuraciones entre los átomos de carbono y la hibridación de los orbitales (sp^1 , sp^2 o sp^3). Así pues, podemos encontrar alótropos de carbono con una hibridación sp^3 como el ya indicado diamante, o con sp^2 en el grafito y el grafeno, o con una hibridación intermedia entre el sp^2 y sp^3 como en fluorenos y nanotubos de carbono, o con sp^1 en carbinos ⁷. En forma mineral, se encuentra relacionado con elementos como el hidrógeno, el oxígeno y el azufre, tanto como con otros componentes minerales.

La producción de materiales nanocarbonosos, como nanotubos de carbono, grafito y/o grafeno constituye el objetivo principal de este trabajo.

El potencial uso de estos materiales ha sido un campo de estudio ampliamente investigado en los últimos años ⁸. Estos presentan excepcionales propiedades como su elevada conductividad eléctrica, su estabilidad térmica y su resistencia y ligereza ⁹.

1.2.1. Nanotubos y nanofibras de carbono

Los nanotubos de carbono (NTCs) y las nanofibras de carbono (NFCs), se diferencian en las dimensiones que presentan, siendo las nanofibras, por lo general más grandes. Fueron descubiertos oficialmente en 1991 por Sumio Iijima para el caso de los nanotubos de carbono de pared múltiple y en 1993, por este mismo investigador, los nanotubos de pared simple. A pesar de ello, hay registros de su presencia en trabajos anteriores de 1952 ¹⁰.

Los NTCs se encuentran basados en estructuras cilíndricas formadas por una capa de grafeno enrollada, en el caso de los de capa simple o SWCNTs (Single-Walled Carbon Nanotubes) o de múltiples capas de manera concéntrica en el caso de los de pared múltiple o MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotubes). El número de estas capas varía desde dos hasta cientos de ellas ¹¹. En la figura 1, se muestra una imagen obtenida por microscopía de transmisión electrónica (TEM), en la que se aprecian SWCNTs de aproximadamente 1 nm de diámetro (a) hasta de 6 nm de diámetro (b) ¹².

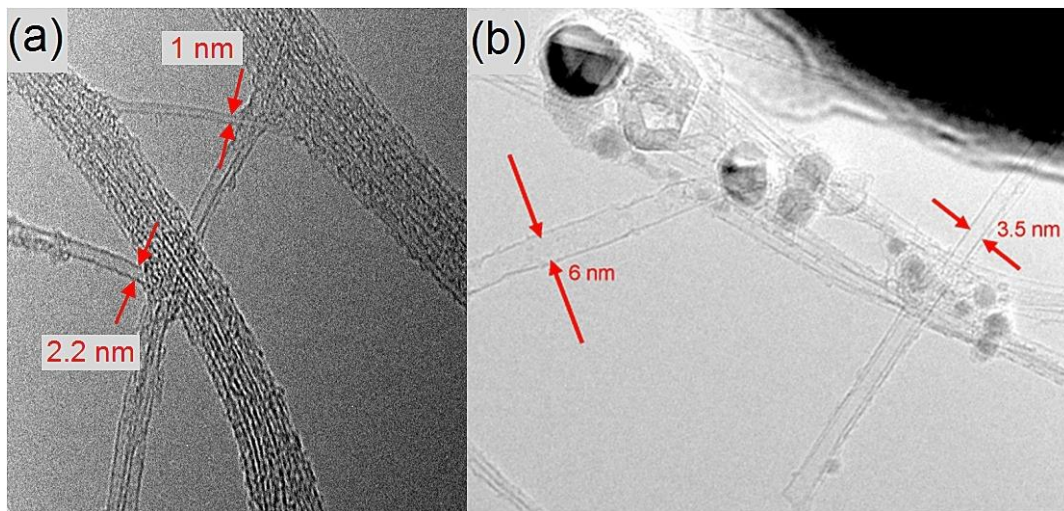


Figura 1: TEMs de SWCNTs de aproximadamente 1 nm a 6 nm. ¹²

Las NFCs, presentan dimensiones similares a los nanotubos de carbono pero con una estructura diferente, en la que los planos grafénicos no son cilindros concéntricos, tienen otra orientación ¹³. Existen diversos tipos de nanofibras de carbono, clasificándose esencialmente en huecas y sólidas. En función de su estructura hay tres diferentes, recogidas en la figura 2 ¹⁴:

- “*Platelet*”, donde las capas de “grafeno” están empaquetadas en dirección perpendicular a la dirección de crecimiento de la fibra.
- “*Fishbone*”, con capas de “grafeno” en dirección oblicua a la dirección del crecimiento de la fibra.
- “*Ribbon*”, en las que las capas de “grafeno” se disponen paralelamente a la dirección del crecimiento de la fibra.

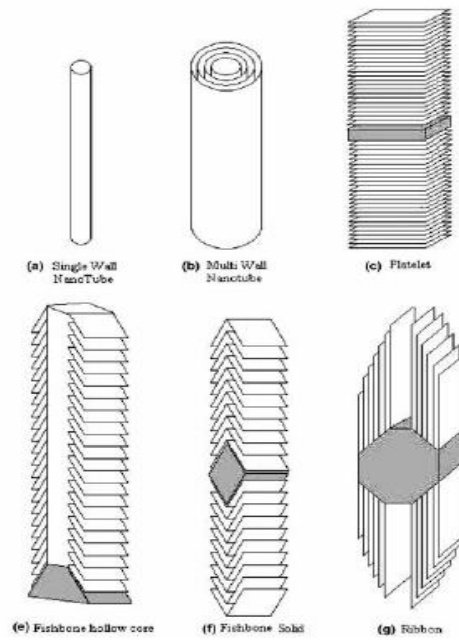


Figura 2: Esquema de las formas de los CNTs y CNFs. ¹⁴

1.2.1.1. Síntesis

Los principales métodos utilizados para la producción de NTCs y NFCs son: descarga por arco eléctrico, ablación con láser pulsado ¹⁵, y deposición química de vapor (CVD) ¹⁶.

- Descarga por arco eléctrico: técnica basada en la producción de una descarga entre electrodos de grafito enfrentados, que se encuentran en una atmósfera de gas inerte, el cual suele ser primordialmente helio a baja presión. Las condiciones de operación son elevadas temperaturas, del orden $> 1700^{\circ}\text{C}$. Esto genera nanofilamentos con un menor número de defectos estructurales en comparación con otras técnicas. Con el paso de la corriente eléctrica, los electrodos forman un plasma por la sublimación de átomos de carbono, una parte de ellos se vuelven a condensar en el cátodo en forma de nanoestructuras de carbono y una mezcla compleja de compuestos que incluyen SWCNT, MWCNT, hollín y residuos metálicos que necesitan de una etapa posterior de separación. A gran escala, esta técnica requiere de un elevado coste de operación ¹⁵.
- Ablación láser: también conocida como vaporización láser. Similar a la descarga por arco eléctrico, con la diferencia de que la energía es procedente de un láser Nd/YAG de CO_2 generalmente. Esta técnica vaporiza un blanco de grafito en un reactor de alta temperatura en presencia de un gas inerte, en

donde los NTCs se forman al condensar el grafito vaporizado sobre las paredes del reactor.

Los dos métodos citados anteriormente, son los principales empleados para la obtención de NTCs de elevada calidad en pequeñas cantidades. Presentan algunos inconvenientes en común, como la dificultad de la industrialización, la obtención de nanofilamentos de carbono muy aglomerados y mezclados con formas de carbono y especies metálicas indeseadas. Esto hace difícil su purificación, manipulación y montaje en dispositivos para aplicaciones prácticas ¹⁰

- Deposición química de vapor (CVD): es un proceso en el que gases o vapores reaccionan en la superficie de un sustrato para producir recubrimientos o nanoestructuras ¹⁷. Las condiciones de operación son más suaves, con presiones y temperaturas relativamente bajas, un mayor rendimiento y pureza, además de la necesidad de una instalación experimental sencilla y de bajo coste de operación. Es más sencillo el control de las características de los NTCs como el número de capas, el diámetro, longitud o su alineamiento. Se trata del método de producción más adaptable industrialmente por su escalabilidad y capacidad de producción masiva ¹⁸.

1.2.1.2. Propiedades

Aunque cada una de las estructuras en las que se pueden agrupar estos elementos presenta unas características moderadamente distintas entre ellas, los NTCs y NFCs poseen unas cualidades relativamente comunes.

- Propiedades electrónicas: son grandes conductores de la electricidad, lo que se encuentra relacionado con la estructura electrónica, contacto y tamaño de los planos de grafeno que los forman. La conductividad que presentan varía en función del número de capas y del diámetro principalmente ¹⁰.
- Propiedades mecánicas: los nanotubos de carbono, son estructuras altamente resistentes con relación fuerza peso más elevada que cualquier otra sustancia. Este es el motivo por el que se emplean para el aumento de la resistencia de varios materiales, lo que permite su aplicación en numerosas áreas. La elasticidad es otra propiedad a tener en cuenta, ya que son necesarias grandes fuerzas y presiones para deformarlo temporalmente. En el caso de que tenga algunos defectos de estructura el nanotubo, se puede ver debilitado ¹⁹.
- Propiedades térmicas: son conductores del calor, teniendo una conductividad térmica que excede a la del diamante ¹⁰.

Estas propiedades los hacen perfectos para aplicaciones nanotecnológicas. Las investigaciones se centran actualmente en los usos médicos de los nanotubos por presentar potencial para funcionar a nivel celular, enviando medicinas y atacando a células cancerígenas con calor. Se han examinado como alternativa a la silicona en microcircuitos para ordenadores y otros aparatos ²⁰.

1.2.2. Grafeno

Se trata de una monocapa de átomos de carbono distribuidos hexagonalmente en una red con dimensión 2-D. Esta estructura es conocida desde 1947, cuando Wallace publicó un estudio teórico sobre el grafito. A partir de ese momento se intentó realizar ensayos que permitiesen el aislamiento de una capa de grafeno, aunque ninguno de ellos tuvo éxito. Es por ello, que su obtención quedó algo olvidada, hasta que en 2004 Geim y Novoselov consiguieron aislarlo ¹⁰.

El grafeno se puede considerar como unidad básica de distintas estructuras de carbono, una imagen representativa simplificada de las diversas formas que pueden tomar las láminas de grafeno, se encuentra en la figura 3.

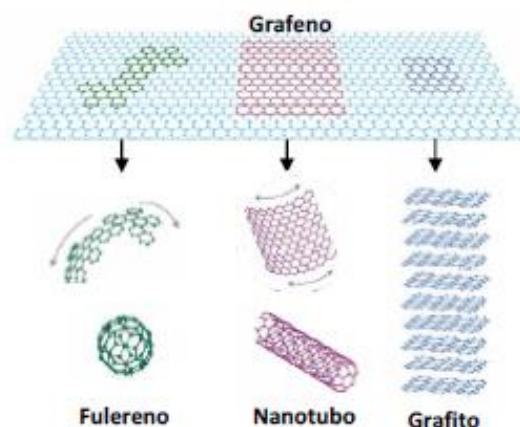


Figura 3: Formación de estructuras de carbono a partir de grafeno bidimensional. ²¹.

1.2.2.1.1. Síntesis

Los métodos de síntesis de grafeno más investigados son: exfoliación mecánica, exfoliación y reducción de óxido de grafeno, exfoliación en fase líquida, crecimiento epitaxial en SiC y deposición química en fase vapor.

A continuación, se hace una breve explicación de estos métodos, a excepción de la deposición química en fase vapor, la cual ya se ha explicado anteriormente en el apartado de NTCs y NFCs.

- Exfoliación mecánica: técnica que consiste en aplicar una fuerza (perpendicular o lateral) sobre grafito altamente orientado. De esta manera se consigue extraer la láminas de grafeno ²². Permite obtener láminas de grafeno de manera sencilla y de elevada pureza.
- Exfoliación y reducción del óxido de grafito: oxidación de grafito para obtener un material cuyo proceso de exfoliación sea más sencillo. Conseguido el óxido de grafeno deslaminado, se eliminan los grupos funcionales oxigenados que contiene ¹⁷.
- Exfoliación en fase líquida: se obtiene grafeno de mayor calidad que mediante el método anterior. Para este método se hace uso de un tratamiento específico que como resultado obtiene grafeno de 1-4 capas ²³. Tratamientos posteriores, permiten obtener grafeno monocapa.
- Crecimiento epitaxial en SiC: método que somete una oblea de carburo de silicio a condiciones de alta temperatura y, por lo general de ultra alto vacío, para provocar la descomposición de este carburo. Esto induce a la formación de las láminas de grafeno sobre la superficie del SiC. ¹⁷.

1.2.2.2. Propiedades

El grafeno es un compuesto con numerosas características y propiedades y que por lo tanto, ofrece una gran variedad de oportunidades. Algunas de sus características básicas más relevantes son:

- Propiedades electrónicas: al contar con una configuración básica con electrones deslocalizados presenta excepcionales propiedades electrónicas. Su calidad estructural afectará a la conductividad eléctrica, ya que las impurezas y defectos estructurales actúan como centro de dispersión que inhiben la movilidad de los portadores de carga ²⁴.
- Propiedades mecánicas: las láminas de grafeno cuentan con propiedades mecánicas excepcionales superiores a casi cualquier otro material. Estas son muy importantes para la fabricación de dispositivos basados en grafeno, puesto que tensiones mecánicas no deseadas como golpes y caídas, etc., pueden afectar en gran medida la durabilidad y el rendimiento de los dispositivos ²⁵. Es por estas propiedades que se ha postulado el uso de grafeno como elemento de refuerzo en diversos materiales ¹⁷.
- Propiedades térmicas: son un factor a tener en cuenta como uso en dispositivos electrónicos en los que durante su funcionamiento es necesario disipar gran cantidad de calor ²⁶.

1.3. El hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante en la naturaleza, aunque rara vez se presenta libre, encontrándose normalmente asociado a otros elementos como el agua, los combustibles fósiles, los seres vivos, etc.

Se trata de una forma de energía muy densa, en el sentido de que con la simple combustión de unos pocos gramos en aire, se genera una gran cantidad de energía calorífica ²⁷. Es por ello que, ante la situación de crisis que encontramos con los combustibles fósiles, el hidrógeno se encuentra actualmente como una posibilidad viable como combustible. Su uso reduciría la emisión de gases contaminantes al producir únicamente agua como resultado de su combustión (ecuación (1)).



Teniendo en cuenta estas características, se puede considerar una fuente de energía alternativa, que puede ser almacenada, transportada y usada siempre que sea necesario, características de las que no disponen otras fuentes de energía renovable y que la convierten en un gran candidato como vector energético del futuro.

1.3.1. Síntesis

Existen diversas formas de producción de hidrógeno. Entre ellas podemos encontrar la electrólisis del agua o el reformado catalítico del gas natural con vapor de agua. Sin embargo, estos procesos presentan complicaciones al producir emisores de gases contaminantes como el CO o CO₂ a la atmósfera, o necesitar una gran cantidad de energía y ser muy costosos.

Como alternativa a estos problemas se encuentra la descomposición catalítica de metano (DCM). Este proceso permite obtener elementos de alta calidad -el hidrógeno (H₂)- y materiales carbonosos ²⁸. Estos últimos, dependiendo de la temperatura y de la composición de los gases de alimentación al proceso, presentaran unas características u otras. Además, el uso de catalizadores permite simplificar las condiciones de reacción, haciendo posible la disminución de la temperatura de reacción y permitiendo la selectividad hacia el material nanocarbonoso deseado. Los catalizadores más utilizados en este proceso están basados en metales de transición como el Hierro (Fe), el Níquel (Ni), y el Cobalto (Co), entre otros ²⁹.

1.3.2. Aplicaciones

Como ya se ha indicado, una de las aplicaciones principales que ha surgido como posibilidad para este producto es su uso como combustible.

Para ello, uno de los dispositivos más utilizados son las pilas de combustible, similares a las baterías, en donde la quema de hidrógeno con oxígeno es la fuente de energía. Básicamente, son dispositivos electroquímicos capaces de generar electricidad a partir de un combustible que suele ser hidrógeno y un comburente, usualmente oxígeno. De esta manera se obtiene como producto químico únicamente vapor de agua, como ya se ha indicado anteriormente. Es por ello, que las pilas de combustible son dispositivos de conversión de energía que, mientras tengan los elementos necesarios, serán capaces de proporcionar energía eléctrica. Esto les permite tener aplicaciones en diversos campos.

- Aplicaciones portátiles: se presentan como futuras fuentes de energía portátiles, aunque hasta el momento solo se han obtenido para aplicaciones de muy baja potencia.
- Aplicaciones en transporte: aquellas pilas aplicables al transporte operan a temperaturas menores a 100°C, lo que implica una reducción de riesgos relacionados con las altas temperaturas, además de presentar un rendimiento de conversión electroquímico mejor.
- Aplicaciones estacionarias: para aquellas pilas de combustible que trabajan a temperaturas superiores a 200°C, se pueden emplear para actividades de ámbito doméstico, produciendo electricidad, agua caliente y cierta cantidad de calor.³⁰.

1.4. Descomposición catalítica de corrientes ricas en metano

La descomposición catalítica de metano (DCM), es un método en el que se emplea metano como gas precursor de carbono. El objetivo de esta técnica es la obtención de material carbonoso nanoestructurado y la producción de hidrógeno. De esta manera se presenta como una alternativa a los procesos típicos de reformado de metano con vapor de agua explicados anteriormente, que conllevan la producción de CO y CO₂, en los que se necesita una etapa posterior de captura y almacenamiento de estas sustancias³¹.

La viabilidad de este proceso ha de afrontar el coste energético ya que esta reacción es moderadamente endotérmica. Dependiendo de la procedencia de la energía para dicha reacción, se podría dar lugar a la emisión de CO₂ indirectamente. Wang *et al.* realizó cálculos teóricos que indican que la descomposición de metano se

inicia a temperaturas aproximadas a los 557°C, pero que son necesarias temperaturas mucho más elevadas para que la disociación no catalítica del metano se produzca con niveles de conversión razonables, obteniéndose diversas formas de carbono ³². Es por ello, que para que la reacción de disociación de los enlaces C – H se realice a temperaturas entre 600 – 900°C aproximadamente, son necesarios el uso de catalizadores. Estos aceleran la cinética de la reacción y disminuyen la energía necesaria ³³.

1.5. Biomasa

Si buscamos una definición de biomasa, la RAE la describe como:

“Materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía.” ³⁴.

Químicamente, la biomasa es un compuesto de hemicelulosa, celulosa, lignina y material inorgánico (cenizas) ³⁵. Las propiedades de esta, dependen esencialmente del porcentaje de cada uno de estos componentes en su constitución ³⁶. La biomasa presenta composiciones bastante heterogéneas, siéndolo también sus propiedades asociadas. Físicamente, cuenta con una estructura compleja que le confiere una morfología porosa, excelente resistencia a baja densidad, alta rigidez y elasticidad y gran tolerancia al daño ³⁷. A pesar de sus características, el aprovechamiento energético de estos materiales no es muy elevado, es por ello que se han buscado otros usos para ellos.

De la misma manera que se mencionaba con anterioridad que hay problemas con la producción de contaminantes, también encontramos problemas con la disminución de las reservas de recursos, lo que ha urgido en la utilización de recursos renovables. Uno de los posibles usos de la biomasa es su conversión a material biomórfico, para su uso por ejemplo como soporte de catalizadores.

1.5.1. Mineralización biomórfica

La mineralización biomorfica es una técnica que posibilita la síntesis de materiales biomorficos empleando como plantilla o *template* estructuras naturales como ADN, material vegetal, etc. ³⁸. Se considera una técnica sencilla, medioambientalmente responsable y económicamente rentable ya que por lo general no es necesario hacer uso de equipos muy caros y las condiciones necesarias para la reacción son moderadas, con un consumo energético adecuado. Además, los materiales empleados como bio – plantillas pueden ser producidos a gran escala a

bajo coste, o incluso emplearse materiales de desecho, lo que es de gran importancia para el ámbito medioambiental ¹⁷.

A la hora de preparar los materiales biomórficos, etapa previa a la síntesis de los compuestos biomórficos, existen varios tratamientos divisibles en dos grandes grupos: tratamientos físicos y tratamientos químicos. En ambos casos se hace uso de una bio – plantilla como pueden ser; biomoléculas, microorganismos, material vegetal y animales. De estos, el grupo que comprende algas, fibras vegetales, derivados de la madera, etc., es el grupo más amplio de bio-plantillas. Ejemplo de este proceso, es el carbón biomórfico, empleado como soporte de los catalizadores utilizados en este trabajo ¹⁷.

1.5.1.1. Síntesis de los materiales biomórficos

Antes de sintetizar los compuestos biomorficos se han de preparar los materiales biológicos a emplear. Estos tratamientos se basan en dos grupos principales: tratamiento químico y el tratamiento físico. Una vez se ha obtenido la bio-plantilla, la obtención de materiales biomorficos puede ser de dos maneras. La primera, o mecanismo reactivo, es por eliminación de la plantilla biológica en atmósfera inerte o reductora. El segundo, mecanismo modelo, emplea la bio-plantilla como molde. ³⁹

La ventaja que presenta la técnica reactiva es que la plantilla se puede ser la fuente de material inorgánico en el sólido biomorfico y puede ser utilizada para la obtención de diferentes carburos o carbones biomorficos a partir de varios compuestos vegetales ⁴⁰.

Además, si a prior de la etapa de conversión en atmósfera reductora o inerte, el material vegetal original es impregnado con precursores catalíticos metálicos, tras la descomposición térmica se obtiene un catalizador constituido por un soporte carbonoso biomórfico con nanopartículas de metal dispersas en su superficie ¹⁷.

Si empleamos el mecanismo de moldeo, se emplea la plantilla orgánica únicamente como molde, por lo que esta no reacciona con los precursores del material biomórfico. Tras la conversión la plantilla se puede eliminar o preservar. Con esta técnica se pueden obtener una mayor cantidad de compuestos ya que no se produce reacción entre los precursores y la bio-plantilla ⁴¹. Para la eliminación de la bio-plantilla, las técnicas más comunes son:

- La calcinación, consistente en someter a la plantilla, junto con los precursores, a un tratamiento a elevada temperatura en atmósfera inerte, oxidante o reductora.
- La disolución selectiva, que emplea un agente corrosivo para eliminar la plantilla sin ocasionar daños en el producto biomórfico.
- El uso de ondas de sonido de elevada frecuencia ¹⁷.

1.5.1.2. Aplicaciones de los materiales biomórficos

Como se comentaba antes, existen una gran cantidad de materiales biológicos que se pueden emplear como plantilla para la obtención de materiales biomiméticos. Como resultado, las propiedades mostradas por estos materiales son muy diversas, presentando un abanico muy extenso en su aplicación. Algunas de estas propiedades son: electrónicas, magnéticas, ópticas, biotecnológicas, como materiales filtrantes, etc.

De todas las propiedades con las que cuentan estos materiales, las que más interesan en el ámbito de este trabajo son las catalíticas, ya que los sólidos biométricos, debido a su estructura y composición, pueden ser utilizados como soporte para catalizadores o incluso ellos mismos pueden ser usados directamente como catalizadores. ¹⁷.

1.6. Catalizadores

Los catalizadores son sustancias que aceleran las reacciones químicas. Asisten en la reacción reduciendo la cantidad de energía necesaria para que esa se produzca. Después de que se ha producido la reacción, el catalizador ideal permanece inalterado, de forma que puede seguir acelerando reacciones por un amplio periodo de tiempo ⁴².

Actualmente, al encontrarnos en una época definida por la limitación de materias primas, recursos energéticos, y la creciente preocupación por el medio ambiente, la catálisis es la clave para conseguir la máxima eficiencia en las conversiones químicas ⁴³.

La catálisis como concepto empezó en 1835, cuando Berzelius acuñó el término por primera vez para describir la influencia de ciertas sustancias sobre la naturaleza de ciertas reacciones. Eran aquellos materiales que presentaban el potencial para empezar una reacción química que normalmente a la temperatura dada no se produciría.

Para los catalizadores se pueden destacar tres aspectos importantes identificados por los autores ⁴³:

1. Un catalizador puede aumentar o disminuir la velocidad de reacción
2. Un catalizador puede influenciar la dirección o selectividad de una reacción
3. La cantidad de catalizador consumida durante la reacción es despreciable comparada con el consumo de los reactantes.

De forma básica hay 2 categorías principales en las que pueden dividirse los sistemas catalíticos: homogéneos y heterogéneos.⁴⁴

En la catálisis homogénea tanto el catalizador como los reactivos se encuentran en la misma fase gaseosa, o más corrientemente líquida. En este caso, la velocidad de reacción es función de la concentración del catalizador.

En la catálisis heterogénea, el catalizador está en una fase, y los reactivos en otra diferente. Aunque caben muchas posibilidades, la más corriente es aquella en que el catalizador es sólido, y los reactivos, gaseosos o líquidos.^{43 45}

En este estudio, se han empleado catalizadores sólidos para llevar a cabo la reacción de descomposición de metano a temperaturas más accesibles, disminuyéndolas, como ya se ha indicado anteriormente a 800 – 950°C. Los catalizadores suelen estar formados por varios componentes, siendo los más comúnmente encontrados las fases activas, el soporte del catalizador y los promotores. Una característica importante de los catalizadores que se ha de tener en cuenta es la selectividad que presentan hacia un material nanocarbonoso u otro, dependiendo del tipo de catalizador.

El agente catalítico o fase activa compone la parte esencial de un catalizador, ya que acelera la velocidad de transformación. Los soportes, no son completamente inertes químicamente, por su naturaleza y por la estructura de su superficie pueden influir de alguna manera en la reacción. De esta forma, un soporte con elevada área superficial asegura una mayor dispersión de la fase activa y con ello un aumento en la actividad catalítica, puesto que ésta es proporcional al número de centros activos presentes.

Al catalizador se le suele añadir, durante su preparación, pequeñas cantidades (generalmente menores del 10%) de promotores, sustancias que por sí mismas no tienen propiedades catalíticas pero que influyen sobre la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador¹⁷.

Como ya se ha indicado antes, los catalizadores empleados en este trabajo están basados en soportes de carbón biomórfico. Como fase activa se ha elegido el Co y se han añadido como precursores Mo y/o Mn. Estos promotores se añaden en

pequeñas cantidades durante la preparación del catalizador con objeto de mejorar sus características, aumentar su actividad o selectividad o estabilizar la fase activa para evitar su desactivación y prolongar su uso ⁴³.

La velocidad de la reacción catalítica puede variar a lo largo del tiempo debido a otros procesos que ocurren de forma simultánea y que disminuyen el rendimiento del catalizador. Esto se conoce como desactivación, y puede tener diversos orígenes. ⁴³. De forma general, los mecanismos básicos de desactivación que se conocen son cuatro ^{43 45}: envenenamiento, ensuciamiento, sinterización y pérdida de material catalítico a través de la formación de compuestos volátiles.

- Envenenamiento: pérdida de actividad por quimisorción fuerte de alguna impureza presente normalmente en la mezcla reaccionante.
- Ensuciamiento: pérdida de actividad por recubrimiento gradual de la superficie catalítica.
- Sinterización: las elevadas temperaturas a las que están sometidas las superficies catalíticas originan que las partículas crezcan reduciendo su porosidad y, por tanto, su superficie activa.
- Pérdida de especies activas: diversas razones pueden afectar a la actividad del catalizador reduciendo su actividad.

2. MATERIAL Y MÉTODOS.

En este apartado se detallan los equipos y procedimientos experimentales empleados en la realización de este trabajo de investigación. Se divide en dos partes, la primera en la que se describe el sistema termogravimétrico, y la segunda, en la que engloban los métodos empleados en la síntesis de los catalizadores, así como las técnicas utilizadas para la caracterización físico-química de estos y del carbono formado tras la reacción. Gran parte de la información referente a la termobalanza ha sido obtenida de la tesis de Fernando Cazaña Perez ¹⁷.

2.1. Sistema termogravimétrico.

El sistema termogravimétrico es el equipo experimental principal empleado en este trabajo para el estudio cinético y catalítico de la descomposición de metano. En él se puede determinar las diferencias de masa producidas en función de de las condiciones de operación (temperatura de reacción y concentración de las corrientes gaseosas de CH_4 y H_2).

El sistema empleado en este trabajo, es una termobalanza modelo MK2-M5. El esquema de funcionamiento de esta se asemeja al de la figura 4 ¹⁷.

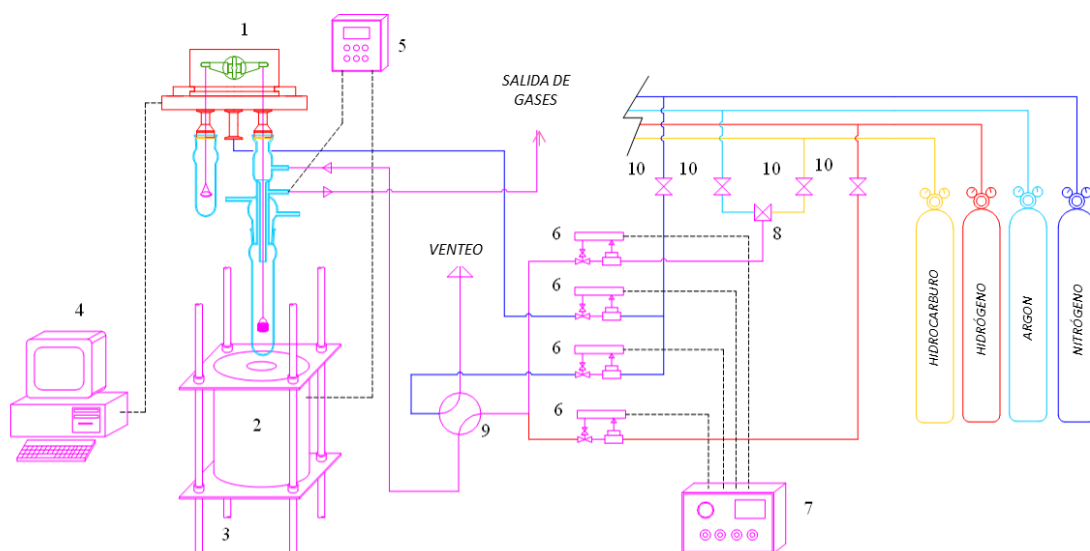


Figura 4: Esquema del equipo termogravimétrico ¹⁷. Ver leyenda numérica del esquema.

Leyenda numérica del esquema de la figura 4:

- | | |
|--------------------------------------|------------------------------|
| 1. Termobalanza | 6. Medidores de flujo másico |
| 2. Horno | 7. Control de flujo |
| 3. Sistema de elevación del
horno | 8. Válvula de tres vías |
| 4. Adquisición de datos | 9. Válvula de cuatro vías |
| 5. Control de temperatura | 10. Válvula de alimentación |

Atendiendo a la figura 4, el sistema termogravimétrico empleado consta de 4 partes fundamentales en las que se puede dividir:

1. Cuerpo de la termobalanza.
2. Horno, medida y control de temperatura.
3. Toma de datos.
4. Alimentación y sistema de medida y control de flujo de gases de entrada.

Cada una de estas partes se explica a continuación de forma detallada y con soporte visual.

2.1.1. Cuerpo de la termobalanza.

El cuerpo de la termobalanza se encuentra dividido en varias partes, representadas en el diagrama de la figura 5.

La parte esencial de la termobalanza es su cabeza. Esta es una pieza cilíndrica de aluminio en la que se instala un elemento de medida de alta precisión. En la parte inferior presenta tres orificios. Uno que permite la entrada de nitrógeno a la cabeza de la balanza, lo que evita que los gases de reacción asciendan hasta ella. Un segundo orificio a la izquierda que permite acceso al brazo del contrapeso y un tercero de acceso al brazo del que se cuelgan las varillas de cuarzo que sujetan la muestra. La totalidad de las partes se protege para evitar la entrada de aire en la cabeza y la alteración

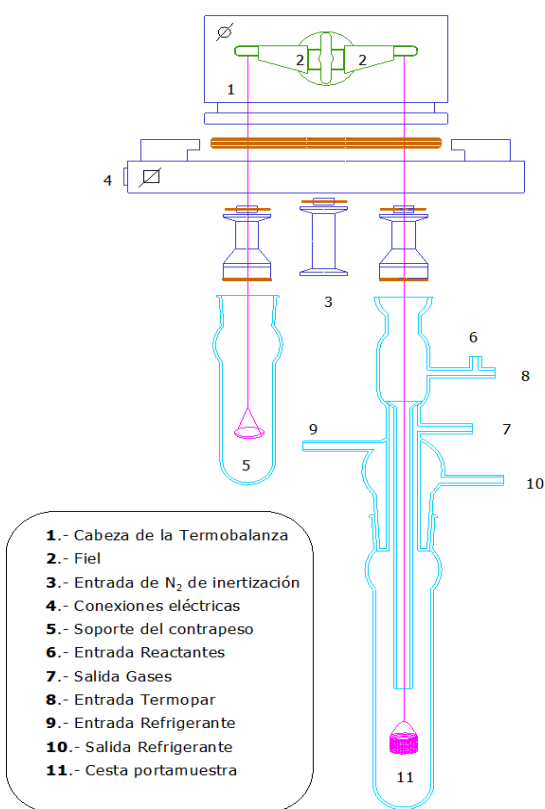


Figura 5: Cuerpo del equipo termogravimétrico ¹⁷.

de los resultados obtenidos.

En el contrapeso (punto 5 de la figura 5), se encuentra un recipiente en el que se colocará el peso, con el cual se realiza la calibración de la termobalanza. El tubo con el que se protege la muestra es más complejo. Se encuentra dividido en tres zonas: una en la parte superior que permite la entrada de los gases de reacción hasta la muestra (punto 6 figura 5). Otra zona en la parte central (punto 7 y 8 figura 5), por la que salen los productos gaseosos de la reacción y por la que además se introduce un termopar tipo K, recubierto con una cubierta de cuarzo para evitar reacciones, muy cercano a la muestra, de manera que las tomas de temperatura sean lo más reales posibles. Una tercera zona (punto 9 figura 5), ofrece la posibilidad de introducir líquido refrigerante en caso de que fuese necesario, situación no necesaria para las condiciones de trabajo usadas en este proyecto. Por último, el interior del recipiente en donde se confina la muestra, se encuentra formado por dos tubos concéntricos cilíndricos.

Se hace uso de una cestilla de cobre, por ser un material inerte, para soportar la muestra. Esta se soporta sobre un cabestrillo igualmente inerte de platino, que se engancha a las varillas de cuarzo que conectan con la cabeza de la termobalanza.



Figura 6: Cestilla de Co en cabestrillo.

Todos los elementos de vidrio o cuarzo que conforman el sistema son estancos mediante una película de grasa de alto vacío situada entre los elementos a sellar. Principalmente el tubo que protege la muestra.

2.1.2. Horno, medida y control de temperatura.

El sistema experimental, para alcanzar la temperatura óptima de reacción, hace uso de un horno cilíndrico vertical Severn Furnance Limited. Este sistema de calentamiento cuenta con un tornillo sin fin y dos placas de hierro sobre las que se sitúa, que permiten su subida antes del ensayo y bajada para extracción de la muestra.



Figura 7: Sistema termogravimétrico, horno, toma de datos y medidores de flujos



Figura 8: Horno del sistema termogravimétrico.

El control de la temperatura es mediante un controlador programador WEST 6400 HOBERSAL. El controlador regula la potencia de entrada con la finalidad de alcanzar la temperatura establecida a la velocidad seleccionada.

2.1.3. Toma de datos.

El control del flujo de los gases y su medida a través del tiempo, se realiza mediante cuatro medidores de flujo másico. Estos medidores, a los cuales les llega una corriente controlada mediante el uso de electroválvulas, se nombran con cuatro letras:

- A. Medidor que controla el flujo másico del metano o aire.
- B. Medidor que controla el flujo másico del hidrógeno.
- C. Medidor que controla el flujo másico del nitrógeno.
- D. Medidor que controla el flujo másico de nitrógeno que se introduce en la cabeza de la termobalanza.

A la hora de registrar los datos que toma la termobalanza, se realiza mediante un dispositivo Disbal (punto 2 de la figura 9) acoplado al sistema de la termobalanza (punto 3 de la figura 9). Todos los aparatos mencionados, como la medida y control de temperatura o de los flujos másicos, etc. se controlan mediante un programa de ordenador desarrollado por el servicio de instrumentación de la Universidad de Zaragoza. Por este motivo se encuentran conectados a un ordenador de escritorio situado en el laboratorio.

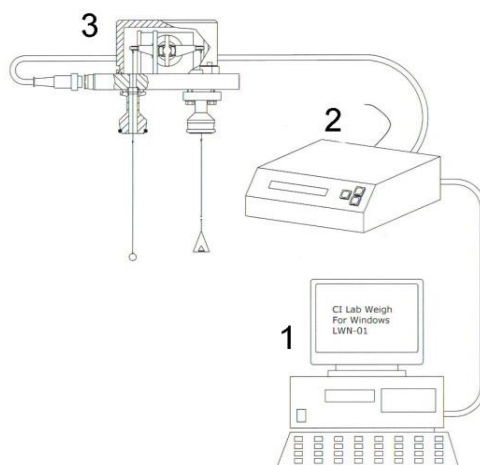


Figura 9: Esquema de conexiones de las distintas partes que configuran el sistema ¹⁷.

2.2. Modo de operación

Cada uno de los experimentos realizados con el sistema termogravimétrico, presentan el mismo protocolo:

1. Pesado de 25 mg de muestra del catalizador a emplear en el ensayo. Se depositan en la cestilla construida con malla de cobre previamente tarada en la balanza.
2. La cestilla con la muestra se coloca en el cabestrillo que colgará del gancho de la varilla de cuarzo de la termobalanza.
3. Se coloca el tubo protector de cuarzo y se sujeta con dos muelles que lo mantienen en su posición a lo largo del ensayo.
4. Se eleva el horno de la termobalanza hasta el límite superior del recipiente. Se abren las válvulas de los gases a emplear.
5. Se arranca el programa de medida de la termobalanza y se establecen los flujos máximos de los medidores. (A: 250 mL/min; B: 500 mL/min; C: 500 mL/min; D 100 mL/min).
6. Calibración del sistema:
 - a. Se coloca un contrapeso en el platillo del brazo izquierdo.
 - b. Se espera hasta obtener una lectura estable de la señal representada en la pantalla del ordenador.
 - c. Se selecciona la opción “cero” en el software.
 - d. Se quita el contrapeso empleado, y cuando se vuelve a estabilizar se le asigna el valor de la masa del contrapeso, en este caso 100 mg. Para ello se selecciona la opción “calibrar” en el programa.
7. Se programa la termobalanza previo experimento. Las condiciones de operación empleadas a lo largo de los ensayos realizados se encuentran en la tabla 1.
8. Tras eso, se eleva la temperatura del horno hasta la seleccionada en función del ensayo (de 800 a 950°C) con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un caudal total de N₂ igual a 700 mL/min. El tiempo de calentamiento se define en el programa y depende de la temperatura a alcanzar. Siempre se dejará 10 minutos más del tiempo necesario para alcanzar la temperatura máxima, para que esta se estabilice.
9. Trascurrido el tiempo de calentamiento se establecen las corrientes de gases necesarias para ese ensayo. Una vez establecidas, se introduce la mezcla elegida de CH₄; H₂; N₂ (cabeza y reacción) siempre manteniendo un flujo constante de 700 mL/min. En este momento es cuando da comienzo la reacción.
10. El tiempo de reacción en este caso es de 120 minutos en todos los experimentos llevados a cabo. Durante este tiempo el software recaba la

información correspondiente a la variación de peso que se sucede por la acción del catalizador en función del tiempo y de la temperatura.

11. Al finalizar el tiempo de reacción, se restablecen los flujos de gases a 200 mL/min de N₂ en cabeza y reacción y se apaga el horno comenzando su enfriamiento. Este perdurará hasta alcanzar la temperatura ambiente durante el transcurso de 6 – 8 h.
12. Transcurrido este tiempo se puede bajar el horno, sacar la muestra y almacenarla en un lugar adecuado con su correcta numeración y posterior estudio.

Cada uno de los ensayos varía bajo unas condiciones fijas. Estas se han recogido en la tabla 1.

Tabla 1: Condiciones genéricas de operación empleadas en la experimentación.

Peso de la muestra	25 mg
Temperatura de reacción	800-950°C
caudal total de reacción	700 mL/min
Caudal de CH ₄ en la alimentación	25 – 150 mL/min
Caudal de H ₂ en la alimentación	25-150 mL/min
Caudal de N ₂	Hasta 700 mL/min

2.2.1. Condiciones de experimentación.

Para cada uno de los catalizadores se han empleado las mismas condiciones de operación a lo largo de los ensayos, estas se recogen a continuación:

2.2.1.1. Variación de la temperatura.

Tabla 2: Condiciones de ensayo de variación de la temperatura.

Nº de ensayo	Condiciones de operación				
	Temperatura (°C)	CH ₄ (mL/min)	H ₂ (mL/min)	N ₂ (mL/min)	
				Cabeza	Reacción
1	800	100	100	200	300
2	850	100	100	200	300
3	900	100	100	200	300
4	950	100	100	200	300

2.2.1.2. Variación en la concentración de las corrientes de entrada

Tabla 3: Variación de la concentración de metano.

Nº de ensayo	Condiciones de operación				
	Temperatura (°C)	CH ₄ (mL/min)	H ₂ (mL/min)	N ₂ (mL/min)	
				Cabeza	Reacción
1	950	100	100	200	300
2	950	50	100	250	300
3	950	25	100	275	300

Tabla 4: Variación de la concentración de hidrógeno.

Nº de ensayo	Condiciones de operación				
	Temperatura (°C)	CH ₄ (mL/min)	H ₂ (mL/min)	N ₂ (mL/min)	
				Cabeza	Reacción
1	950	100	100	200	300
2	950	100	75	225	300
3	950	100	50	250	300
4	950	100	25	275	300

El programa empleado durante los ensayos para la toma de datos, es el siguiente:

- Variación de la temperatura:
 - Flujos: B: 200 mL/min; C: 300 mL/min
 - Válvulas: V1
 - Temperatura: 950°C, 900°C, 850°C, 800°C. Según convenga por ensayo.
 - Tiempo de medida: 120 -90 min; 10°C/min. Según convenga por ensayo.
 - Flujo: A: 100 mL/min; B: 200 mL/min; C: 300 mL/min; D: 100 mL/min
 - Válvulas: V1, V2
 - Tiempo: 120 min

Este programa se empleaba para cada uno de los ensayos realizados durante los estudios de temperatura para cada uno de los catalizadores estudiados. La diferencia entre cada programa es la temperatura a alcanzar por el sistema, y el tiempo necesario para ello.

- Variación de las corrientes gaseosas de CH₄
 - Flujos: B: 200 mL/min; C: 300 mL/min.
 - Válvulas: V1

- Temperatura: 950°C
- Tiempo de medida: 120 min; 10°C/min
- Flujo: A: 150 mL/min, 100 mL/min, 75 mL/min, 50 mL/min, 25 mL/min;
D: 100 mL/min
- Válvulas: V1, V2
- Tiempo: 120 min
- Variación de las corrientes gaseosas de H₂ :
 - Flujos: B: 200 mL/min; C: 300 mL/min
 - Válvulas: V1
 - Temperatura: 950°C
 - Tiempo de medida: 120 min; 10°C/min
 - Flujo: A: 100 mL/min ; ;B: 200 mL/min; C: 300 mL/min D: 150 mL/min,
100 mL/min, 75 mL/min, 50 mL/min, 25 mL/min
 - Válvulas: V1, V2
 - Tiempo: 120 min

Para el caso de la variación de las corrientes gaseosas, dado que el flujo es de manera continua 700 mL/min, la corriente gaseosa que varía de acuerdo a las corrientes de metano e hidrógeno para que el flujo total sea siempre el mismo, es la corriente B. De forma que el flujo aumentará o disminuirá según sea necesario.

Al finalizar el programa, se establece uno nuevo para el enfriamiento adecuado de la termobalanza. Para ello se emplea el siguiente protocolo:

- Enfriamiento de la termobalanza:
 - Flujos: B: 0; C: 0
 - Válvulas: V1
 - Temperatura: 0
 - Tiempo de medida: 480 min; 10°C/min

2.3. Tratamiento de datos.

Una vez se han recopilado los datos por el ordenador, son trasladados a una hoja Excel. Durante el período de reacción el peso ha aumentado debido a la deposición del carbón sobre el catalizador.

Los cálculos se realizarán sobre el momento de inicio de la reacción. Para ello se tiene en cuenta el tiempo en el que las válvulas se abrieron. A este tiempo se le añade 30 segundos, que es el tiempo necesario para que los gases lleguen desde los medidores hasta la muestra colocada en la termobalanza. Este tiempo se ha medido realizando un

ensayo de reducción de una muestra de óxido de cobre, el cual muestra una reducción instantánea.

Tras determinar el momento en el que los gases entran en contacto con el catalizador, se calculan los valores absolutos del tiempo. Para ello se les resta a cada uno de los valores de tiempo obtenidos a lo largo del ensayo, el tiempo inicial de la muestra.

$$\text{Tiempo de reacción} = t - t_i \quad (2)$$

Donde, “t”, es el tiempo que ha transcurrido de ensayo y “t_i” es el tiempo inicial al que comenzó la reacción. Todos los datos se encuentran recogidos en minutos.

También se calcula la concentración de carbono depositada sobre el catalizador, expresada en gramos de carbono por gramos de catalizador. Para ello, se calcula el peso de carbono de la misma manera que el tiempo, y se divide por el peso inicial de la muestra, (los 25 mg pesados al principio).

$$\text{Concentración de carbono (Cc)} = (g - g_i) / G \quad (3)$$

En donde “g”, es el peso de la muestra en el tiempo t, y “g_i”, es el peso de la muestra al inicio de la reacción. G es el peso inicial de la muestra que se ha pesado en la balanza al comienzo de la preparación del ensayo. Todos estos datos se encuentran recogidos en mg.

Estos dos resultados serán los que se representan en las gráficas de los resultados en apartados posteriores.

2.4. Síntesis de catalizadores

En este trabajo de investigación se ha hecho uso de tres catalizadores, CoMn/CB 3,5% Co 1/1; CoMn/CB-N 3,5% Co 1/1 y CoMo/CB 3,5% Co 1/1. Todos ellos basados en carbón biomórfico. Para su síntesis, el equipo de investigación asociado a este proyecto, emplea el proceso de mineralización biomorfica reactiva explicado en los apartados siguientes.

2.4.1. Sistema experimental y modo de operación

El equipo que se emplea para la síntesis de los catalizadores basados en carbón biomórfico es el presentado en la figura 10. Consta de cuatro partes fundamentales:

- Reactor tubular de cuarzo
- Horno
- Sistema de medida y control de los flujos de gases de entrada
- Sistema de medida y control de la temperatura

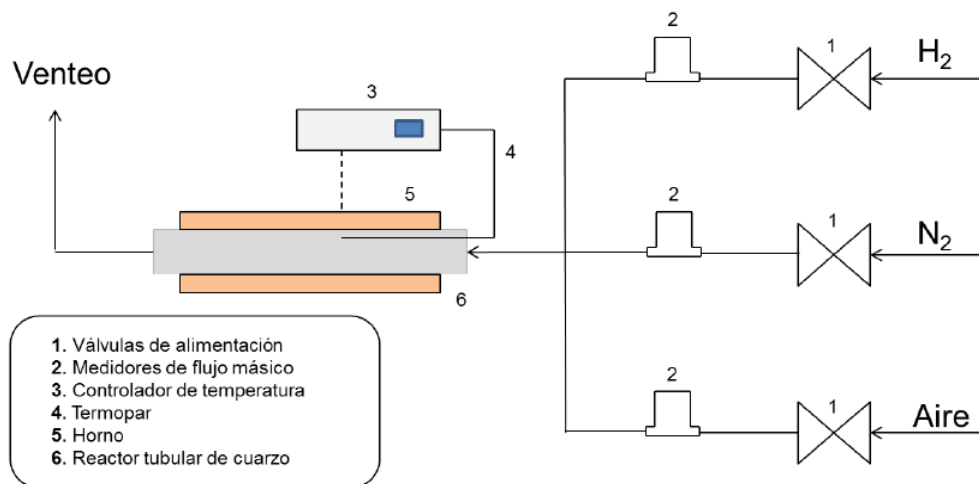


Figura 10: Sistema experimental para la preparación de catalizadores biomorfo.

El reactor utilizado en el sistema experimental es un reactor tubular de cuarzo colocado dentro de un horno cilíndrico. La temperatura es medida mediante un termopar tipo K, alojado en el interior del horno. El control de temperatura se efectúa por medio de un controlador. A la salida del reactor, los gases pueden dirigirse a un cromatógrafo de gases.

Empleando el método de mineralización biomorfo reactiva se prepararon los catalizadores. Para ello el proceso empleado fue:

- Secado de la celulosa a 100°C durante 12 horas en estufa
- Impregnación de la celulosa con la disolución acuosa que contiene las sales precursoras metálicas, mediante el método de humedad incipiente.
 - Para el caso de urea Co-Mn/CB-N: se impregnaron 12 g de celulosa seca con una disolución de Co, Mn y urea (en exceso) en agua. Co = 3,5%wt. Co/Mn= 1/1, Urea = 10 g.
 - Para el caso de Co-Mn/CB: se impregnaron 12 g de celulosa seca con una disolución de Co, Mn. Co = 3,5%wt. Co/Mn= 1/1.
 - Para el caso de Co-Mo/CB: se impregnaron 12 g de celulosa seca con una disolución de Co, Mo. Co = 3,5%wt. Co/Mo= 1/1.
- El sólido impregnado se traslada a un reactor tubular de cuarzo, para posteriormente secarse con rampa de calentamiento a 2°C/min hasta 80°C.

- Descomposición térmica: 900°C, 50°C/min, 3h en H₂/N₂=150/150 mL/min Pasivado. En N₂ durante 2 horas. Proceso igual para todos los catalizadores.

Como en estas descomposiciones térmicas se forman líquidos no deseados constituidos principalmente por azúcares y alquitranes, se eliminan.

2.4.2. Caracterización de catalizadores

Los catalizadores empleados durante la parte experimental del proyecto, han sido caracterizados para conocer sus características físico – químicas. Para ello se han empleado diversas técnicas como, adsorción de nitrógeno y área BET, difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman, y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Estas se expondrán en detalle a continuación explicando cómo se han realizado los cálculos que posteriormente han sido empleados en la obtención de los resultados.

El propósito de la caracterización de los catalizadores es el proporcionar una base para la comprensión de la interrelación entre la actividad y selectividad de cada uno de los catalizadores estudiados y sus propiedades físico-químicas.⁴³

2.4.3. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X facilita un medio cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Es un método empleado para evaluar el grado de orden estructural de los materiales de carbono, es decir, para determinar la estructura cristalina de los sólidos. Su funcionamiento se basa en hacer interaccionar un haz de rayos X con la muestra. Esto causa una dispersión de la radiación dependiente de las distancias entre los distintos planos atómicos de la muestra⁴⁶. Como cada sólido presenta un espectro de difracción distinto, con este método se pueden identificar sólidos distintos en una integración de compuestos con diversas fases cristalinas. Las fases cristalinas se encuentran recogidas en una base de datos cristalográfica, la “*Internacional Center for Diffraction Data*”¹⁷. Comparando los diversos picos obtenidos en la muestra de estudio con los que se encuentran registrados en la base de datos, se puede identificar la fase o fases cristalinas que componen el catalizador.

Otro dato a tener en cuenta, es la anchura del pico, valor que permite calcular el tamaño del cristal. Para ello se hace uso de la ecuación de Scherrer:

$$d_v = \frac{k\lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (4)$$

En donde, d_v es el tamaño del cristal, k es una constante (para cristalitas esféricas $K = 0,94$), λ es la radiación de la longitud de onda (para una radiación CuK α , $\lambda = 0,15418$ nm), $FWHM$ es la anchura del pico al valor medio de intensidad y θ es el ángulo en el

rayo incidente y el plano de difracción. Se puede considerar que el tamaño de cristalita obtenido en la ecuación anterior coincide con el diámetro medio de partícula si se trabaja con tamaños cristalinos entre 3 y 50 nm.

Se ha empleado un equipo D-Max Rigaku para obtener los espectros de difracción.

2.4.4. Espectroscopía Raman.

Se trata de una técnica de caracterización que ofrece información a nivel molecular de la naturaleza de los enlaces químicos y de la simetría de la muestra ¹⁷. Cada compuesto presenta un espectro Raman único, que permite emplearlo como identificador de la muestra o de los compuestos que contiene. El fundamento básico de esta técnica es la dispersión de un haz de luz monocromático, con una longitud de onda que varía desde la luz ultravioleta hasta el infrarrojo cercano ^{47 48}.

Para los catalizadores formados, al estar basados en carbón biomorfo, se ha hecho uso de la espectroscopía Raman para conocer la estructura y características más relevantes del soporte carbonoso formado. Los resultados obtenidos son señales Raman para los distintos catalizadores, estas determinan cómo las condiciones de síntesis del catalizador afectan al grado de grafitización y a la cantidad de defectos que contienen los soportes carbonosos. Los parámetros que se obtienen son I_G/I_D , obtenido como la relación de intensidades entre la banda G (segundo pico) y la banda D (primer pico) en las gráficas de espectroscopía Raman. Cuanto mayor sea el valor, menor será la cantidad de defectos presentes en el carbón biomorfo.

La banda D con respecto a la G indica el desorden estructural de la muestra gráfica ⁴⁹. Otra banda a tener en cuenta en los gráficos obtenidos en la espectroscopía Raman es la banda 2D. La mejor definición de la banda 2D indica grafitos muy ordenados, si esta se ensancha y pierde intensidad, aumenta el desorden. En aquellas muestras que presentan una buena calidad estructural y un apilamiento ordenado, las características de la banda 2D permiten estimar el número de capas de que consta la lámina de grafeno (si es monocapa, bicapa, multicapa o grafito (más de 10 capas) ^{50,51}.

Con esta información, se pretende determinar el tipo de carbono obtenido en el proceso de descomposición catalítica. De esta manera se determina si es grafeno (de una o varias capas), nanotubos de carbono o grafito. Se ha empleado un microscopio confocal Raman alpha 300 R. dispone de cuatro láseres distintos para irradiar la muestra con longitudes de onda variables entre 488 nm 785 nm. El equipo cuenta con dos espectrómetros UHTS300, uno para la señal visible y otro para el infrarrojo cercano.

2.4.5. Microscopía de transmisión de electrones (TEM)

Permite la adquisición de imágenes, mostrando la estructura y morfología de un sólido en el rango nanométrico ¹⁷. Para ello se emplea un microscopio electrónico de transmisión, instrumento en el que un fino haz de electrones acelerados incide sobre una muestra lo suficientemente fina para que los electrones puedan atravesarla. Si estos electrones colisionan con la muestra, parte son dispersados y parte transmitidos. Todo esto se emplea para la obtención de información referente a la naturaleza de la muestra, pero son los electrones transmitidos los empleados por las lentes para la obtención de una imagen de gran aumento ⁴⁶.

Otra característica que se puede determinar a partir de las imágenes TEM, es la distribución de tamaños de partícula y el diámetro medio de partícula de los metales. Para ello se hace uso de la fórmula 5 ⁵²:

$$\overline{d_p} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^a}{\sum n_i \cdot d_i^2} \quad (5)$$

Donde $\overline{d_p}$ es el diámetro medio de partícula y n_i el número de partículas de diámetro d_i .

2.4.6. Isotermas de adsorción de N₂ y Área BET.

Un catalizador deseable presenta una superficie específica adecuada y una elevada porosidad. Para poder determinar estas propiedades se emplea el método de adsorción de N₂. Esta es una técnica basada en la adsorción – desorción física existente entre el gas (adsorbato) y el sólido (adsorbente). La cantidad de gas adsorbida por unidad de masa de adsorbente depende de la presión de equilibrio, de la temperatura y de la interacción entre el propio gas y el sólido. La representación gráfica de la cantidad de gas adsorbida frente a la presión relativa para una temperatura fija, se conoce como isoterma de adsorción. A partir de ella se pueden obtener información sobre la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poro.

Para calcular la superficie específica se ha empleado el método Brunauer, Emmett y Tellet (BET) ⁵³. Este queda descrito por la siguiente ecuación matemática:

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{\left[V \left(\frac{1-p}{p^0} \right) \right]} = \left(\frac{1}{v_{mc}} \right) + \left[\frac{c-1}{v_{mc}} \right] \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (6)$$

Donde V es la cantidad adsorbida de gas a una presión p , V_m es el volumen de la monocapa de adsorbato, p^0 es la presión de saturación y C es una constante empírica que depende de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato.

Para el cálculo del volumen de microporos se empleó el método *t.plot* desarrollado por Lippens y de Boer ⁵⁴. Este modelo indica que la cantidad de microporos se encuentra relacionada directamente con la capacidad de adsorción de los microporos. Este valor se obtiene mediante la representación de un gráfico de la cantidad de gas absorbida frente al espesor “*f*”. Con la extrapolación de la línea recta que se observa en la zona donde comienza la formación de la multicapa y el valor numérico del corte con el eje “*y*” es la capacidad de adsorción.

El equipo empleado en la obtención de los datos es ASAP 2020 Physisortion.

2.4.7. Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA- Aire)

Esta técnica consiste en el seguimiento de la evolución del peso de una muestra con la temperatura en presencia de oxígeno. Esto permite obtener información sobre la estabilidad térmica de los compuestos carbonosos y calcular la composición metálica de los catalizadores tras la etapa de síntesis. Para conocer el porcentaje atómico de los metales se sigue el siguiente proceso. Primero se prepara una muestra de carbón biomórfico sin metales, este se somete al análisis TGA-Aire obteniéndose cenizas. Se realiza el mismo análisis a los catalizadores con metales. De estos se obtienen residuos de cenizas y de las especies metálicas oxidadas. Calculando la diferencia entre el residuo del catalizador con metales y sin metales se obtiene el porcentaje de esta especie en el catalizador. Haciendo uso de estequiometría, se calcula también la cantidad de metal depositada sobre el soporte carbonoso.

Se empleó aire como agente oxidante, y el equipo TGA/SDTA 951^e, de Mettler Toledo ¹⁷

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este apartado se presentan los resultados experimentales obtenidos de la realización de la caracterización físico-química de los catalizadores y del estudio de la descomposición catalítica de una corriente rica en metano mediante el uso de 3 catalizadores distintos. El objetivo es determinar cómo afectan las diferentes variables del proceso, i.e. composición del catalizador, temperatura de reacción y composición de alimentación de reacción, en la actividad y selectividad hacia los materiales nanocarbonosos formados.

Los tres catalizadores estudiados, 1) CoMn/CB – N 3,5% Co 1/1, 2) CoMn/CB – 3.5% Co 1/1 y 3) CoMo/CB – 3.5% Co 1/1, se han caracterizado físico-químicamente con el objetivo de conocer sus propiedades. Para ello se han empleado las siguientes técnicas: espectroscopía Raman, estudio de las isothermas de adsorción de N₂ y área BET, análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA- Aire) y microscopía de transmisión de electrones (TEM). Posteriormente, se han realizado los ensayos cinéticos de descomposición de metano en el sistema termogravimétrico. En estos, se han efectuado variaciones de temperatura y de la composición de la corriente gaseosa introducida en la termobalanza (relación CH₄/H₂). Para todas las reacciones se ha empleado como gas inerte el N₂, el cual ha mantenido un flujo total de reacción constante de 700 mL/min. Por último, el carbón obtenido en reacción, así como el catalizador, se han caracterizado para conocer tanto el tipo de material nanocarbonoso formado, como los cambios sufridos en el catalizador.

3.1. ESTUDIO DEL CATALIZADOR CoMn/CB – N

3.1.1. Caracterización del catalizador

En este apartado se describirán las características físico-químicas del catalizador CoMn/Carbón Biomorfo con base de urea, previo a la realización de los ensayos. Las técnicas empleadas han sido espectroscopía Raman, Microscopía electrónica de transmisión (TEM), isothermas de adsorción de N₂ y área BET y análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA-Aire). Los resultados obtenidos de estas técnicas, que ofrecen información sobre la estructura y las características más relevantes del catalizador se recogen a continuación.

3.1.1.1. Isotermas de adsorción de N₂ y Área BET

La figura 11 muestra las isotermas de adsorción/desorción de N₂ obtenidas para el catalizador CoMn/CB-N.

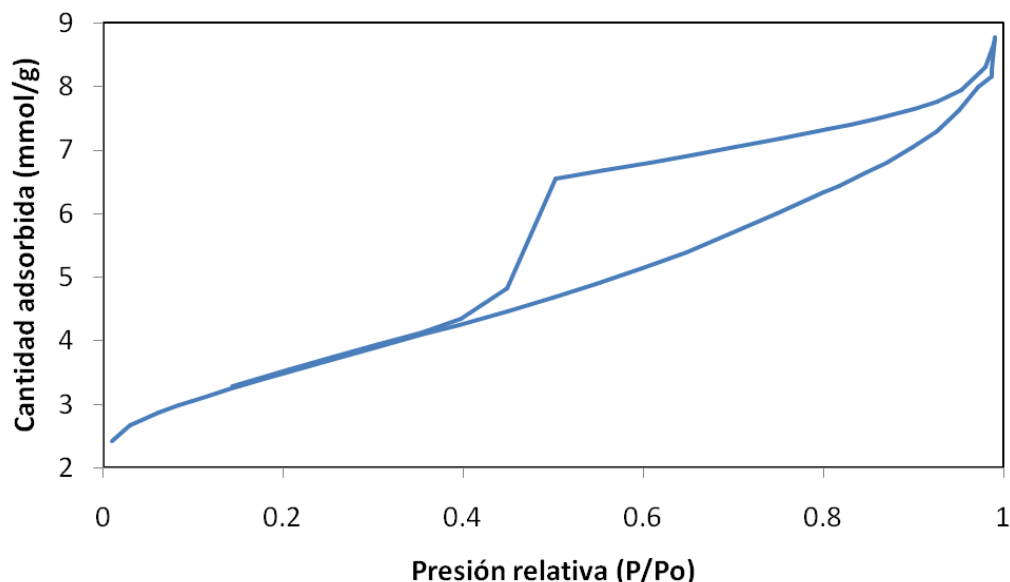


Figura 11: Isotermas de adsorción/desorción de N₂ obtenidas para el catalizador CoMn/CB-N.

Mediante este estudio, se pretende conocer las características texturales del catalizador. Antes de ser sometido a las condiciones de los ensayos de reacción, el catalizador fresco cuenta con un área BET de 275 m²/g, un volumen de poro de 0,304 cm³/g y de microporo de 0,138 cm³/g (45,4% de microporosidad). Comparando estos datos con el otro catalizador de este mismo estudio, CoMn/CB 3.5% Co 1/1, se aprecia que el área del catalizador con base de urea es mucho mayor que la del catalizador sin ella. Además, el catalizador con base de urea, cuenta con un volumen tanto de poro como de microporo más grande que el catalizador de misma composición pero sin urea.

3.1.1.2. Espectroscopía Raman

Mediante espectroscopía Raman, se ha estudiado la estructura y las características más relevantes del soporte carbonoso formado en el catalizador CoMn/CB-N 3,5% Co 1/1 (figura12).

El estudio cuenta con tres puntos, de los cuales se han obtenido los valores de las intensidades de los picos I_D , I_G e I_{2D} y la relación entre ellas (tabla 5).

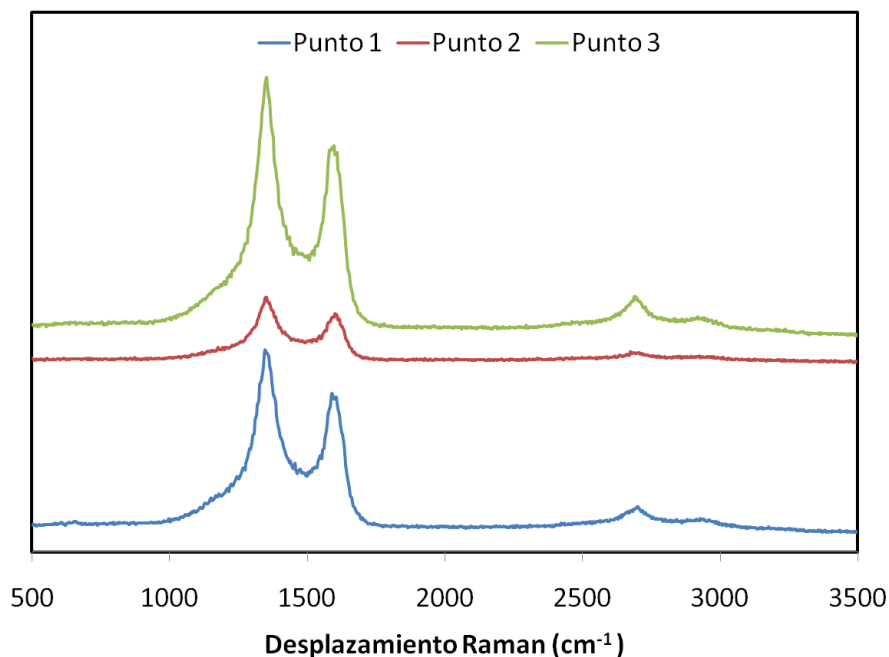


Figura 12: Espectro Raman del catalizador CoMn/CB-N

Los espectros obtenidos, muy similares entre sí, son característicos de este tipo de compuestos carbonosos ⁵⁵ y presentan tres picos. El primero, conocido como banda D, la cual se sitúa en torno a 1350 cm^{-1} , está relacionada con el número de defectos presentes en la estructura carbonosa; el segundo, denominado banda G, se encuentra a unos 1590 cm^{-1} , y aporta información sobre el grado de grafitación del material carbonoso. Un tercer pico, el 2D, situado en torno a los 2700 cm^{-1} , indica el número de capas de grafito que conforma el material nanocarbonoso formado. Cuanto más grande sea el pico, y mayor sea la relación I_{2D}/I_G , mayor será la grafitación del soporte.

Tabla 5: Resultados del estudio Raman del catalizador CoMn/CB-N.

	Punto 1	Punto 2	Punto 3
I_G/I_D	0,73	0,73	0,73
I_{2D}/I_G	0,12	0,16	0,17

El valor de I_G/I_D obtenido, confirma que el soporte de carbón biomórfico, muestra unas propiedades micro-estructurales adecuadas ¹⁷. Además, dado que la relación es igual en los tres puntos tomados, se puede deducir que se trata de una muestra homogénea, es decir, que las características del soporte carbonoso son muy similares en toda la muestra. En este caso, el valor de la relación I_{2D}/I_G , es el más pequeño de los tres

catalizadores, es decir, presenta un soporte menos grafitizado que el catalizador CoMn/CB y que el catalizador con Mo.

3.1.1.3. Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

Con el fin de determinar el contenido metálico presente en el catalizador tras la etapa de descomposición térmica, se realizó el ensayo termogravimétrico en atmósfera oxidante.

El perfil obtenido de TGA-Aire para el catalizador CoMn/CB-N, se encuentra recogido en la figura 13. De acuerdo con estudios realizados por Xie y cols.⁵⁶ la combustión de carbón biomórfico tiene lugar entre 470°C y 650°C. Para este catalizador se aprecia un descenso de la masa a aproximadamente 350°C y a partir de 500°C no sufre pérdidas de masa considerables. La combustión se produce en un rango de temperaturas menor debido a que la oxidación de compuestos orgánicos está favorecida por la presencia de los óxidos metálicos del catalizador.⁵⁷ Observando la derivada del TGA (DTG), se aprecia con claridad el descenso de masa.

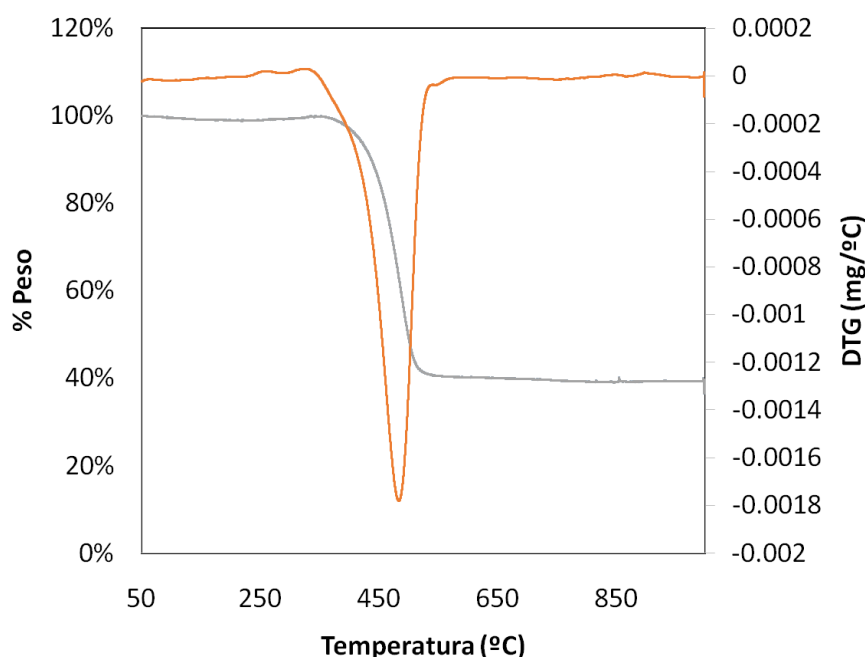


Figura 13: Perfil del TGA-Aire del catalizador CoMn/CB-N.

En cuanto al porcentaje de los distintos elementos del catalizador, encontramos 15,3% Co, 14,3% Mn y 70,5% CB. Estos porcentajes corresponden con la cantidad de metales y carbón biomórfico que se encuentran en el catalizador antes de ser sometido a las condiciones de los ensayos.

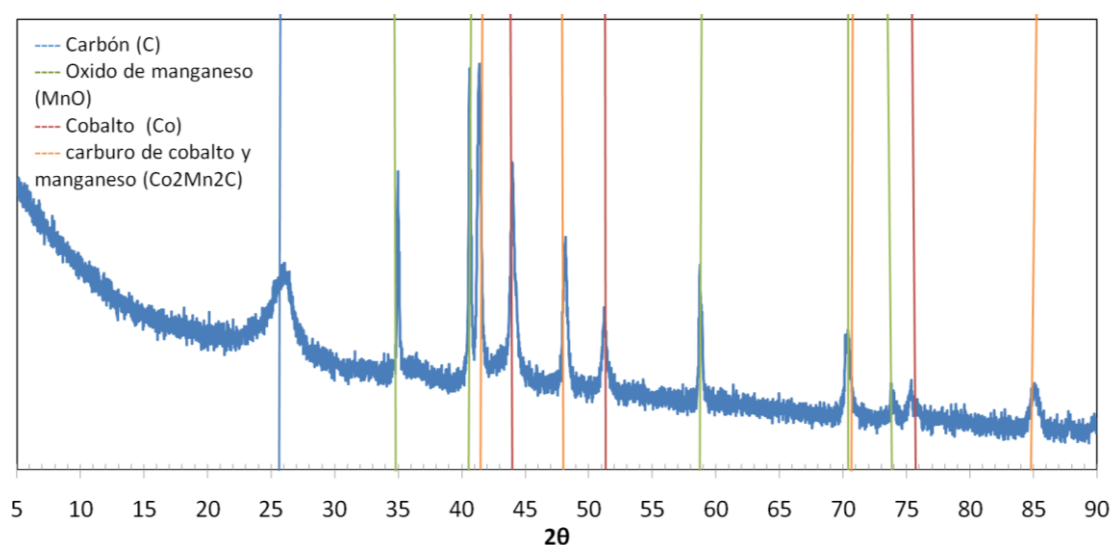
Tabla 6: Porcentaje atómico del Co y del Mn presente en el catalizador preparado.

Catalizador	% peso sobre carbón biomórfico	
	Co	Mn
CoMn/CB-N	15,3%	14,3%

La proporción final de Co y Mn es menor que la del catalizador CoMn/CB. Como consecuencia del método de síntesis utilizado, se ha eliminado parte de la masa de la celulosa en forma de vapores y líquidos orgánicos producidos durante la descomposición térmica (Tabla 6). En este catalizador, como ya se ha indicado, este efecto no ha sido tan marcado como para el de igual composición pero sin urea.

3.1.1.4. Difracción de rayos X (XRD)

En la figura 14 se recogen los resultados de difracción de rayos X para el catalizador CoMn/CB-N fresco. La representación de los puntos obtenidos tras el análisis XRD se realiza en una gráfica en la que se presentan una serie de picos. Cada uno de ellos, corresponde a cada uno de los elementos que forman parte del catalizador. En esta gráfica se han representado también con líneas verticales los patrones de difracción utilizados para identificar estos compuestos. Para este catalizador se encuentran carbono (C), óxido de manganeso (MnO), cobalto (Co) y carburos de cobalto y manganeso ($\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{C}$). De los componentes presentes, se puede determinar el tamaño que presentan las partículas en el catalizador.

**Figura 14:** Espectro de difracción de rayos X del catalizador CoMn/CB- N.

Antes de que el catalizador se someta a ningún ensayo, cuenta con carbono procedente del soporte carbonoso, MnO y Co metálico, no observándose en este caso ningún pico asociado a su estado oxidado. Además, se puede observar la presencia de la especie $\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{C}$.

Cabe destacar que no se ha encontrado ninguna especie correspondiente con el N aportado por la urea, o bien porque la cantidad de urea final en el catalizador ha sido baja o bien su tamaño de partícula es muy pequeño y no se puede identificar por XRD.

Otro aspecto a tener en cuenta, es el tamaño de partícula de las especies que contiene el catalizador. Para calcularlo se hace uso de la ecuación de Scherrer (Ecuación 4 del capítulo de material y métodos). Los tamaños de partícula de las especies presentes son: 78 nm para el MnO, 36 nm para $\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{C}$, 33,4 nm Co.

3.1.2. Síntesis de materiales nanocarbonosos mediante descomposición catalítica de metano sobre catalizadores CoMn/CB-N

Tras conocer las características del catalizador CoMn/CB-N, se exponen los resultados obtenidos del estudio cinético de la descomposición catalítica de metano haciendo uso del catalizador para la obtención de materiales nanocarbonosos (MNCs).

Los resultados se dividen en dos apartados. El primero, en el que se establecen las condiciones óptimas de operación, con las que se obtienen la mayor cantidad de material nanocarbonoso y el segundo apartado, en el que se estudia la morfología del carbón obtenido en reacción así como las características de los catalizadores tras los ensayos. Esto permite comprobar qué compuestos se han obtenido, y la situación posterior del catalizador. De esta manera se pretende, no solo conocer los materiales obtenidos, sino también determinar la estabilidad del catalizador. Para ello se hace uso de las siguientes técnicas de caracterización: espectroscopía Raman, difracción de rayos X (XRD), isoterma de adsorción de N_2 y área BET y microscopía de transmisión de electrones (TEM), ya explicados anteriormente.

3.1.2.1. Estudio cinético de formación de materiales nanocarbonosos por descomposición catalítica de metano.

3.1.2.1.1. Estudio de temperaturas

La influencia de la temperatura de reacción sobre la concentración de material nanocarbonoso obtenido en función del tiempo de reacción se muestra en la figura 15. Las corrientes de entrada durante la reacción fueron CH_4 : 100 mL/min, H_2 : 100 mL/min y N_2 : 500 mL/min.

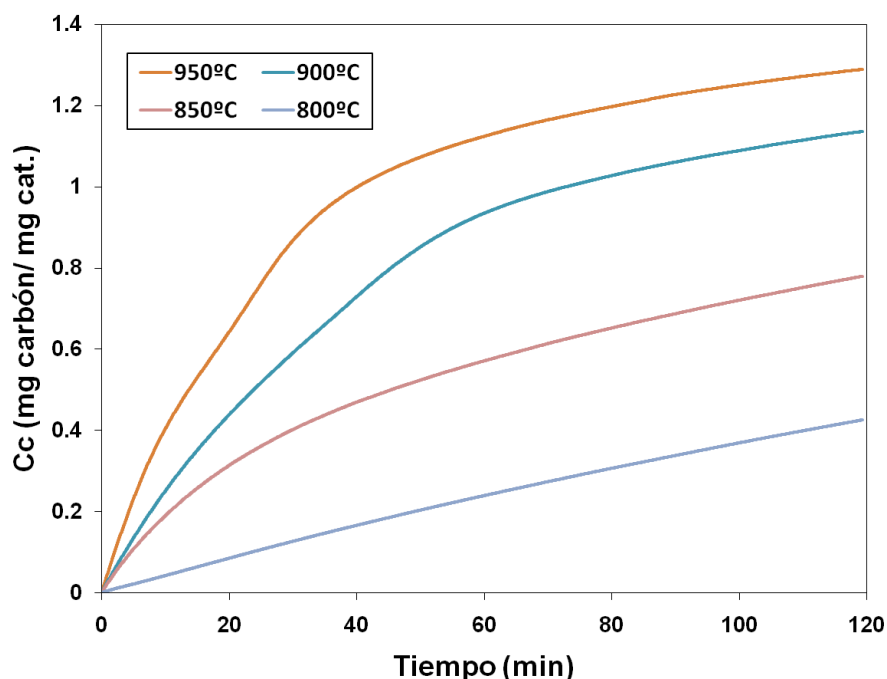


Figura 15: Evolución de la concentración de carbono (Cc) respecto al tiempo (min) para el catalizador CoMn/CB -N. Influencia de la temperatura. Condiciones de ensayo CH₄: 100 mL/min, H₂: 100 mL/min, N₂: 500 mL/min.

Se aprecia una relación directa entre la temperatura de reacción y la cantidad de material nanocarbonoso formado. Un aumento de la temperatura de reacción aumenta la pendiente inicial de las curvas de concentración de carbono con respecto al tiempo, i.e. la velocidad inicial de reacción. Sin embargo, conforme aumenta el tiempo, las curvas sufren un cambio en la pendiente provocado por el efecto de la desactivación, siendo esta mayor cuanto mayor es la temperatura de reacción. A temperaturas bajas, la variación de la pendiente es menor, siendo a 800°C un aumento de la concentración casi lineal. Estos dos hechos se deben a que, con el incremento de la temperatura, se aumenta la velocidad de descomposición de metano al igual que lo hace la velocidad de desactivación del catalizador ⁵⁸. La cantidad de carbono obtenida es máxima a 950°C decreciendo conforme lo hace la temperatura de reacción.

En función de estos resultados, el resto de ensayos para este catalizador se llevarán a cabo a 950°C, temperatura en la que la cantidad de carbón obtenido es máxima.

3.1.2.1.2. Influencia de la concentración de hidrogeno en la alimentación.

De la misma manera que con la temperatura, se ha estudiado la influencia de la variación en la corriente de hidrógeno de alimentación sobre la concentración de carbón

obtenida en reacción. Los resultados se encuentran representados de forma gráfica en la figura 16. En este ensayo la temperatura de reacción fue 950°C y la composición de la corriente de entrada CH₄: 100 mL/min, H₂: 100-75-50 - 25 mL/min, N₂: 500-525-550-575 mL/min.

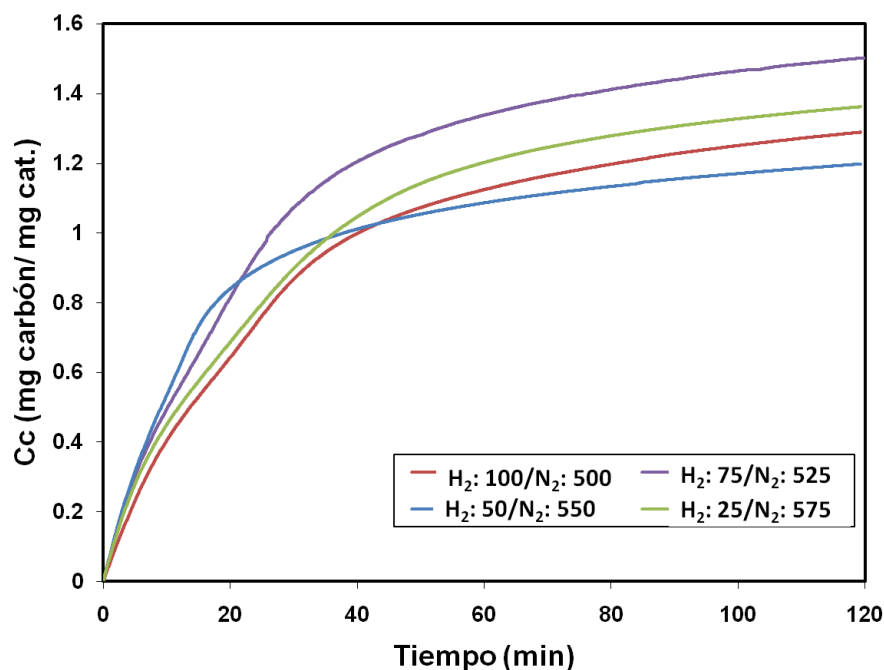


Figura 16: Evolución de la concentración de carbón (Cc) respecto al tiempo (min) para el catalizador CoMn/CB-N. Influencia de la concentración de H₂. Condiciones de ensayo: CH₄: 100 mL/min. Temperatura de reacción: 950°C.

Bajo estas condiciones, a 75 mL/min, es decir, un 10,7% de hidrógeno en la alimentación, se obtiene la mayor cantidad de carbón. Aumentando la concentración de hidrógeno por encima de esta cifra, disminuye la cantidad acumulada de materiales nanocarbonosos. Este hecho se debe a dos efectos opuestos: por un lado, el hidrógeno produce una adsorción competitiva con el CH₄ sobre los centros activos del catalizador, lo que causa una disminución de la velocidad de reacción⁵⁹. Por otra parte, el hidrógeno produce un efecto regenerador, que previene la formación de carbono amorfo, evitando la desactivación del catalizador por encapsulamiento⁶⁰. Esto explicaría porqué con 75 mL/min de hidrógeno se obtienen mejores resultados que a porcentajes de entrada mayores. La presencia de hidrógeno compensa parcialmente la desactivación de los catalizadores por motivo del encapsulamiento, situación que sería visible cuando se introduce una corriente de 50 mL/min. Por el contrario, altas concentraciones de hidrógeno en la alimentación generan una competencia demasiado elevada con el metano por los centros sitios activos del catalizador, como ocurre al introducir 100 mL/min.

3.1.2.1.3. Influencia de la concentración de metano en la alimentación.

Finalmente se estudia la influencia de la variación de la concentración de metano en la alimentación sobre el contenido de carbón formado, de la misma manera que se ha hecho con la temperatura y el hidrógeno. Los resultados se muestran en la figura 17. En este ensayo la temperatura de reacción fue 950°C y la corriente de entrada durante la reacción fue: CH₄: 100-50-25 mL/min, H₂: 100 mL/min y N₂: 500-550-575 mL/min.

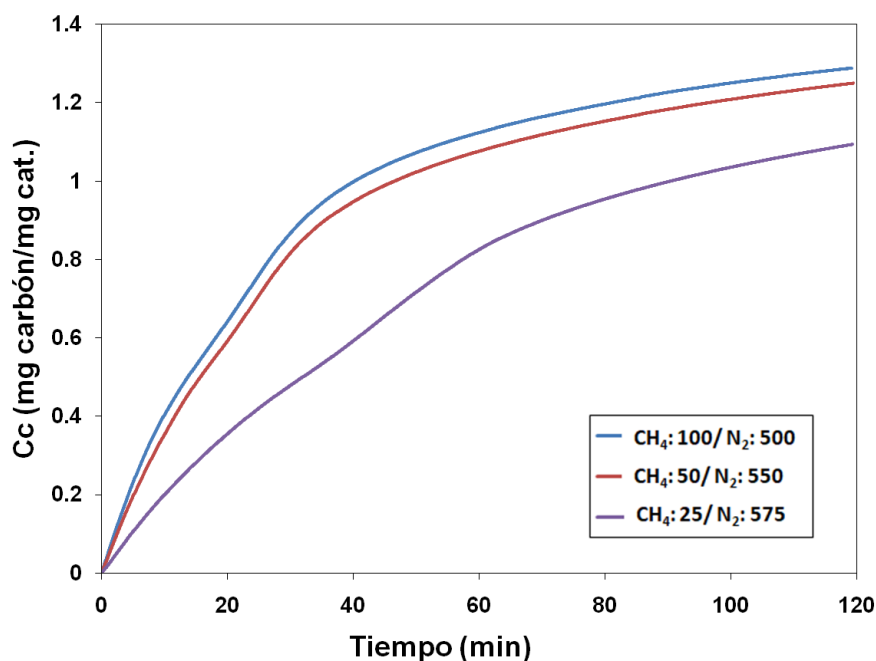


Figura 17: Evolución de la concentración de carbón (Cc) respecto al tiempo (min) para el catalizador CoMn/CB-N. Influencia de la concentración de CH₄. Condiciones de ensayo: H₂: 100 mL/min. 950°C.

Con estos resultados se aprecia que, con una concentración de 14,29% de CH₄ en la alimentación, 100 mL/min, se obtienen los mejores resultados, muy similares a los de 50 mL/min (7,14% de CH₄). Esto se debe a que al aumentar la cantidad de CH₄ se favorece el proceso de carburización, lo que resulta en una mayor cantidad de átomos de carbono disueltos en las partículas metálicas. A su vez, se puede observar como la desactivación es mayor cuanto mayor es la concentración de metano en la alimentación. Esto es debido a que a altas concentraciones de metano se provoca la desactivación de catalizador por la formación de carbón encapsulante ¹⁷.

3.1.2.2. Caracterización tras la reacción

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización del material nanocarbonoso obtenido tras la descomposición catalítica de metano en función de las

variables de operación empleadas. Se recogen los datos de las condiciones que han presentado mejores resultados en cuanto a la cantidad de MNCs obtenidos.

3.1.2.2.1. Influencia de la temperatura

Para los resultados de este apartado, se han empleado las muestras de las temperaturas 900 y 950 °C. A estas se les realizó espectroscopía Raman. Con esta técnica podemos conocer el tipo de material nanocarbonoso que se ha obtenido en reacción. Además, aporta información de cómo las condiciones de operación afectan al grado de grafitización y a la cantidad de defectos en el material formado.

En todos los espectros obtenidos aparecen tres bandas fundamentales que son: banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), relacionada con el número de defectos de la estructura carbonosa, G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), que informa sobre el grado de grafitización del material carbonoso¹⁷ y 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$), que indica el número de capas de grafito que conforma el material nanocarbonoso formado. Las relaciones existentes entre estas bandas ofrecen información sobre el material obtenido. La relación I_G/I_D informa sobre la cantidad de defectos presentes en el carbón formado, y la relación I_{2D}/I_G indica el número de láminas de material formado⁶¹. La relación entre el número de capas de las láminas de grafito y el valor de la relación I_{2D}/I_G , se encuentra en la figura 18.

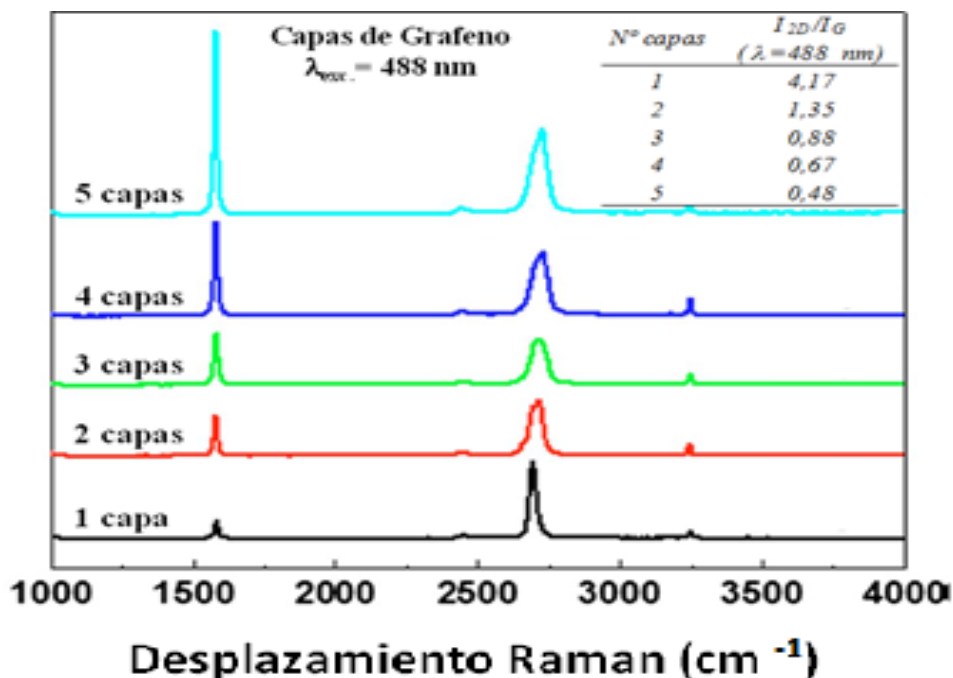


Figura 18: Influencia del número de capas de grafito en los espectros Raman, con evolución de la relación I_{2D}/I_G . Adaptación de Fernando Cazaña de Calizo y cols^{17,61}

Si el material nanocarbonoso está formado por grafito de elevada pureza, la relación I_{2D}/I_G alcanzará valores cercanos a cuatro. Esta relación va disminuyendo

conforme aumentan las láminas de grafeno. Si el número de capas es mayor de 1, el valor alcanzado se encuentra en torno a uno o dos. Se consideran en este caso materiales tipo *FLG* ("few layer graphene"). Cuando el número de capas es igual o superior a cinco, el valor obtenido es en entorno a 0,5, valor muy similar al que se obtiene con el grafito puro ¹⁷. Esta relación será la empleada a lo largo del trabajo para determinar el tipo de MNC obtenido.

Temperatura de reacción 900°C

Para esta muestra, se han realizado 5 muestreos, representados en 5 puntos, en una sola gráfica (figura 19). De cada uno de ellos se han extraído los datos presentados en la tabla que lo acompaña (tabla 7).

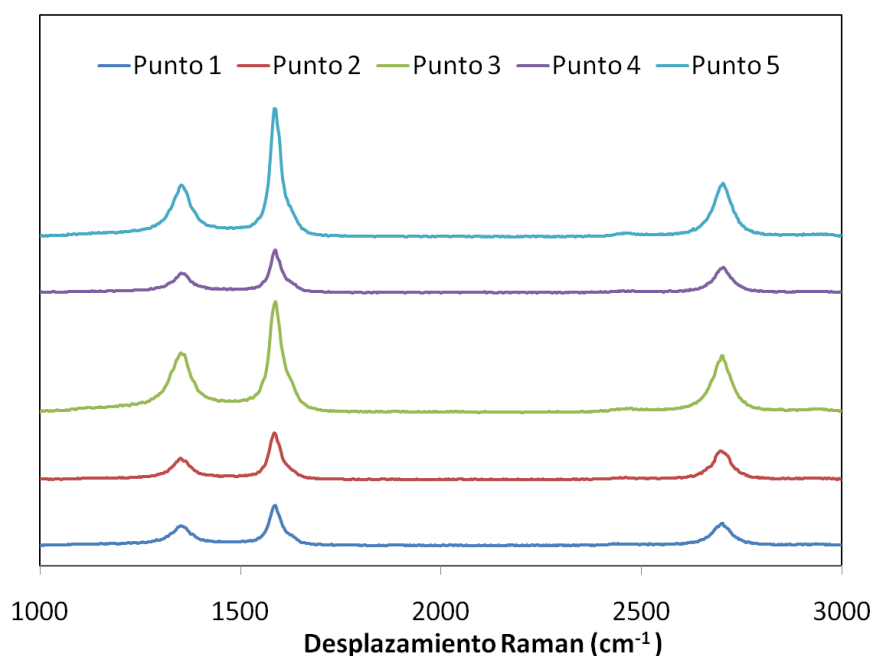


Figura 19: Espectros Raman del catalizador CoMn/CB-N tras reacción a 900°C

Tabla 7: Relaciones I_G/I_D e I_{2D}/I_G del material nanocarbonoso obtenido con el catalizador CoMn/CB-N 3,5% Co 1/1 tras reacción a 900°C

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
I_G/I_D	2,04	2,13	1,84	2,16	2,48
I_{2D}/I_G	0,53	0,57	0,50	0,59	0,41

Observando estos resultados, se aprecia que la muestra es bastante homogénea. Las relaciones I_{2D}/I_G muestran resultados en torno a 0,5. Esto indica que los materiales

nanocarbonosos obtenidos son grafito de 5 o más capas de grafeno tal y como se aprecia en la figura 18.

Temperatura de reacción 950°C

Igual que con la muestra a 900°C, se han extraído los datos de 5 puntos para la muestra tras la reacción a 950°C. Los resultados de los espectros Raman se recogen en el gráfico de la figura 20 y en la tabla 8.

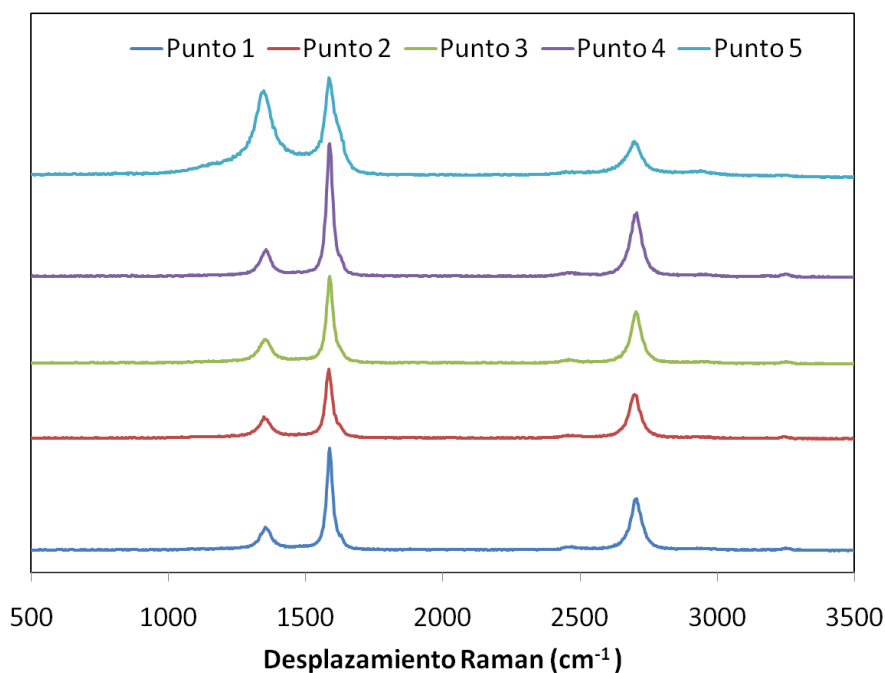


Figura 20: Espectros Raman del catalizador CoMn/CB-N tras reacción a 950°

Tabla 8: Relaciones I_G/I_D e I_{2D}/I_G del material nanocarbonoso obtenido con el catalizador CoMn/CB-N 3,5% Co 1/1 tras reacción a 950°C

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
I_G/I_D	5,65	3,81	5,32	6,14	1,04
I_{2D}/I_G	0,46	0,57	0,55	0,49	0,35

De nuevo, comprobando la relación de intensidades I_{2D}/I_G (tabla 8), los valores son cercanos a 0,5, por lo que se trata de, de nuevo, de materiales tipo gráfenico de 5 o más capas, o grafito (figura 18). Por otra parte, se puede observar que la relación de intensidades I_G/I_D , es, en general, mayor que la que se observaba para la muestra tras reacción a 900°C (tabla 7), lo que nos indica una menor cantidad de defectos estructurales del carbón formado a esta temperatura.

Con estos resultados también se puede determinar la homogeneidad del carbón formado en el ensayo. Los valores obtenidos en los puntos son similares entre ellos, en el caso de la muestra a 900°C y 950°C. En esta última, uno de los resultados es bastante menor, su relación I_{2D}/I_G es 0,35. El perfil y anchura de las bandas D y G de este espectro (figura 20, punto 5) indica que el recubrimiento de la superficie del carbón biomórfico por el material carbonoso formado en reacción es incompleto, dado que este espectro es más cercano al correspondiente al carbón biomórfico que forma el soporte.

3.1.2.2.2. Influencia de la concentración de hidrógeno en la alimentación.

Se ha realizado espectroscopía Raman de la muestra tras la reacción utilizando una alimentación de 75 mL/min de H_2 (i.e. 10,7% de H_2) por ser el óptimo de producción con este catalizador (figura 16). Los resultados se exponen en la figura 21.

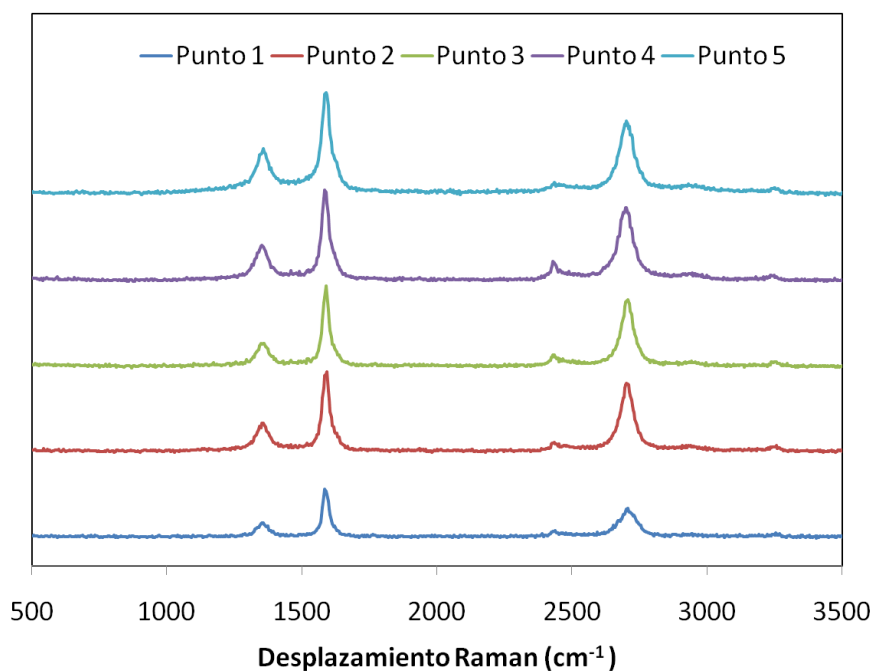


Figura 21: Espectros Raman del catalizador CoMn/CB-N tras reacción a 950°C y H_2 : 75 mL/min.

De igual modo que en los otros estudios Raman, se han representado los valores numéricos de las relaciones de intensidad de los picos del espectro I_G/I_D e I_{2D}/I_G en la tabla 9.

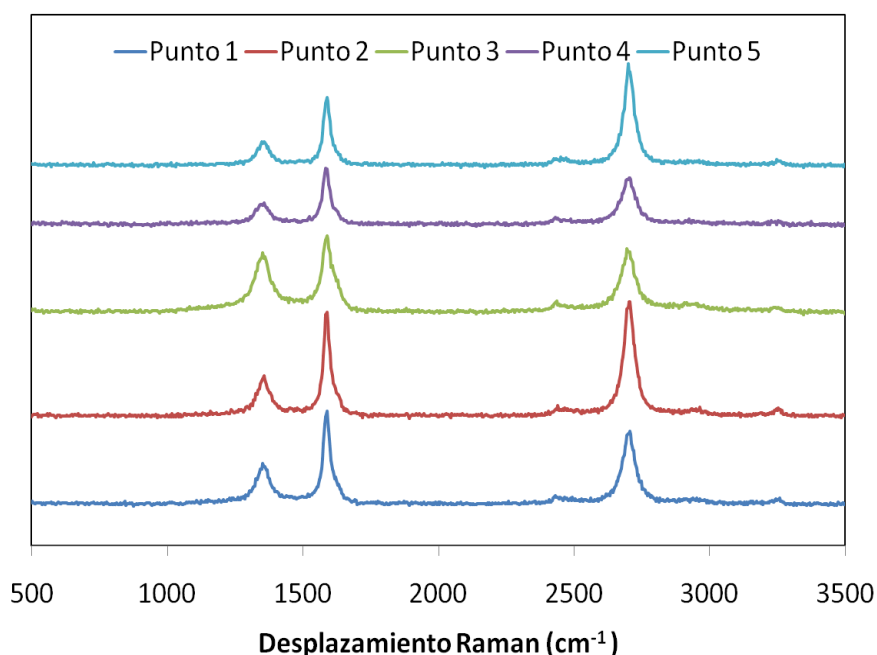
Tabla 9 : Relaciones I_G/I_D e I_{2D}/I_G del material nanocarbonoso obtenido con el catalizador CoMn/CB-N 3,5% Co 1/1 tras reacción a 950°C y H₂: 75 mL/min

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
I_G/I_D	3,55	3,00	3,74	2,63	2,24
I_{2D}/I_G	0,58	0,85	0,82	0,80	0,71

Los resultados de la relación I_{2D}/I_G en este caso, indican que la calidad de material nanocarbonoso obtenido en reacción ha aumentado en comparación con los resultados a 950°C del mismo catalizador, observándose la formación de grafeno de entre 3 y 4 capas o FLG. Cuatro de los cinco puntos estudiados presentan valores mayores a 0,7. El punto 1 (figura 21), cuya relación I_{2D}/I_G es 0,58, se acerca más al espectro del grafito, o materiales de 5 o más capas. En cuanto a la homogeneidad de la muestra, se puede apreciar, que excepción del valor de 0,58, se puede considerar una muestra homogénea.

3.1.2.2.3. Influencia de la concentración de metano en la alimentación.

En el estudio de la influencia de la cantidad de metano presente en la alimentación a reacción, un flujo de 50 mL/min (7,14% de CH₄) obtuvo una producción de MNCs casi igual que con una concentración de 14,28% (100 mL/min) (figura 17). Por ello, se han estudiado los resultados bajo ambas condiciones (figura 22).

**Figura 22:** Espectro Raman del catalizador CoMn/CB-N tras reacción a 950°C y CH₄: 50 mL/min.

De la misma manera que en los otros Raman, los resultados numéricos de las relaciones I_G/I_D e I_{2D}/I_G , se recogen en la tabla 10. Para la concentración de 14,25%, los resultados, se corresponden con los del estudio de temperaturas a 950°C.

Tabla 10: Relaciones I_G/I_D e I_{2D}/I_G del material nanocarbonoso obtenido con el catalizador CoMn/CB-N 3,5% Co 1/1 tras reacción a 950°C y CH₄: 50 mL/min.

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
I_G/I_D	2,60	2,49	1,30	3,24	2,68
I_{2D}/I_G	0,79	1,10	0,78	0,82	1,59

El valor de la relación de intensidades de los picos I_{2D} e I_G para los 5 puntos estudiados, se encuentran entre 0,78 y 1,59. Estos valores indican la formación de grafeno de pocas capas o *FLG* ("Few Layers Graphene") (gráfica 8).

Teniendo en cuenta estos resultados, que indican que el material obtenido es *FLG*, se ha realizado un análisis TEM para obtener imágenes con mayor nivel de detalle, con las que poder observar que tipo de estructuras se han obtenido (figura 23).

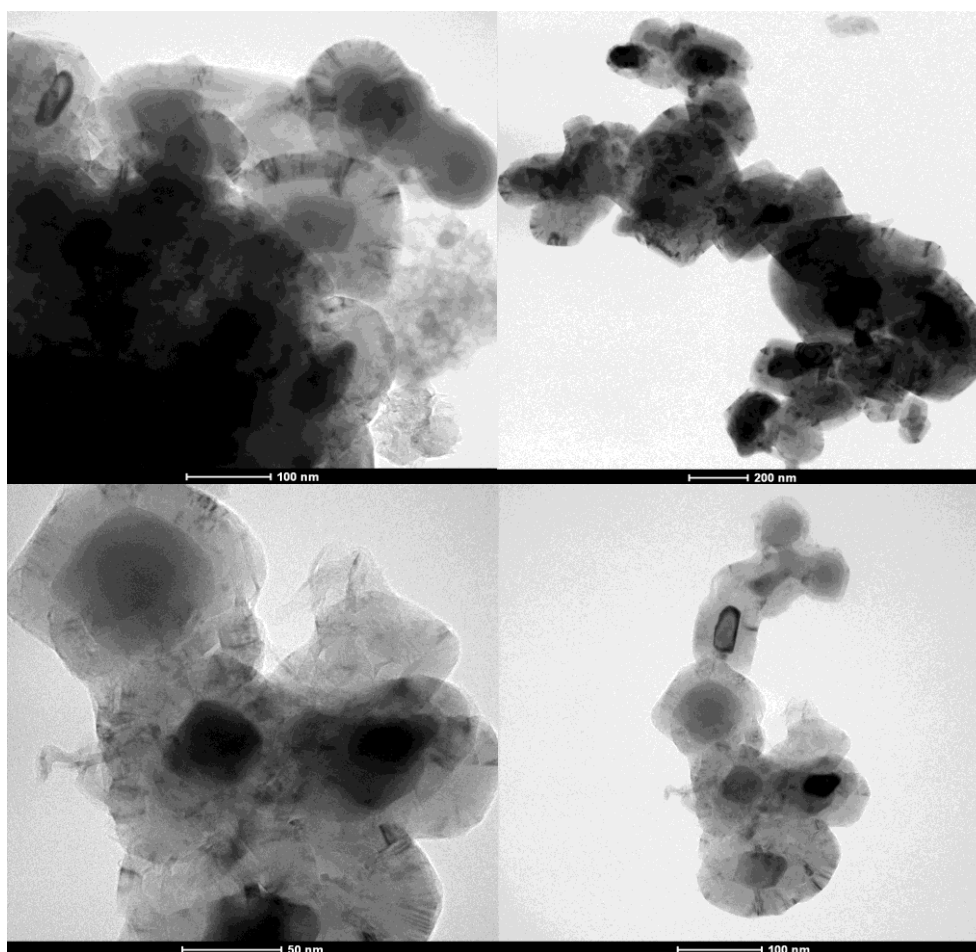


Figura 23: Imágenes TEM del catalizador CoMn/CB-N tras reacción a 950°C y CH₄: 50 mL/min.

En las microscopías (figura 23) se observa que la muestra está formada principalmente por grafito, que se encuentra recubriendo las nanopartículas metálicas. Además, en algunos casos, se puede apreciar como las láminas de grafito más externas que forman esta estructura gráfica comienzan a exfoliarse. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los espectros Raman. Quizás, para esta composición, si se utilizaran tiempos mayores de reacción, estas láminas podrían exfoliarse por completo, obteniendo unos resultados de calidad del carbón todavía mejores.

Estos resultados, corroboran el propuesto mecanismo de formación de grafito y *FLG* mediante la descomposición catalítica de CH_4 ⁶², el cual involucra las siguientes etapas: i) Tras la adsorción y descomposición del metano sobre la superficie del catalizador, se forma un carburo metálico superficial que es metaestable en las condiciones de operación; ii) la descomposición de este carburo superficial permite introducir átomos de carbono en el interior de las nanopartículas metálicas del catalizador, generando un gradiente de concentración y consecuentemente la difusión de los átomos de carbono; iii) tras la difusión, los átomos precipitan en la superficie de las nanopartículas generando, en estas condiciones particulares de reacción, la capa de grafito, observada en la figura 23; iv) Esta capa de grafito, a medida que se va formando se va separando de la partícula sobre la que ha crecido y se va exfoliando por efecto de la atmósfera de reacción. Finalmente, este proceso de exfoliación logra formar láminas de grafito, o de *FLG*, de área y tamaño apreciable.

1.1.1.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

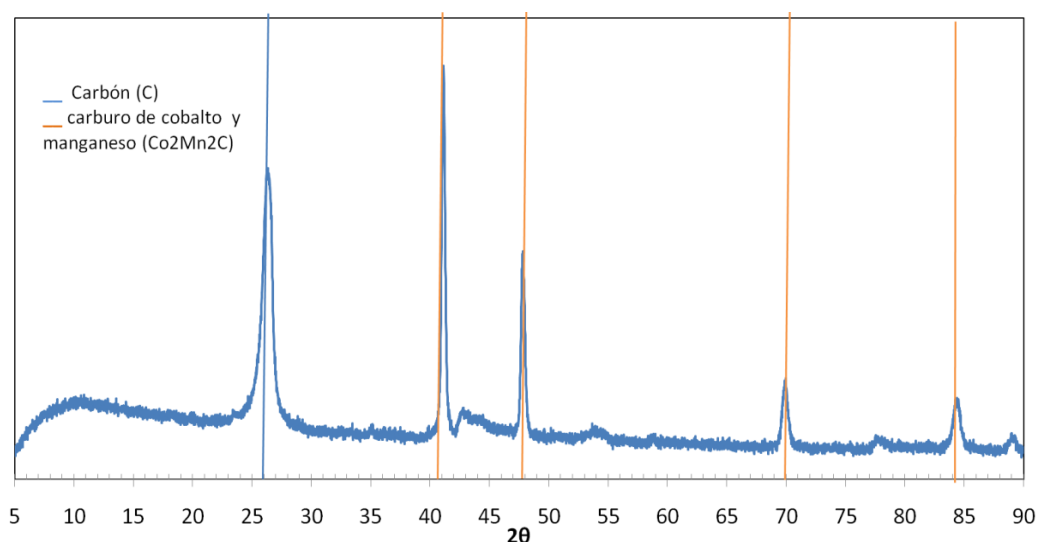


Figura 24: Espectro de difracción de rayos X del catalizador CoMn/CB-N después de reacción. Condiciones de operación: 950°C, CH_4 : 100 mL/min, H_2 : 100 mL/min, N_2 : 500 mL/min.

Tras el ensayo se aprecia (figura 24) que el pico correspondiente al carbono ha aumentado notablemente de tamaño, lo cual es de esperar dado que en la reacción se ha formado material nanocarbonoso. Además, tras reacción, las especies activas del catalizador que se observan en el XRD antes de reacción (Co y MnO) ahora aparecen completamente convertidas en $\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{C}$. Este resultado corrobora el mecanismo de formación explicado anteriormente. En el que, como ya se ha comentado, tras la descomposición de metano, los átomos de carbono reaccionan con las partículas metálicas de Co-Mn dando lugar a un carburo metaestable superficial que, en las condiciones de reacción, se descompone liberando los átomos de carbón dentro de la partícula metálica y formando MNCs ¹⁷. El tamaño de partícula de esta especie, calculado según la ecuación de Scherrer (Ecuación 4 del capítulo de material y métodos), tras el proceso de reacción, ha disminuido levemente, siendo de 34,5 nm, lo que corrobora la estabilidad respecto a la sinterización del catalizador en reacción.

3.2. ESTUDIO DEL CATALIZADOR CoMn/CB 3,5% Co 1/1

Para el resto de catalizadores que conforman el estudio se ha seguido el mismo procedimiento que para el catalizador con base de urea. Primero se ha llevado a cabo la caracterización físico-química del catalizador con la que se han obtenido sus características básicas antes de los ensayos. Posteriormente se ha analizado la influencia de la temperatura, y de la concentración de metano e hidrógeno de entrada para establecer los óptimos de reacción. Tras esto, se ha realizado la caracterización de las muestras obtenidas en reacción, con el objetivo de determinar la calidad de los materiales nanocarbonosos obtenidos.

3.2.1. Caracterización del catalizador

En este apartado se describen brevemente las características físico-químicas del catalizador CoMn/Carbón Biomórfico 3,5% Co 1/1 que se han obtenido mediante espectroscopía Raman, Microscopía electrónica de transmisión (TEM), isothermas de adsorción de N_2 y área BET y análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA-Aire).

3.2.1.1. Isotermas de adsorción de N₂ y Área BET

La figura 25 muestra las isotermas de adsorción/desorción de N₂ medidas para el catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1.

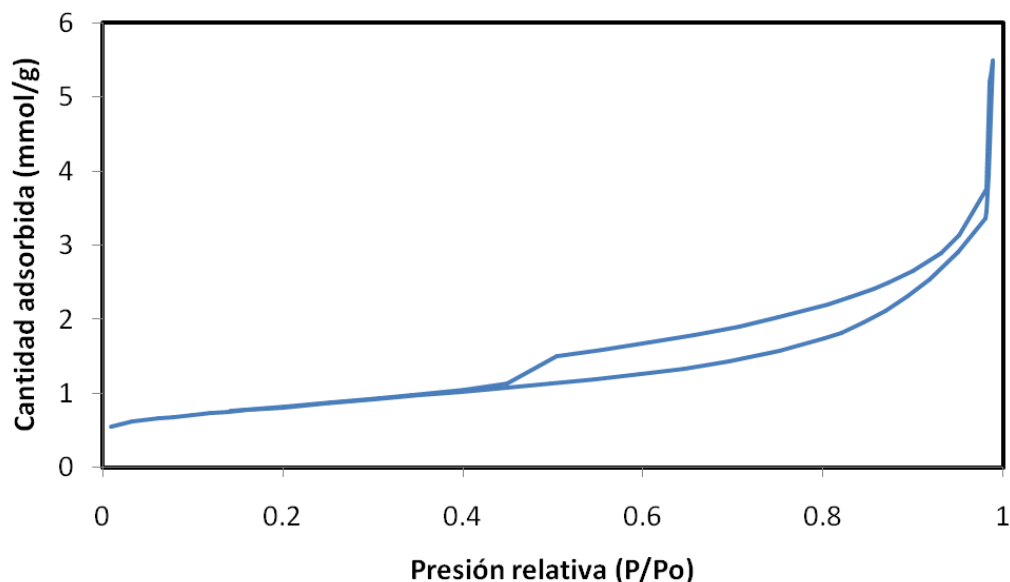


Figura 25: Isotermas de adsorción/desorción N₂ obtenidas para el catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1.

A partir de los resultados de este ensayo, se ha obtenido un área BET para este catalizador fresco de 64 m²/g, la cual no es muy elevada en comparación con el catalizado en base de urea. En cuanto al volumen de poros es de 0,12 cm³/g y el de microporos es de 0,031 cm³/g (25,8 % de microporosidad). Por tanto, el cambio en el tipo de soporte formado, debido a la no adición de urea, ha variado las características texturales del catalizador, disminuyendo su área específica pero también el porcentaje de microporos formados.

3.2.1.2. Espectroscopía Raman

De la misma manera que para el catalizador CoMn/CB-N, se han realizado espectroscopía Raman del catalizador fresco, con el objetivo de conocer las características y estructura del soporte carbonoso del catalizador CoMn/CB 3,5% Co (figura 26).

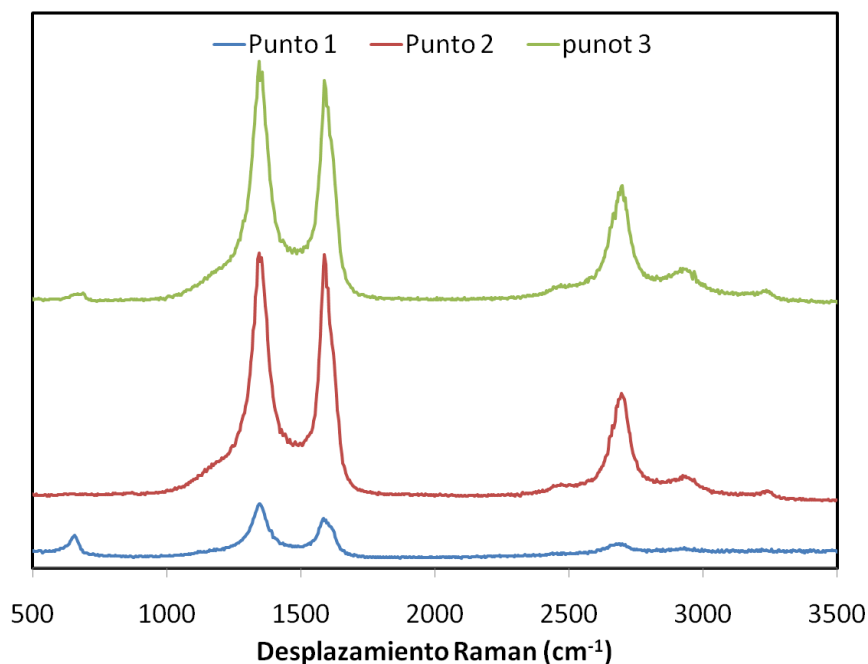


Figura 26: Espectros Raman del catalizador CoMn/CB 3,5% Co

Los espectros obtenidos, como ocurría para el catalizador CoMn/CB-N, presentan tres picos característicos de este tipo de compuestos carbonosos ⁶³. La relación de las intensidades de estos picos, I_G , I_D , e I_{2D} puede observarse en la tabla 11.

Tabla 11: Resultados del estudio Raman del catalizador CoMn/CB 3.5% Co 1/1.

	Punto 1	Punto 2	Punto 3
I_G / I_D	0,72	0,98	0,96
I_{2D}/I_G	0,36	0,38	0,52

El valor de la relación I_G/I_D , confirma que el soporte de carbón biomórfico obtenido, muestra unas propiedades micro-estructurales adecuadas ¹⁷. Además, este valor es mayor al obtenido para el catalizador CoMn/CB-N, lo que indica una menor cantidad de defectos en el soporte en ausencia de urea. Atendiendo a la relación I_{2D}/I_G , que indica el grado de grafitización del catalizador, los valores obtenidos son mayores de lo que lo son para el catalizador con base de urea, y similares al catalizador con Mo.

En relación a la homogeneidad de este catalizador, se puede observar que no es completamente heterogéneo, pero no presenta una homogeneidad igual al catalizador en base de urea, es decir, que las características del soporte carbonoso, relacionadas con su mayor o menor grafitización y número de defectos, varían en diferentes puntos de la muestra.

3.2.1.3. Microscopía de transmisión de electrones (TEM)

Mediante microscopía de transmisión de electrones se estudia la estructura de los catalizadores, y la distribución de tamaños de las partículas metálicas depositadas sobre el soporte carbonoso.

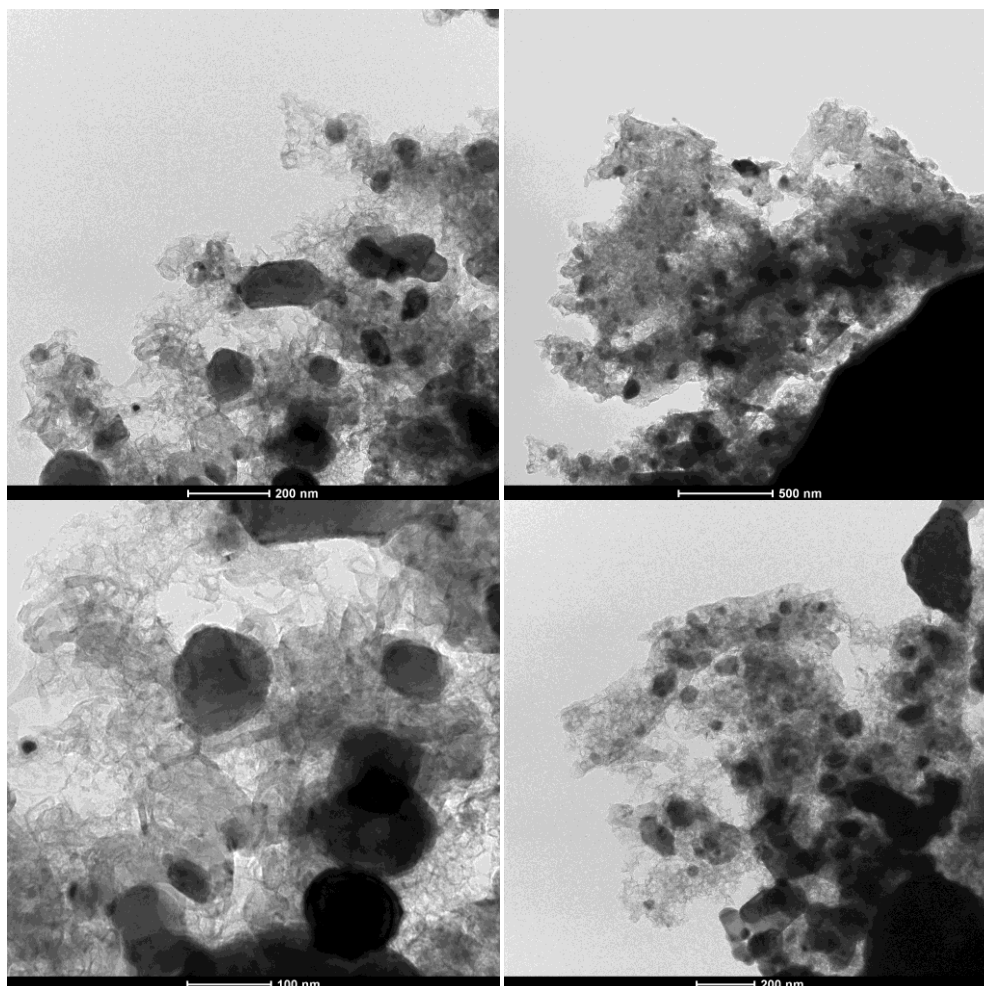


Figura 27: Imágenes TEM del catalizador CoMn/CB 3.5% Co 1/1

Las figuras 27 y 28 muestran cómo en el catalizador se encuentran partículas distintas con una clara heterogeneidad en cuanto al tamaño, el cual se encuentra desde aproximadamente 5 nm hasta casi 200 nm, presentando un tamaño medio de partícula de 82,3 nm. Esta situación se encuentra claramente representada en el histograma (figura 28).

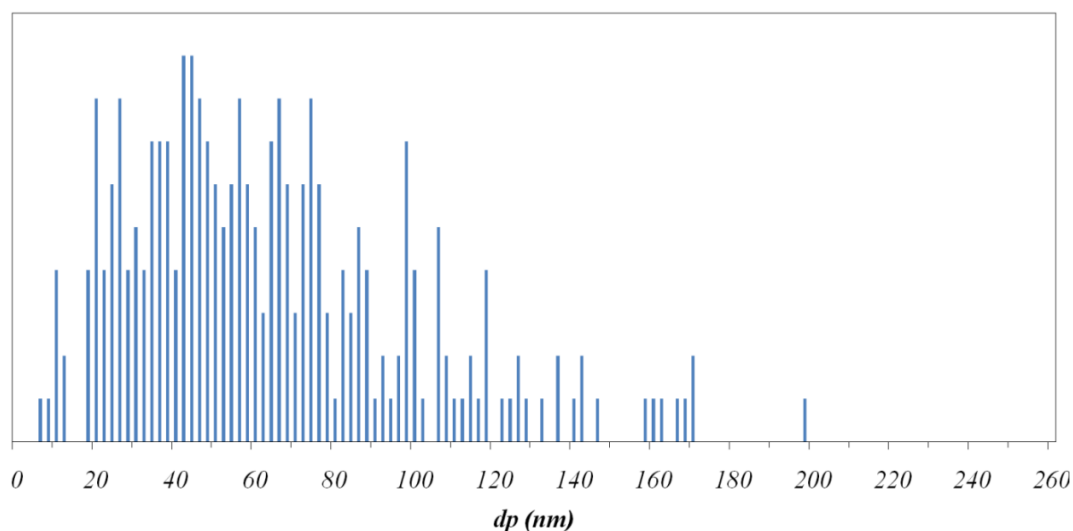


Figura 28: Histograma de los tamaños de partícula presentes en el catalizador CoMn/CB 3.5% Co 1/1.

3.2.1.4. Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

En la figura 29 se encuentra el perfil del análisis termogravimétrico en aire realizado a este catalizador con el objetivo de determinar su contenido metálico. La combustión tiene lugar entre 440°C y 540°C, temperatura a partir de la cual no se producen pérdidas de masa, si no un ligero aumento. Este rango de temperaturas se encuentra dentro de los márgenes establecidos por Xie y cols ⁵⁶. Este aumento de masa a partir de unos 600°C es debido a la oxidación del Co metálico a Co_3O_4 , la cual se produce en varias etapas, lo que en consecuencia produce varios picos de aumento en el termograma.

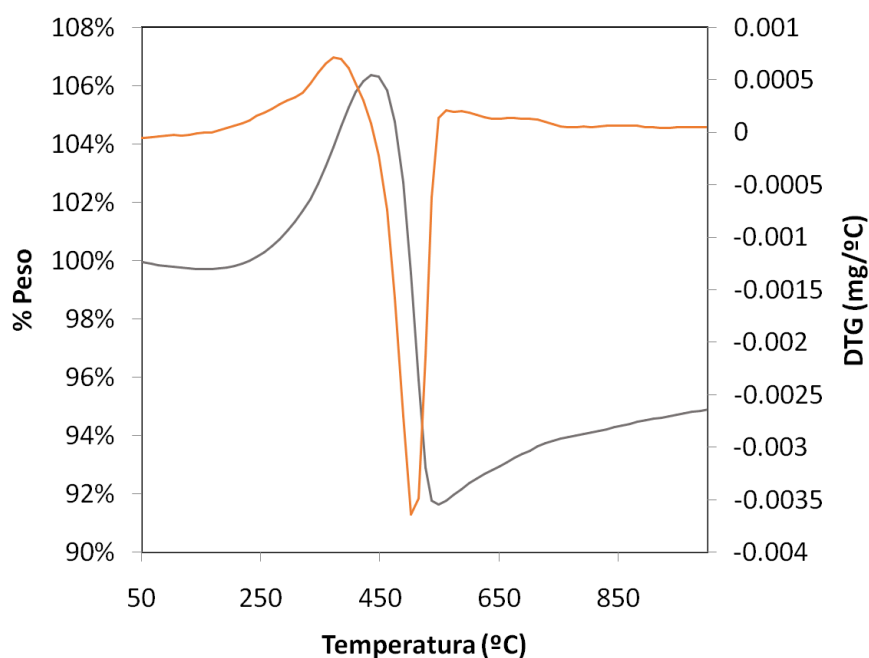


Figura 29: TGA-Aire del catalizador CoMn/CB 35% Co 1/1.

Atendiendo a los porcentajes de los distintos elementos presentes en el catalizador, se encuentran 47,8% Co, 19,8% Mn y 32,3 %CB. Los porcentajes se corresponden con la cantidad de metales y de carbón biomórfico que se encuentran en el catalizador antes de ser sometido a las condiciones de los ensayos de descomposición de metano. Comparando estos resultados con el catalizador de misma composición pero con base de urea (CoMn/CB-N), se puede apreciar que cuenta con un mayor porcentaje de Co y Mn, pero menor cantidad de carbón biomórfico. La eliminación de soporte durante la etapa de descomposición en atmósfera reductora en la síntesis del catalizador ha sido mucho mayor en este caso.

Tabla 12: Porcentaje atómico del Co y del Mn presente en el catalizador preparado.

Catalizador	% peso sobre carbón biomórfico	
	Co	Mn
CoMn/CB-N	47,8%	19,8%

La eliminación de gran parte de la masa de celulosa en forma de vapores y líquidos orgánicos producidos durante la descomposición térmica, ha sido mayor en este catalizador que en el que cuenta con urea (Tabla 12). Esta situación se aprecia sobre todo en el Co.

3.2.1.5. Difracción de rayos X (XRD)

De nuevo se ha empleado la difracción de rayos X para determinar las especies cristalinas presentes en el catalizador fresco. En la figura 30 se puede observar el difractograma del catalizador y los patrones de difracción utilizados para identificar los compuestos que contiene el catalizador.

De este análisis se aprecia que hay presencia de carbono, el cual se debe a la base de carbón biomórfico. Las otras especies presentes son el óxido de manganeso (MnO), el cobalto (Co) y el carburo de cobalto y manganeso ($\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{C}$).

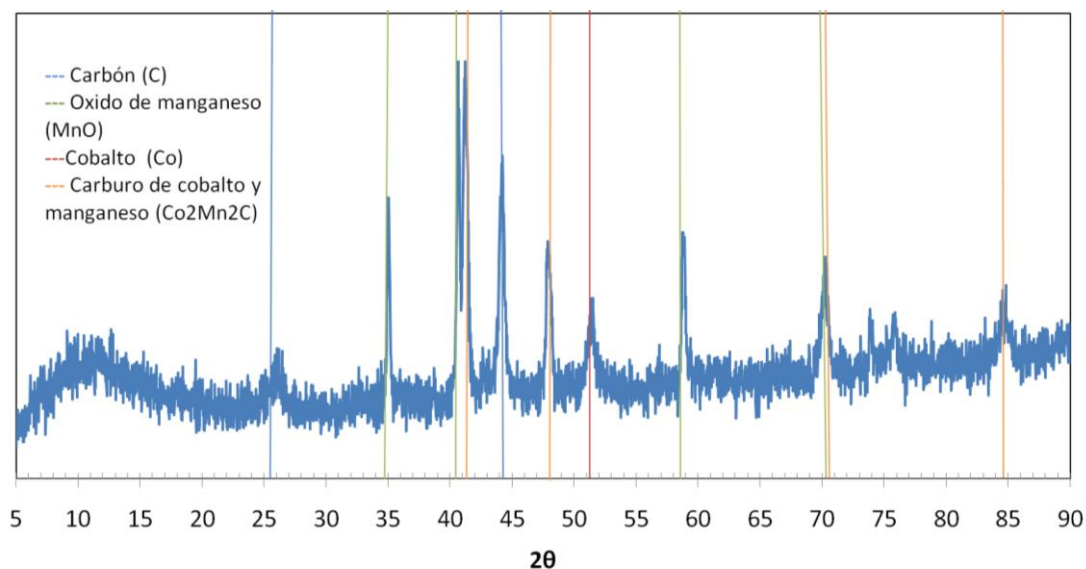


Figura 30: Espectro de difracción de rayos X del catalizador CoMn/CB 3.5% Co 1/1.

Además de los componentes del catalizador, se puede determinar el tamaño de las partículas metálicas de estas especies. Para ello, se hace uso de la ecuación de Scherrer (Ecuación 4 del capítulo de material y métodos), al igual que con el catalizador anterior. Los tamaños de partícula presentes son 54,30 nm para el MnO, 25 nm para el $\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{C}$, y 25 nm para el Co. Si comparamos estos resultados con los del catalizador CoMn/CB-N, se aprecia que los tamaños de partícula son más grandes en este segundo. Aunque el área BET de este catalizador es menor y el porcentaje de las especies metálicas es mayor, el tamaño de partícula final del catalizador es menor, debido seguramente a una interacción metal-soporte mayor.

3.2.2. Síntesis de materiales nanocarbonosos mediante descomposición catalítica de metano sobre el catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1.

A continuación, se exponen los resultados del estudio cinético de descomposición catalítica de metano usando el catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1 para la obtención de materiales nanocarbonosos. El estudio será de los resultados obtenidos por la modificación de las condiciones de operación con intención de obtener cuáles son las óptimas, así como conocer las características de los materiales obtenidos tras estas. Para ello se han empleado las siguientes técnicas: espectroscopía Raman, difracción de rayos X (XRD), isoterma de adsorción de N_2 y microscopía de transmisión de electrones (TEM).

3.2.2.1. Estudio cinético de formación de material nanocarbonoso de los catalizadores

3.2.2.1.1. Estudio de temperaturas y de la influencia de la concentración de metano.

El estudio de la influencia de la temperatura de reacción en la cantidad de material nanocarbonoso obtenido se muestra en la figura 31. Las condiciones de operación son 950°C, y flujos de entrada durante la reacción fueron CH₄: 100 y 25 mL/min, H₂: 100 mL/min y N₂: 500-575 mL/min.

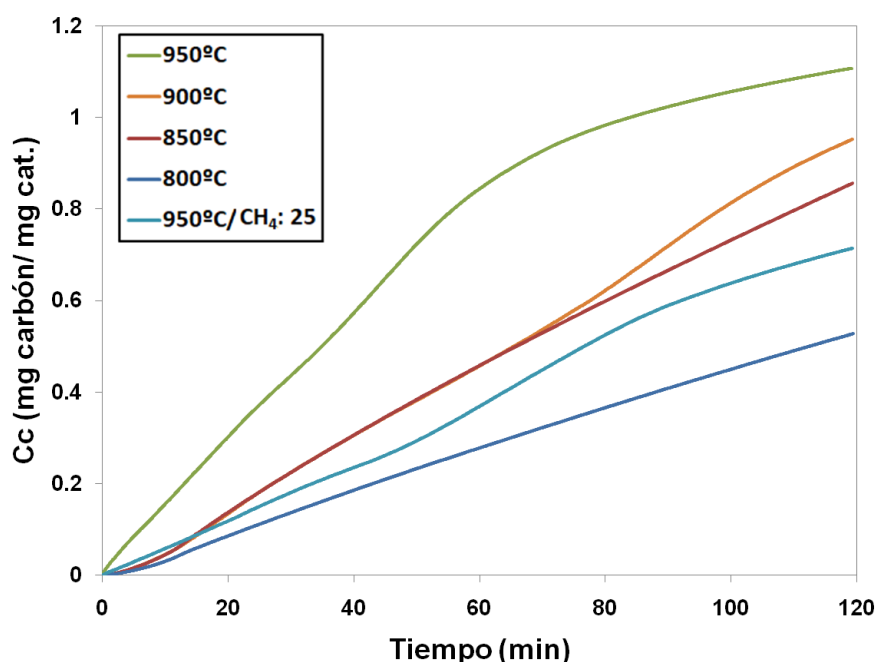


Figura 31: Evolución de la concentración de carbón (Cc) respecto al tiempo (min) para el catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1. Influencia de la temperatura y de la concentración de CH₄. Condiciones de ensayo H₂: 100 mL/min.

Los resultados obtenidos indican que conforme aumenta la temperatura aumenta la cantidad de material obtenido, siendo 950°C la temperatura óptima y a la que se realizarán los ensayos posteriores para este catalizador. En cuanto al desarrollo de las curvas del gráfico con respecto al tiempo se aprecia el efecto de la desactivación del catalizador en la variación de la pendiente de la curva. De igual manera que en el catalizador con base de urea, al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de descomposición de metano y la desactivación del catalizador, por lo que a temperaturas bajas la variación de la concentración de carbón respecto del tiempo es prácticamente lineal (800°C) ⁶⁴.

En este caso, en relación a la corriente de entrada de metano, la mayor cantidad de material nanocarbonoso se produce con unas condiciones de 100 mL/min de metano (14,29 % de CH₄). Esto es debido a que, al igual que ocurría con el catalizador en base de urea, un aumento de la cantidad de metano, favorece la etapa de carburización del proceso, obteniéndose una mayor cantidad de átomos de carbón disueltos en las partículas metálicas, lo que aumenta la fuerza impulsora a través de estas y, en consecuencia, la deposición de materiales nanocarbonosos ¹⁷. Sin embargo, también se puede observar que el uso de altas concentraciones de metano produce la desactivación del catalizador.

3.2.2.2. Caracterización tras la reacción

En este apartado se recogen los resultados de la caracterización físico-química del material nanocarbonoso obtenido tras la descomposición catalítica de metano en función de las variables empleadas que presentan la mayor formación de material.

3.2.2.3. Influencia de la temperatura y de la concentración de metano.

Para este apartado se han empleado los resultados obtenidos a una temperatura de 900°C y 950°C, por ser los que presentaban mayor formación de material nanocarbonoso. Se ha realizado un análisis mediante espectroscopía Raman, con el que se obtiene una caracterización del tipo de material obtenido tras la reacción. En este caso, se estudian tanto la variación de la temperatura como la variación de la concentración de metano en un mismo estudio, ya que los óptimos para este catalizador son 950°C y 100 mL/min de metano, condiciones que se cumplen directamente con el estudio de temperaturas.

Temperatura de reacción 900°C

En la figura 32 se pueden observar los espectros obtenidos para 3 puntos diferentes de la misma muestra, correspondientes a 3 muestreos, tras reacción a 900°C. De cada uno de ellos se han extraído los datos presentados en la tabla que lo acompaña (tabla 13).

Se han estudiado las relaciones de intensidad de los picos del espectro I_G/I_D e I_{2D}/I_G , cuyos valores se encuentran en la tabla 13.

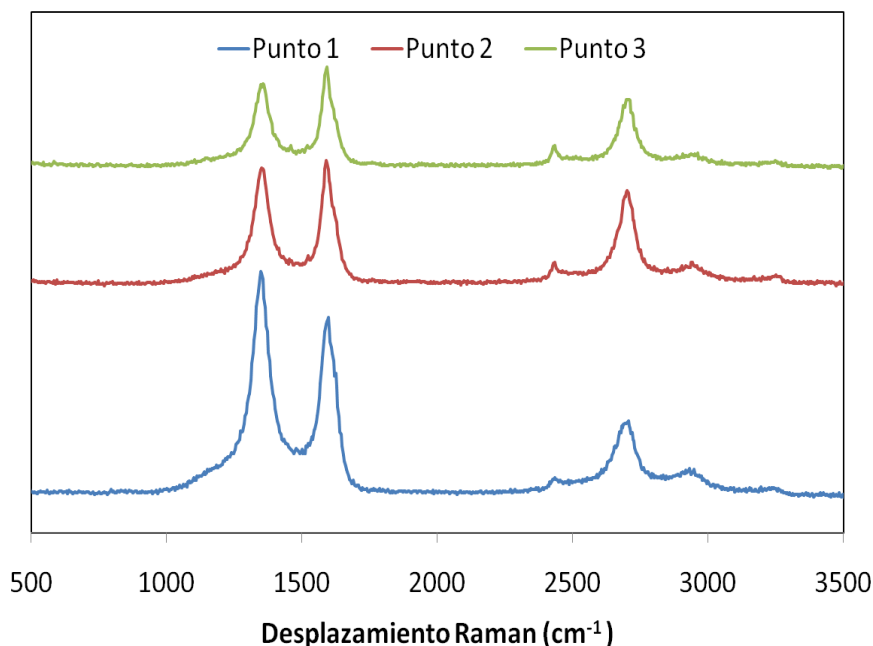


Figura 32: Espectros Raman del catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1 tras reacción a 900 °C

Tabla 13: Relaciones I_G/I_D e I_{2D}/I_G del material nanocarbonoso obtenido con el catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1 tras reacción a 900°C.

	Punto 1	Punto 4	Punto 5
I_G / I_D	1,25	4,89	1,10
I_{2D}/I_G	0,40	0,75	0,64

En la tabla se puede observar que la muestra es heterogénea, encontrando valores de I_{2D}/I_G de 0,75, correspondientes a un material nanocarbonoso de alta calidad, y en el que además el número de defectos es bajo ya que la relación I_G/I_D es también elevada (4,89), hasta relaciones I_{2D}/I_G de 0,4, correspondientes a un material más relacionado con el grafito o con materiales de tipo nanotubos/nanofibras de carbono.

Temperatura de reacción 950°C

Para la muestra tras reacción a 950°C se han realizado 5 análisis sobre 5 puntos diferentes de la misma muestra. Estos se encuentran representados en la figura 33.

Se han estudiado las relaciones de intensidad de las bandas D y G, I_G / I_D e I_{2D}/I_G , cuyos valores se encuentran en la tabla 14.

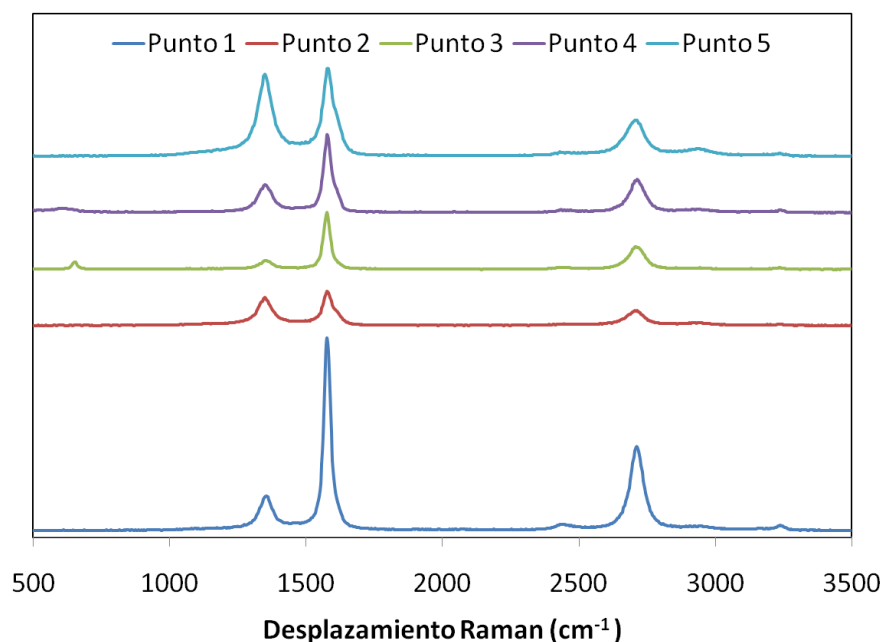


Figura 33: Espectro Raman del catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1 tras reacción a 950 °C

Tabla 14: Relaciones I_G/I_D e I_{2D}/I_G del material nanocarbonoso obtenido con el catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1 tras reacción a 950°C.

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
I_G/I_D	5,67	1,22	6,86	2,84	1,08
I_{2D}/I_G	0,43	0,44	0,36	0,42	0,41

Los valores de la relación I_{2D}/I_G , entre 0,36 y 0,44 nos indica que el tipo de material nanocarbonoso formado es grafito o que la selectividad del proceso ha cambiado a la formación de nanotubos/nanofibras de carbono. Uno de los resultados presenta una relación de I_{2D}/I_G 0,34 (figura 34, punto 3), lo que indica que el recubrimiento de la superficie del carbón biomórfico por el material carbonoso formado en reacción es incompleto, dado que este espectro es más cercano al correspondiente al carbón biomórfico que forma el soporte. La relación I_G / I_D , en general similar a la de la muestra tras reacción a 900°C (tabla 14), indica una cantidad de defectos estructurales del carbón formado a esta temperatura similares.

Atendiendo a la homogeneidad del carbón formado en el ensayo, los valores obtenidos entre los puntos son similares entre ellos, relación que indica homogeneidad por presentar valores entorno a 0,4.

3.2.2.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

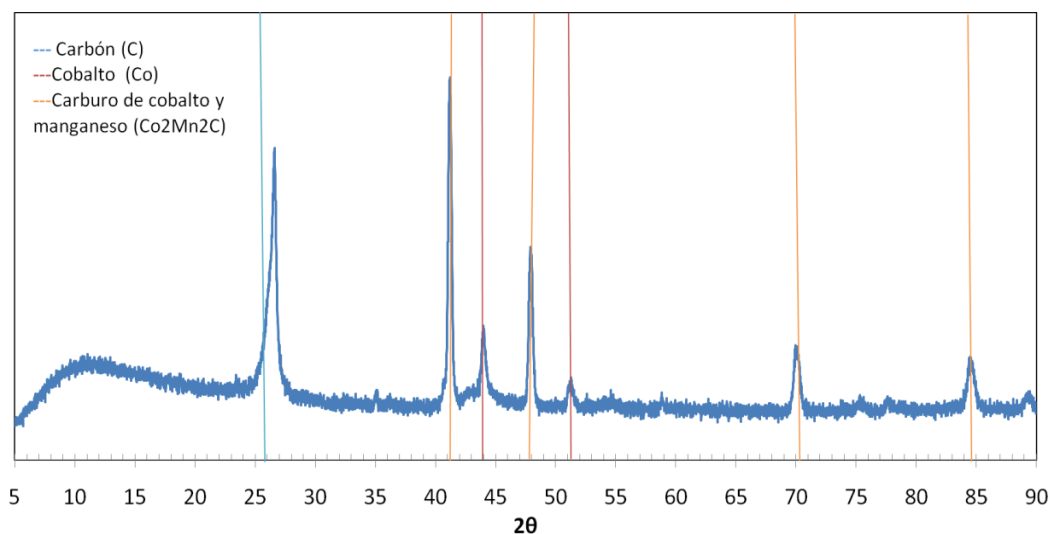


Figura 34. Espectro de difracción de rayos X del catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1 después de reacción. Condiciones de operación: 950°C, CH₄: 100 mL/min, H₂: 100 mL/min, N₂: 500 mL/min.

Tras la reacción, se aprecia en la figura 34, un aumento del pico correspondiente al carbono, debido a la formación de MNCs sobre el catalizador. Respecto a las especies que contiene el catalizador, tras reacción se puede observar que el carburo de Co y Mn (Co₂Mn₂C) ha aumentado su tamaño de partícula a 35,7 nm y el Co lo ha disminuido a unos 20 nm, existiendo pues una pequeña redispersión.

3.3. ESTUDIO DEL CATALIZADOR CoMo/CB 3,5% Co

De igual manera que para los otros dos catalizadores, para este se ha seguido el mismo procedimiento. Se ha comenzado con un estudio previo del catalizador con el que se han obtenido las características físico-químicas del catalizador fresco, para luego continuar con el análisis de la influencia de la temperatura y la variación de las concentraciones de metano e hidrógeno en la alimentación a reacción para establecer los valores óptimos de reacción. A partir de estos ensayos se ha determinado la calidad de los materiales nanocarbonosos obtenidos.

3.3.1. Caracterización del catalizador

En este apartado se describen brevemente las características físico-químicas del catalizador CoMo/Carbón Biomórfico 3,5% Co 1/1 que se han obtenido mediante espectroscopía Raman, Microscopía electrónica de transmisión (TEM), isothermas de adsorción de N₂ y análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA-Aire).

3.3.1.1. Isotermas de adsorción de N₂ y Área BET

La figura 35, muestra las isotermas de adsorción/desorción de N₂ medidas para el catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1.

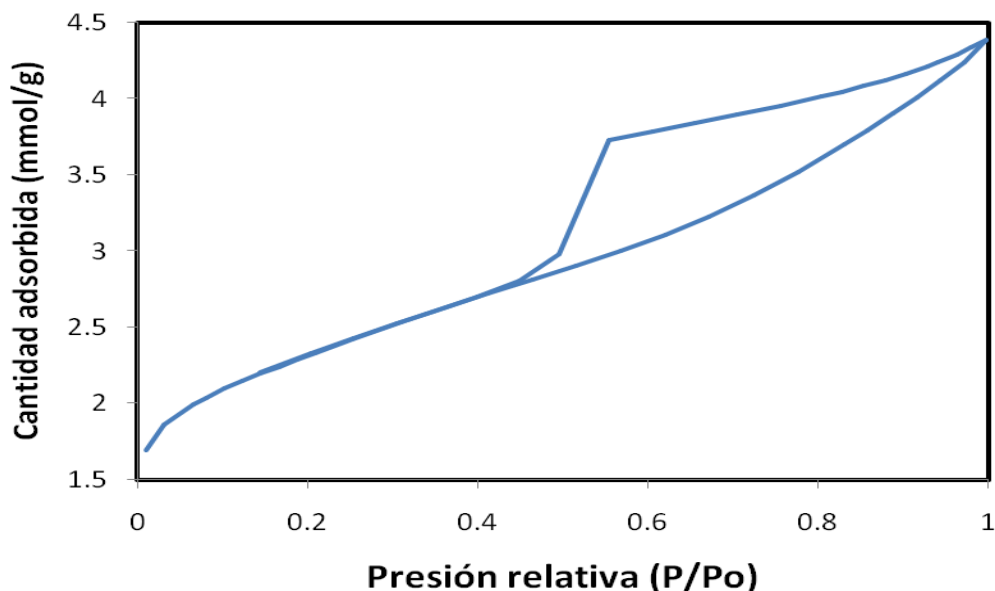


Figura 35: Isotermas de adsorción/desorción N₂ obtenidas para el catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1

Esta técnica ha presentado un resultado de área BET de 185 m²/g, un volumen de poro de 0,152 cm³/g y de microporo de 0,083 cm³/g (54,6% microporosidad). Estos valores son más elevados que los obtenidos para el catalizador CoMn/CB, pero no tan elevados como los del catalizador en base de urea. Sin embargo, de los tres catalizadores, presenta el mayor porcentaje de microporosidad.

3.3.1.2. Espectroscopía Raman

De la misma manera que para el catalizador CoMn/CB-N y el CoMn/CB 3,5% Co 1/1 se ha llevado a cabo espectroscopía Raman al catalizador fresco para conocer las características y estructura del soporte carbonoso del catalizador. Los resultados se encuentran en la gráfica de la figura 36, y los valores de esta en la tabla 15.

Los valores de las relaciones de intensidad entre las distintas bandas D y G, I_G/I_D e I_{2D}/I_G , se encuentran recogidos de forma numérica en la tabla 15

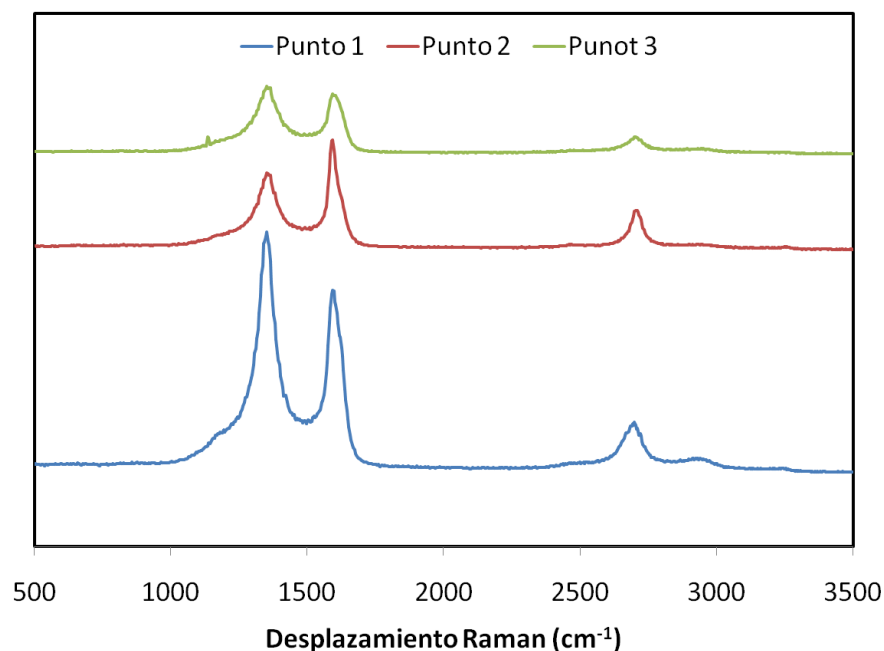


Figura 36: Espectros Raman del catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1.

Tabla 15: Resultados del estudio Raman del catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1

	Punto 1	Punto 2	Punto 3
I_G / I_D	0,73	0,70	0,40
I_{2D} / I_G	0,52	0,28	0,13

El valor I_G/I_D obtenido, confirma que el soporte de carbón biomórfico muestra unas propiedades micro-estructurales adecuadas ¹⁷. Este valor es similar al obtenido para el catalizador CoMn/CB – N, lo que indica una grafitización parecida del soporte en presencia de Mo y urea.

En relación a la homogeneidad de este catalizador, se puede observar que es el más heterogéneo de entre los tres. Las características del soporte carbonoso, relacionadas con su mayor o menor grafitización y número de defectos, varían en diferentes puntos de la muestra.

3.3.1.3. Microscopía de transmisión de electrones (TEM)

Con las imágenes del catalizador obtenidas mediante microscopía de transmisión de electrones (TEM), se estudia la estructura del soporte del catalizador, y la distribución de tamaños de las partículas metálicas depositadas sobre el soporte carbonoso (figura 37). Además, a partir de las mismas, se ha desarrollado el histograma (figura 38), que

informa sobre la distribución del tamaño de las partículas depositadas sobre el soporte carbonoso.

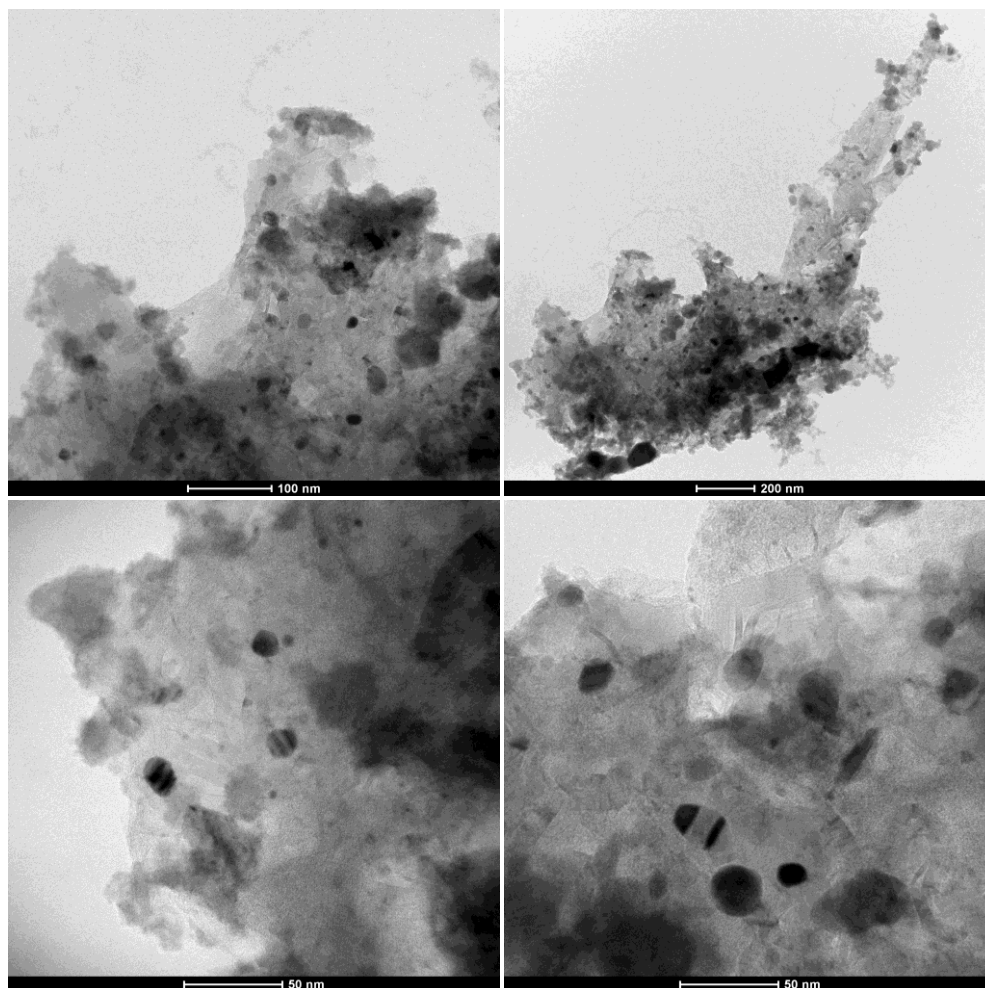


Figura 37: Imágenes TEM del catalizador CoMo/CB 3.5% Co 1/1 a 300 nm, 100 nm y 50 nm (izquierda a derecha)

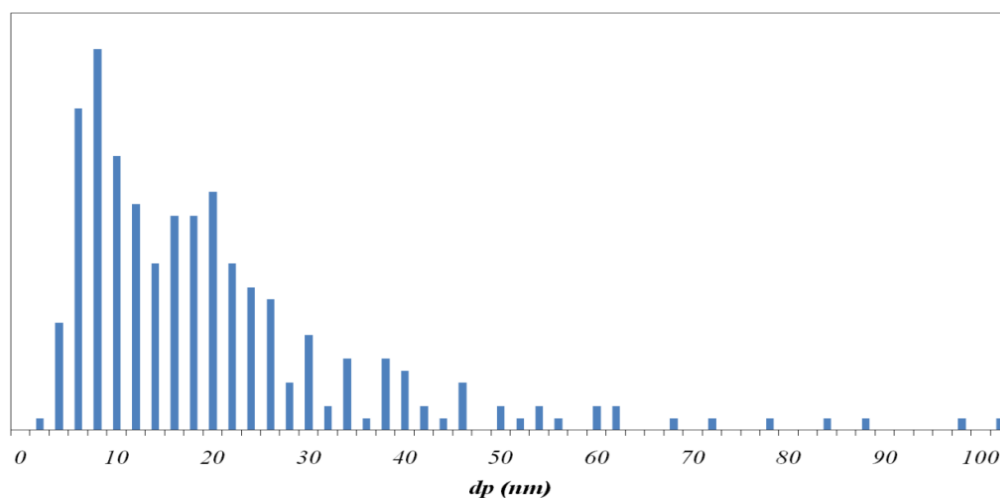


Figura 38: Histograma de los tamaños de partícula presentes en el catalizador CoMo/CB 3.5% Co 1/1

El tamaño de partícula es heterogéneo a lo largo de la superficie. Si se compara con el catalizador CoMn/CB 3,5% Co 1/1, cuenta con un tamaño de partícula en general más pequeño y con menos variación, ya que CoMo/CB, cuenta con tamaños de entre 1 y 100 nm aproximadamente, mientras que CoMn/CB alcanzaba hasta los 200 nm. Esta situación se aprecia en que la mayoría de partículas se encuentra entre 1 y 20 nm presentado un diámetro medio de partícula es 49,55 nm, el cual es más pequeño que el del catalizador CoMn/CB. Estas situaciones se encuentran representadas claramente en el histograma (figura 38).

3.3.1.4. Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

Como se hizo para los otros dos catalizadores, se ha recogido en la figura 39 el perfil del ensayo TGA-Aire para el catalizador. En esta, se pueden observar pérdidas de peso debido a la descomposición del soporte carbonoso, y aumentos de masa debido, como ya se ha comentado para los catalizadores anteriores, a la oxidación del Co metálico a Co_3O_4 , la cual se produce en varias etapas, que en consecuencia produce varios picos de aumento en el termograma. Una primera etapa de descenso de temperatura entre aproximadamente 400°C y 450°C, y una segunda etapa entre 500°C y 650°C aproximadamente. Esta situación se aprecia más fácilmente al observar la derivada de la TGA-Aire.

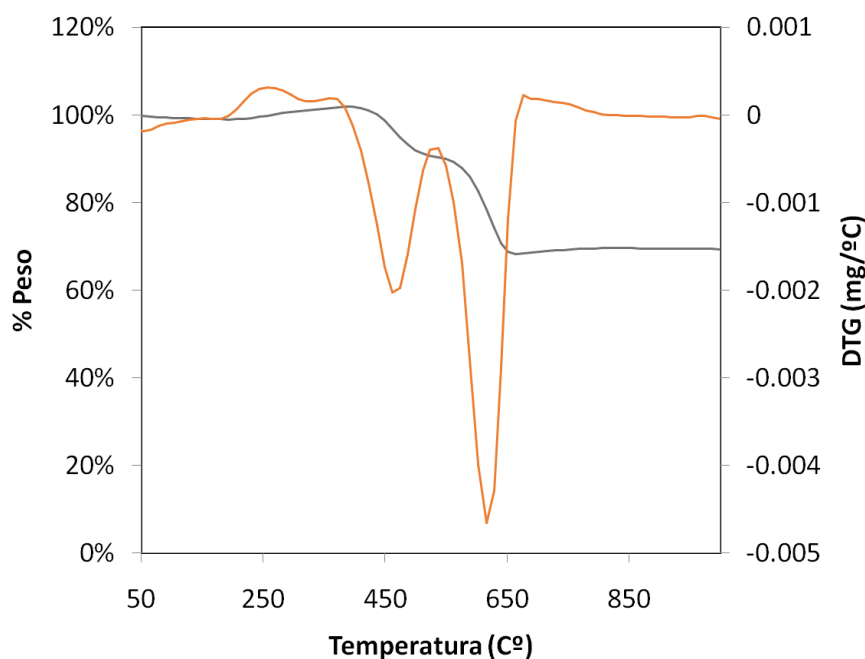


Figura 39: TGA-Aire del catalizador CoMo/CB 3.5% Co 1/1.

Al calcular los porcentajes de los distintos elementos presentes en el catalizador, se encuentran unos valores de porcentaje en peso de: 29,94% de Co, 19,21% de Mo y 50,85% de CB.

Si se comparan estos resultados con los catalizadores con Mn, se aprecia que cuenta con más Co que el catalizador con base de urea, pero menos que el catalizador CoMn/CB. Lo contrario pasa con el CB, ya que el catalizador con Mo, presenta un mayor porcentaje en este caso de CB que el catalizador CoMn/CB, pero menos que el catalizador con urea.

La eliminación de soporte durante la etapa de descomposición en atmósfera reductora en la síntesis del catalizador, ha sido mayor que para el catalizador con urea, pero menor que para CoMn/CB.

Tabla 16: Porcentaje atómico del Co y del Mn presente en el catalizador preparado.

Catalizador	% peso sobre carbón biomórfico	
	Co	Mo
CoMn/CB-N	29,94 %	19,21%

Como se puede observar, la descomposición del soporte en la etapa de síntesis del catalizador no se ha favorecido tanto como en el caso del catalizador CoMn/CB por la presencia de los metales, por lo que el porcentaje de soporte en el catalizador final es mayor que para ese caso. En consecuencia, el porcentaje de Co es menor partiendo de una misma cantidad en el diseño. En el diseño del catalizador se fija una relación atómica Co/Mn o Co/Mo = 1 que se traduce, debido a la diferencia de pesos atómicos del Mn y el Mo en diferentes porcentajes en peso del dopante. Sin embargo, al perder menos soporte carbonoso en la síntesis de este catalizador, estos porcentajes se han acercado entre ellos.

3.3.1.5. Difracción de rayos X (XRD)

En la figura 40 se pueden observar las especies con las que cuenta el catalizador fresco. El catalizador está formado por un soporte carbonoso sobre el que se depositan carburo de molibdeno (Mo_2C), carburo de cobalto y manganeso ($\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$) y cobalto (Co).

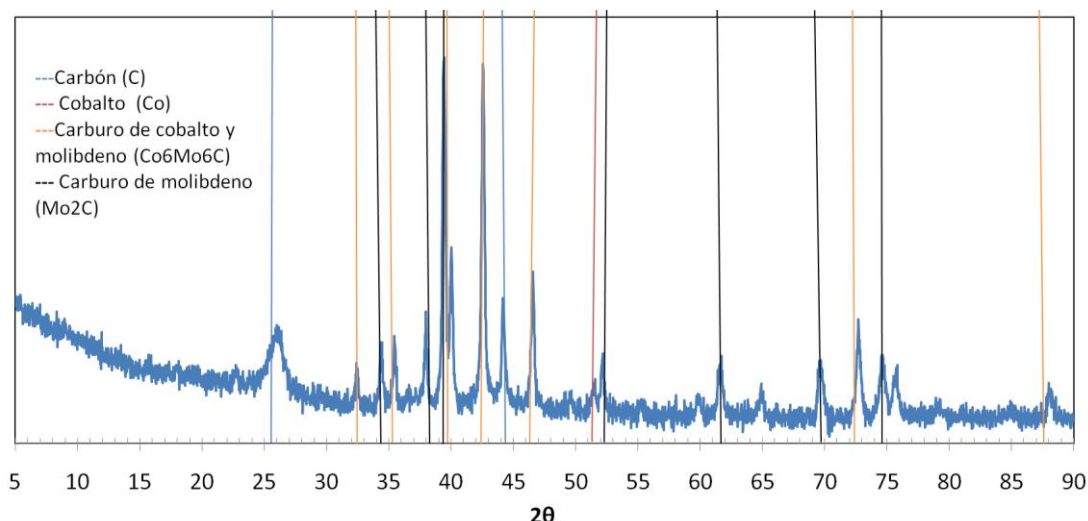


Figura 40: Espectro de difracción de rayos X del catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1.

Por otra parte, se ha utilizado la ecuación de Scherrer (ecuación 4 del capítulo de material y métodos), con el objetivo de conocer el tamaño de cristalita de las especies encontradas. Los tamaños de partícula encontrados son 44,09 nm para el Mo_2C , 46,41 nm para el $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$, y 48,76 nm para el Co. Comparándolo con los catalizadores anteriores, este es el catalizador que mayor tamaño de partícula de Co presenta

3.3.2. Síntesis de materiales nanocarbonosos mediante descomposición catalítica de metano sobre catalizadores CoMo/CB 3.5% Co 1/1.

En este apartado se exponen los resultados del estudio cinético de descomposición de metano usando el catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1 para la obtención de MNC. Se ha estudiado la modificación de las condiciones de operación, con el objetivo de determinar las de mayor actividad, así como las características de los materiales obtenidos tras estas. Para ello, se han utilizado las siguientes técnicas: espectroscopía Raman, difracción de rayos X (XRD), Isoterma de adsorción de N_2 y microscopía de transmisión de electrones (TEM).

3.3.2.1. Estudio cinético de formación de material nanocarbonoso mediante descomposición catalítica de metano.

3.3.2.1.1. Estudio de la influencia de la temperatura de reacción.

El estudio de la influencia de la temperatura de reacción sobre la cantidad de material nanocarbonoso obtenido se muestra en la figura 41. Los flujos de entrada durante la reacción son los mismos que los usados en los estudios análogos utilizando los otros catalizadores (punto 1.2.1.1 y 2.2.1.1).

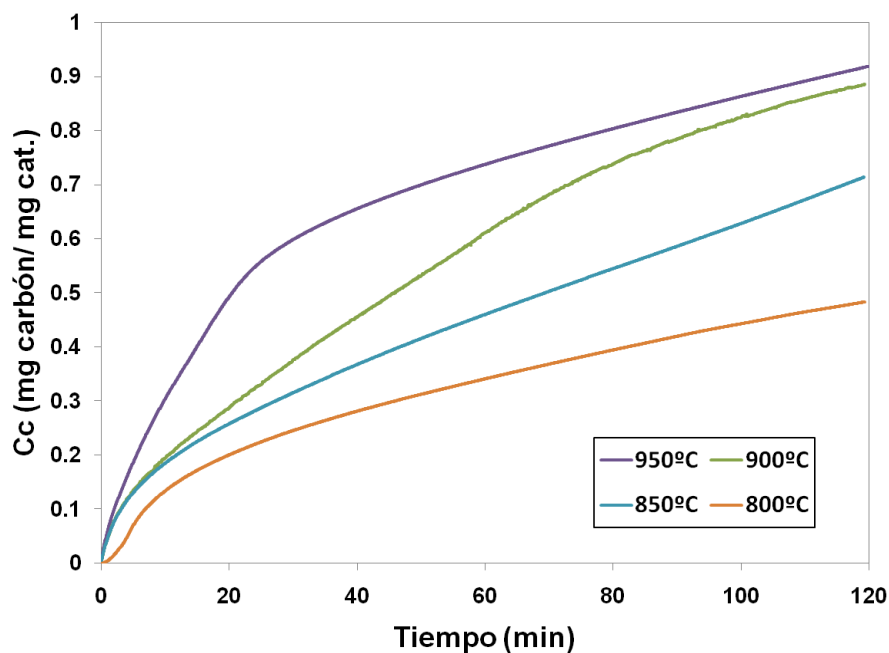


Figura 41: Evolución de la concentración de carbón (Cc) respecto al tiempo (min). Catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1. Influencia de la temperatura. Condiciones de ensayo: CH₄: 100 mL/min, H₂: 100 mL/min, N₂: 500 ml/min.

De la misma manera que para los catalizadores anteriores, se observa que un aumento de la temperatura, aumenta la cantidad de material nanocarbonoso obtenido. 950°C es la temperatura óptima de reacción a la que se realizarán el resto de ensayos. Nuevamente se aprecia la desactivación del catalizador con respecto al tiempo transcurrido.

3.3.2.1.2. Influencia de la concentración de hidrógeno en la alimentación

La influencia de la concentración de hidrógeno en la corriente de alimentación sobre el contenido en carbono se muestra en la figura 42. En este ensayo la temperatura de reacción fue 950°C. Los flujos de alimentación durante la reacción fueron CH₄: 100 mL/min, H₂: 100-25 mL/min, N₂: 500-575 mL/min.

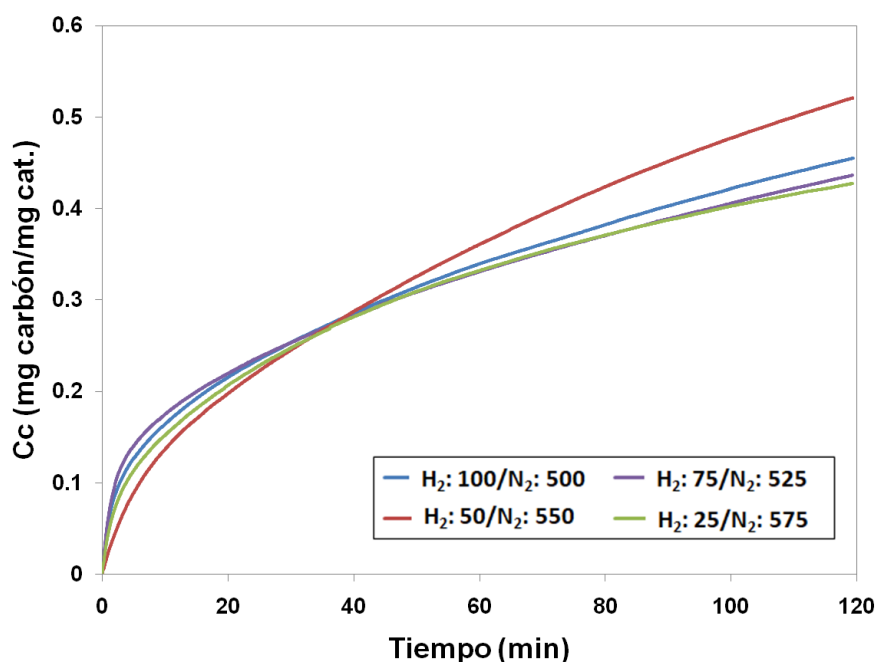


Figura 42: Evolución de la concentración de carbón (Cc) respecto al tiempo (min). Catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1. Influencia de la concentración de H₂. Condiciones de ensayo CH₄: 100 mL/min, 950°C.

Bajo las condiciones descritas de operación, se aprecia que, a 50 mL/min (7,14 % de hidrogeno en la alimentación), se obtiene la mayor cantidad de carbón. El resto de concentraciones de alimentación cuentan con unos valores muy similares en cuanto a cantidad de carbón obtenido. De nuevo, esta situación está marcada por el efecto competitivo del hidrógeno por los centros activos del catalizador, y por la influencia que tiene al evitar la formación de carbón amorfo, causante de la desactivación del catalizador por encapsulamiento^{65 60}.

3.3.2.1.3. Influencia de la concentración de metano en la alimentación.

La influencia de las corrientes de metano en la alimentación sobre el contenido en carbón se muestra en la figura 43. En este ensayo la temperatura de reacción fue 950°C y las corrientes de entrada durante la reacción fueron CH₄:100-25 mL/min, H₂:100 mL/min y N₂: 500-575 mL/min.

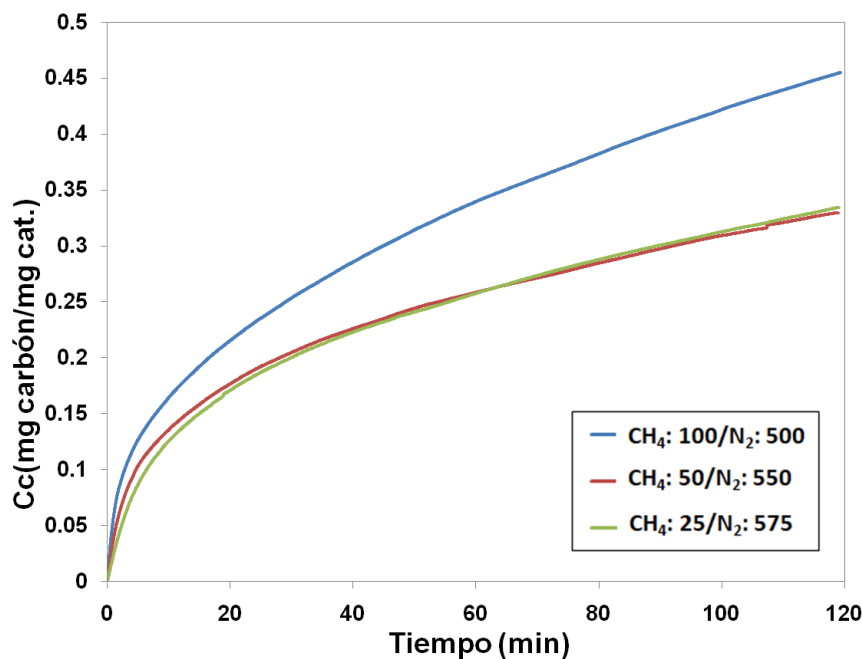


Figura 43: Evolución de la concentración de carbón (Cc) respecto al tiempo (min) del catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1. Influencia de la concentración de CH₄. Condiciones de ensayo: H₂: 100 mL/min, 950°C.

Con estos resultados se aprecia que con una alimentación de 14,28% de CH₄ en la alimentación, 100 mL/min, se obtienen los mejores resultados (figura 43). Este resultado se debe al que al aumentar la cantidad de CH₄ se favorece el proceso de carburización, lo que resulta en una mayor cantidad de átomos de carbono disueltos en las partículas metálicas. Esta situación también se repetía en el catalizador CoMn/CB.

3.3.2.2. Caracterización tras la reacción

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización físico-química del material nanocarbonoso obtenido tras la descomposición catalítica de metano en función de las variables de operación empleadas. Se recogen los datos de las condiciones que han presentado mejores resultados en cuanto a la cantidad de MNCs obtenido.

3.3.2.2.1. Influencia de la temperatura e influencia de la concentración de metano en la alimentación.

Para este apartado se han empleado los resultados obtenidos a 950°C con corrientes de entrada de metano 100 mL/min e hidrógeno de 50 mL/min, por ser los que presentaban mayor formación de material nanocarbonoso. Para cada uno se ha empleado un análisis Raman

Temperatura de reacción 950°C

Para esta muestra de catalizador, se han realizado 5 muestreos, representados en 5 puntos en la gráfica (figura 44). De cada uno de ellos se han extraído los datos presentados en la tabla que lo acompaña (tabla 17).

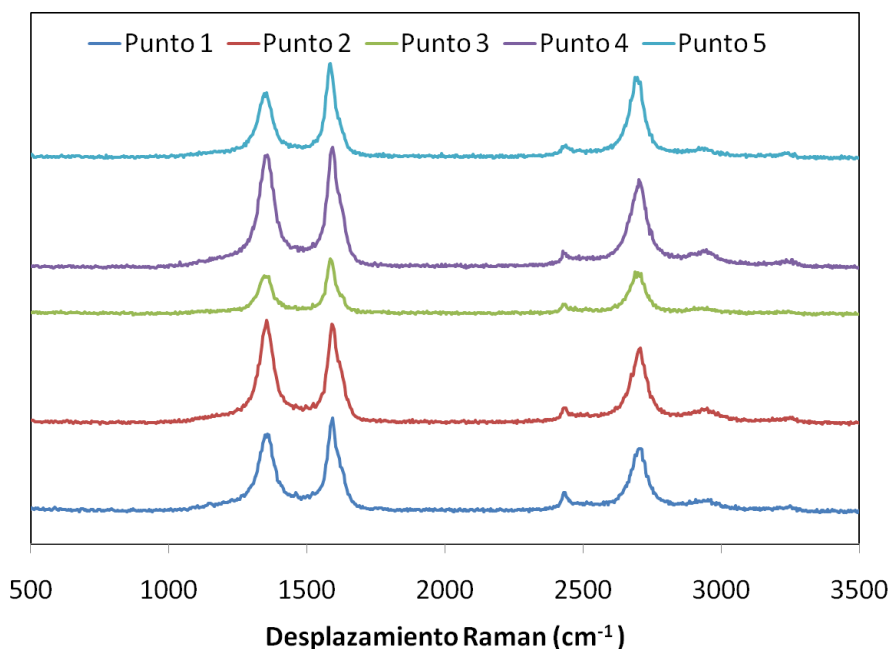


Figura 44: Espectros Raman del catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1 tras reacción a 950 °C

En la tabla 17, se recogen los datos de las relaciones de intensidades I_G/I_D , y I_{2D}/I_G , para cada uno de los puntos que componen el estudio de la muestra.

Tabla 17 Relaciones I_G/I_D e I_{2D}/I_G del material nanocarbonoso obtenido con el catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1 tras reacción a 950°C

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
I_G / I_D	1,10	0,95	1,40	1,03	1,35
I_{2D}/I_G	0,63	0,75	0,72	0,72	0,83

De igual modo que para los otros dos catalizadores, comprobando la relación de intensidades I_{2D}/I_G (tabla 17), se observan valores superiores a 0,6, los cuales indican la presencia de materiales tipo grafénico (FLG). Cuatro de los cinco puntos estudiados presentan valores mayores de 0,7. El punto 1 (figura 44), con una relación I_{2D}/I_G de 0,63, presenta igualmente una relación elevada. En cuanto a la homogeneidad de la muestra, a pesar de que dos de los valores se alejan un poco de 0,7, se puede considerar una muestra homogénea.

Por otra parte, se puede observar que la relación de intensidades I_G/I_D , es, en general, menor que la que se observaba para la muestra tras reacción a 900°C (tabla 7) y 950 °C (tabla 8) del catalizador CoMn/CB-N, lo que nos indica una mayor cantidad de defectos estructurales del carbón formado a esta temperatura.

3.3.2.2.2. Influencia de la concentración de hidrógeno en la alimentación

Se ha realizado espectroscopía Raman de la muestra tras la reacción utilizando una alimentación de 50 mL/min de H_2 (i.e. 7,14% de H_2) por ser el óptimo de producción con este catalizador (figura 43). Los resultados se exponen en la figura 45.

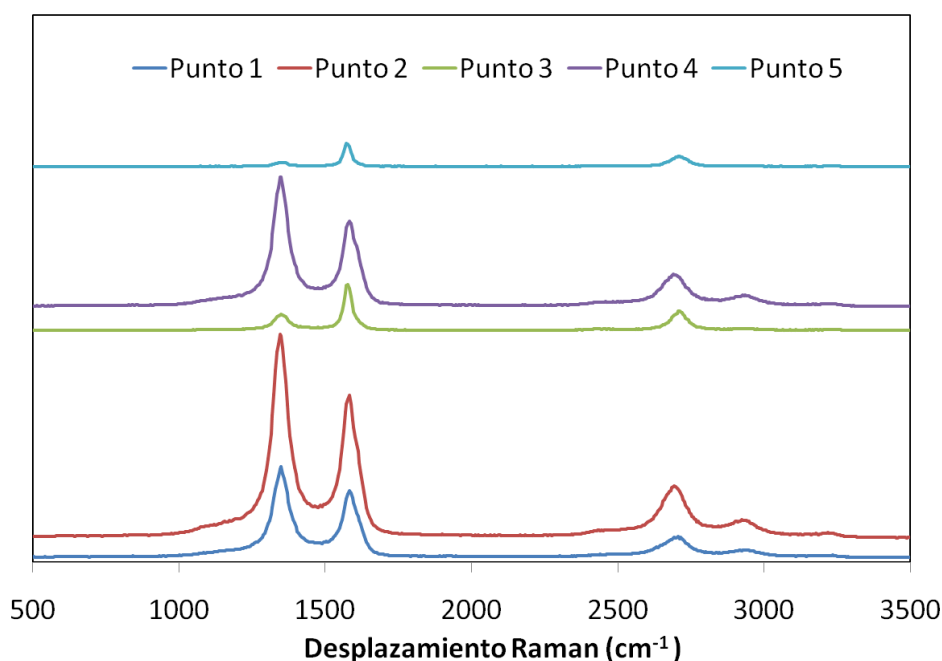


Figura 45: Espectros Raman del catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1a 950 °C H_2 : 50

Se han presentado los valores numéricos de las relaciones de intensidad de los picos del espectro I_D e I_{2D}/I_G en la tabla 18 del mismo modo que en los otros estudios Raman.

Tabla 18: Relaciones I_G/I_D e I_{2D}/I_G del material nanocarbonoso obtenido con el catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1 tras reacción a 950°C y H_2 : 50 mL/min

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
I_G/I_D	0,73	0,70	2,79	0,64	5,70
I_{2D}/I_G	0,30	0,35	0,42	0,36	0,42

Los resultados de la relación I_{2D}/I_G con valores cercanos a 0,40, indican, en este caso, la presencia de nanofilamentos de carbono (NFC) ⁶⁶. Dado que los valores son muy similares entre sí, se puede determinar que se trata de una muestra relativamente homogénea.

Además, se puede observar que la relación de intensidades I_G/I_D , es, en general, menor que la que se observaba para la muestra tras reacción a 950°C, lo que nos indica una mayor cantidad de defectos estructurales del carbón formado a esta temperatura y corriente de entrada de hidrógeno.

3.3.2.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

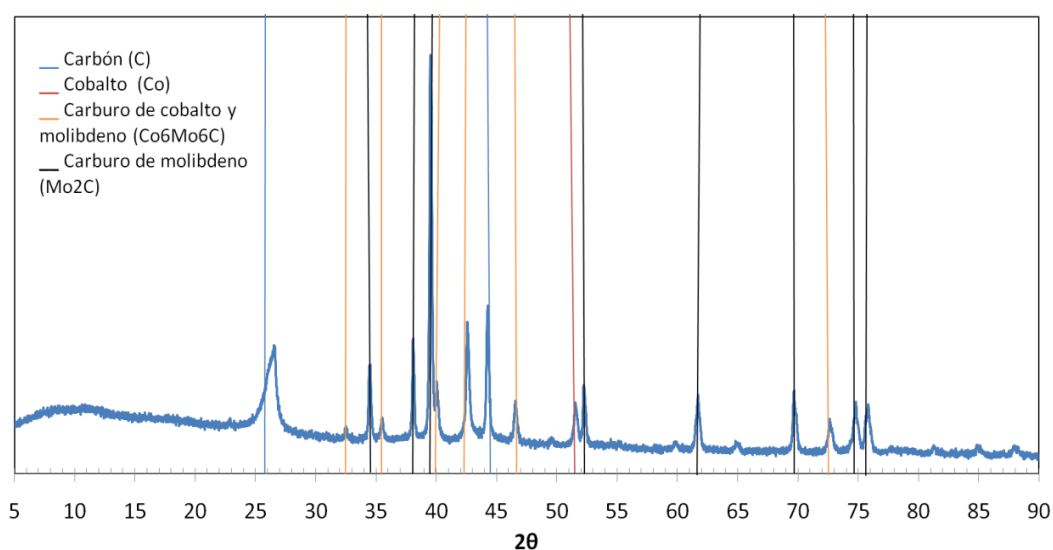


Figura 46: Espectro de difracción de rayos X del catalizador CoMo/CB 3,5% Co 1/1 después del ensayo. Condiciones 950°C, CH₄: 100 mL/min, H₂: 100 mL/min, N₂: 500 mL/min.

Tras la reacción, se aprecia en la figura 42, un aumento del pico correspondiente al carbono, por la formación de MNCs. Las especies presentes en este caso son las mismas que presentaba el catalizador antes de ser sometido a reacción de descomposición de metano. Los tamaños de partícula han aumentado a, 75,2 nm de Mo₂C y 48,8 nm Co₆Mo₆C, excepto el Co que se ha reducido a 41,5 nm, existiendo una redispersión al igual que ocurría con el catalizador CoMn/CB.

3.4. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS CATALIZADORES

Una vez estudiados los catalizadores por separado antes y después de las condiciones de operación, se ha realizado un estudio comparativo entre los tres.

Primero, se han comparado los resultados cinéticos obtenidos para cada uno de los estudios de influencia de la temperatura de reacción y de las concentraciones de metano e hidrógeno de la corriente de alimentación.

3.4.1. Estudio comparativo de la influencia de la temperatura de reacción.

En la figura 47, se observa la producción obtenida por cada uno de los catalizadores a 950°C, temperatura de mayor actividad para los tres catalizadores, y una alimentación de 100 mL/min (14,29 % en alimentación) de metano e hidrógeno.

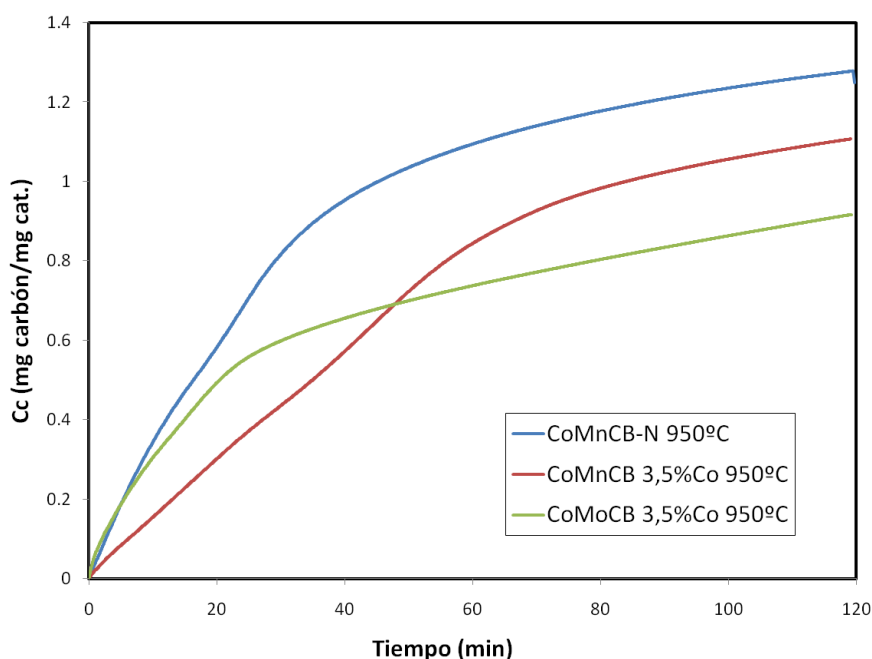


Figura 47: Comparación de la concentración de MNCs obtenidos con los máximos de producción de los tres catalizadores en el estudio de la influencia de la temperatura de reacción. Condiciones de operación CH₄: 100 mL/min, H₂: 100 mL/min.

Observando a los resultados de la gráfica de la figura 47, se aprecia que el catalizador que ha alcanzado una mayor producción de MNCs en el tiempo de reacción considerado es el CoMn/CB-N, seguido por CoMn/CB 3,5% Co, y siendo el que menor cantidad de MNCs ha obtenido el catalizador CoMo/CB 3,5% Co. Este presenta una desactivación del catalizador más temprana de lo que la tienen los otros dos catalizadores con Mn. La presencia de Mn en el catalizador, reduce la formación de

carbón amorfo ⁶⁷, lo que, en relación a los resultados obtenidos en la figura 47, explica por qué el catalizador con Mo comienza a desactivarse antes.

Además de la cantidad producida, interesa conocer el tipo de material obtenido en la reacción. Para ello se han estudiado los espectros Raman obtenidos para cada muestra bajo estas condiciones.

En la tabla 19, se presentan los datos obtenidos al analizar los espectros Raman de los tres catalizadores estudiados. Con ello se pretende estudiar las diferencias en los materiales obtenidos tras la reacción a 950°C.

Tabla 19: Espectros Raman de los catalizadores tras reacción a 950°C y del catalizador CoMn/CB-N tras reacción a 950°C CH₄: 50 mL/min

		CoMn/CB-N		CoMn/CB	CoMo/CB
		950°C CH ₄ : 100 mL/min	950°C CH ₄ : 50 mL/min	950°C CH ₄ : 100 mL/min	950°C CH ₄ : 100 mL/min
Punto 1	I_G/I_D	5,65	2,6	5,67	1,1
	I_{2D}/I_G	0,46	0,79	0,43	0,63
Punto 2	I_G/I_D	3,81	2,49	1,22	0,95
	I_{2D}/I_G	0,57	1,1	0,44	0,75
Punto 3	I_G/I_D	5,32	1,3	6,86	1,4
	I_{2D}/I_G	0,55	0,78	0,36	0,72
Punto 4	I_G/I_D	6,14	3,24	2,84	1,03
	I_{2D}/I_G	0,49	0,82	0,42	0,72
Punto 5	I_G/I_D	1,04	2,68	1,08	1,35
	I_{2D}/I_G	0,35	1,59	0,41	0,83

Mediante la relación I_{2D}/I_G , se puede determinar, como ya se ha indicado anteriormente, que el catalizador con base de urea ha obtenido MNCs de tipo grafito. Similar situación se aprecia en el catalizador CoMn/CB 3,5% Co. Por el contrario, el catalizador con Mo, ha presentado resultados en esta relación que indican la obtención de materiales asemeables a FLG. Esta situación muestra que la presencia de urea en el catalizador a la misma temperatura, no mejora la calidad del material nanocarbonoso formado. En cambio, el Mo sí que causa mejora en la calidad de este material ⁶⁸.

3.4.2. Estudio comparativo de la influencia de la concentración de metano en la alimentación

Se estudia la cantidad de MNCs obtenidos por los catalizadores tras variar la concentración de entrada de metano (figura 48). Se ha de indicar que los óptimos de reacción para los catalizadores han sido concentraciones iguales a las de la variación de temperatura, por lo que los resultados son los mismos. Se ha añadido el resultado de la reactividad del catalizador CoMn/CB-N con una concentración de 50 mL/min, ya que los resultados obtenidos se asemejan mucho a los del óptimo (100 mL/min). En la tabla 19, se muestran también, junto a los resultados de la temperatura, los resultados de las relaciones I_{2D}/I_G e I_G/I_D .

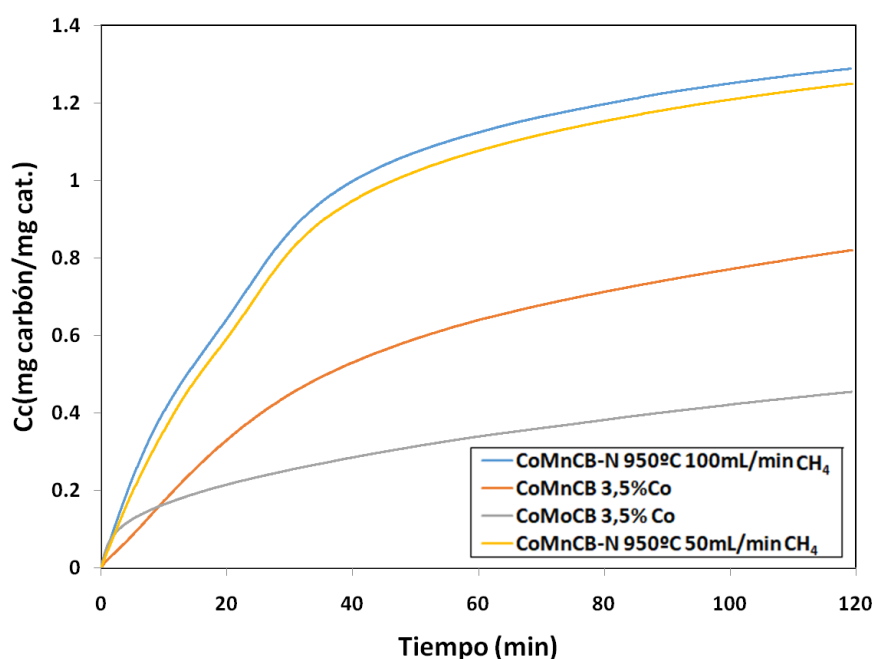


Figura 48: Comparación de la concentración de MNCs obtenidos con los máximos de producción de los tres catalizadores en la variación de corrientes de entrada de metano. Condiciones de operación, H₂: 100 mL/min, 950°C

A 50 mL/min (7,14%), el catalizador CoMn/CB-N, presenta resultados de los valores de la relación I_{2D}/I_G que se corresponden a valores de *FLG*. Tras variar las condiciones de operación, se ha obtenido una mejora en la calidad del material nanocarbonoso obtenido, en comparación con los resultados obtenidos en el óptimo. CH₄

3.4.3. Estudio comparativo de la influencia de la concentración de hidrógeno en la alimentación

Para finalizar, se ha estudiado la influencia de la variación de la corriente de hidrógeno para los catalizadores CoMn/CB-N y CoMo/CB. Los resultados se encuentran en la figura 49.

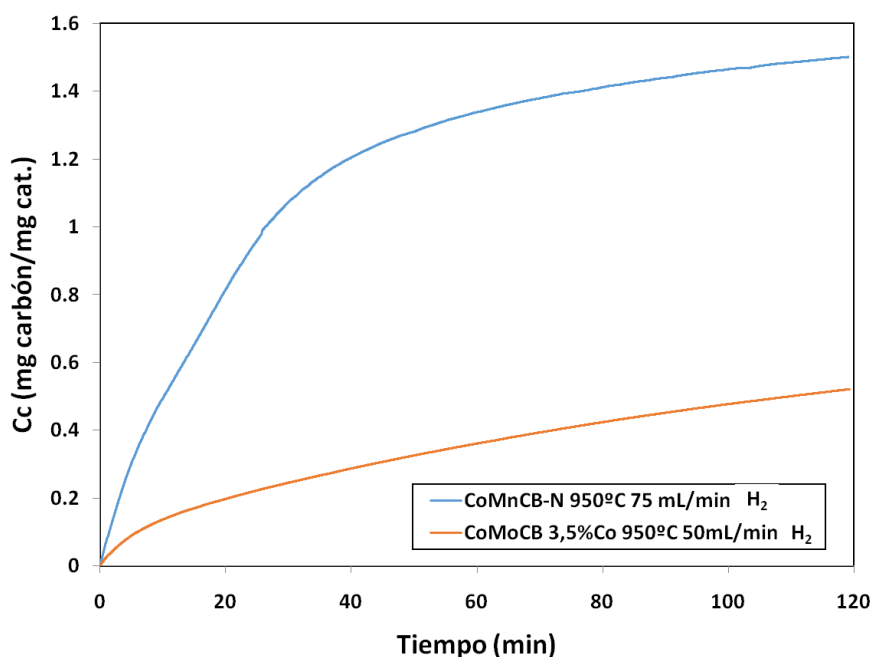


Figura 49: Comparación de la concentración de MNCs obtenidos con los máximos de producción de los tres catalizadores en la variación de corrientes de entrada de hidrógeno. Condiciones de operación, CH₄: 100 mL/min, 950°C

Atendiendo a estos resultados, el catalizador con base de urea, presenta una actividad mucho mayor que el catalizador con Mo.

Si se observan los resultados de la espectroscopía Raman, se aprecia en la tabla 20 que, el carbón formado sobre el catalizador CoMn/CB-N en estas condiciones, presenta resultados asemejables a materiales tipo *FLG*, mientras que el catalizador con Mo, cuenta con valores pertenecientes a *NFC*. De igual manera que en el apartado anterior, un cambio en las condiciones de operación, ha generado un cambio en el tipo de material nanocarbonoso obtenido. Variando la concentración de hidrógeno en la alimentación, se han obtenido MNC de mayor calidad. En cuanto al número de defectos presentes en el catalizador, estos son más marcados en el CoMn/CB-N.

Atendiendo a la velocidad de desactivación de los catalizadores, es el que cuenta con la presencia del Mo, el que más rápido se desactiva de todos ellos. De nuevo se vuelve a corroborar el efecto que presenta en Mn en el catalizador, evitando que se desactive más rápidamente.

Tabla 20: valores de los resultados de la espectroscopía Raman.

		CoMn/CB-N	CoMo/CB
Condiciones		H ₂ : 75 mL/min	H ₂ : 50 mL/min
Punto 1	I_G/I_D	3,55	0,73
	I_{2D}/I_G	0,58	0,3
Punto 2	I_G/I_D	3	0,7
	I_{2D}/I_G	0,85	0,35
Punto 3	I_G/I_D	3,74	2,79
	I_{2D}/I_G	0,82	0,42
Punto 4	I_G/I_D	2,63	0,64
	I_{2D}/I_G	0,8	0,36
Punto 5	I_G/I_D	2,24	5,7
	I_{2D}/I_G	0,71	0,42

4. CONCLUSIONES

Tras analizar los resultados y compararlos entre ellos, se han obtenido una serie de conclusiones, las cuales se exponen a continuación.

El método de síntesis de mineralización de celulosa mediante descomposición térmica en atmósfera reductora ha sido adecuado para la obtención de catalizadores metálicos soportados, Me/CB, con adecuadas propiedades texturales.

Los tres catalizadores ensayados han sido activos en la reacción de descomposición catalítica de metano. Las condiciones de operación utilizadas varían la productividad de MNC depositado sobre el catalizador así como la selectividad hacia el tipo de MNC formado.

La temperatura óptima de reacción para los tres catalizadores es de 950°C. Con esta se obtiene la mayor actividad. Un incremento de la temperatura de reacción produce un aumento de la reacción de descomposición de metano y de desactivación, pesando en este caso más, en el rango de temperaturas estudiado, el incremento de la primera.

De la misma manera, una concentración de 100 mL/min de metano (14,29 % en alimentación) ofrece la mayor cantidad de MNCs en todos los catalizadores dado que, un aumento de la corriente de entrada de metano favorece la carburización, resultado en una mayor cantidad de átomos de carbono disuelto en las partículas metálicas. Para el hidrógeno, los óptimos difieren entre los catalizadores, siendo 75 mL/min (10,7% en alimentación) para el CoMn/CB-N y 50 mL/min (7,14% en alimentación) para CoMo/CB. El hidrógeno presenta dos efectos opuestos, una adsorción competitiva con el metano por los centros activos, y un efecto regenerador evitando la desactivación del catalizador por encapsulamiento. En ambos catalizadores, prevalece el efecto regenerador del hidrógeno.

El catalizador con base de urea muestra una actividad mayor que los otros catalizadores en todas las condiciones estudiadas, atendiendo a los máximos de productividad.

El catalizador con Mo presenta una desactivación más rápida que los otros catalizadores. La causa de esta desactivación se debe a la influencia del Mn para reducir la formación de carbono encapsulante que desactiva el catalizador.

En cuanto a las especies de carbono conseguidas en reacción, tanto la composición del catalizador como las condiciones de operación utilizadas modifican la selectividad hacia el MNC formado.

La presencia de urea en el catalizador mejora su actividad, pero no modifica la selectividad, obteniéndose con los catalizadores CoMn/CB-N y CoMn/CB el mismo tipo de carbón, con una estructura similar al grafito. Al modificar las condiciones de operación, se consigue para el catalizador CoMn/CB-N (7,14 %de CH₄) que el grafito que se ha formado encapsulando las partículas metálicas comience a exfoliarse, consiguiéndose materiales grafénicos tipo *FLG*. Además, la urea afecta a las características texturales de los catalizadores aumentando el área BET

La presencia de Mo en el catalizador no incrementa la actividad, pero mejora la calidad del MNC formado.

Si nos centramos en la intención de la obtención de materiales tipo *FLG*, los resultados que más se asemejan a esta intención son los obtenidos por el catalizador CoMn/CB-N a 950°C CH₄: 50 mL/min, H₂: 100 mL/min. En estas condiciones se obtiene una elevada cantidad de material nanocarbonoso, además de presentar resultados que indican la obtención de materiales tipo *FLG*.

5. BIBLIOGRAFÍA:

1. Ahmed K, Shahid S, Nawaz N. Impacts of climate variability and change on seasonal drought characteristics of Pakistan. *Atmospheric Research*. 2018;214:364-374. doi:10.1016/j.atmosres.2018.08.020
2. Tramblay Y, Somot S. Future evolution of extreme precipitation in the Mediterranean. *Climatic Change*. 2018;151(2):289-302. doi:10.1007/s10584-018-2300-5
3. González Elizondo M, Jurado Ybarra E, González Elizondo S, Aguirre Calderón ÓA, Jiménez Pérez J, Navar Cháidez J de J. Cambio climático mundial: origen y consecuencias. *Ciencia uanl*. 2003;6(3):377-385.
4. Laddha A. Climate Change: Causes and Possible Solutions. *Social Issues Environmental Problems Journal of Research -GRANTHAALAYAH*. 2017;39035:1-3. doi:10.5281/ZENODO.851966
5. Piñeros DM, Alicia C, Moreno P, Aristizábal AJ. Inventario de gases efecto invernadero en la Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano (Utadeo) Inventory of greenhouse gases at the Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano (Utadeo). *Mutis*. 2017;7(2):44-58. doi:10.21789/22561498.1252
6. Centro Tropical de Agricultura. Inventario de Gases de Efecto Invernadero y Contaminantes Criterio para Santiago de Cali. *Inventario de Gases Efecto Invernadero y Contaminantes Criterio*. 2016:132.
7. Hirsch A. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*. 2010;9(11).
8. Latorre N, Cazaña F, Sebastian V, et al. Growth of carbonaceous nanomaterials over stainless steel foams. Effect of activation temperature. *Catalysis Today*. 2016;273:41-49. doi:10.1016/j.cattod.2016.02.063
9. Latorre N, Cazaña F, Sebastián V, Royo C, Romeo E, Monzón A. Effect of the operating conditions on the growth of carbonaceous nanomaterials over stainless steel foams. Kinetic and characterization studies. *Internacional Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2017;15(6). doi:10.1515/ijcre-2017-0121
10. Torres Gamarra D. Nanofilamentos de carbono obtenidos mediante descomposición catalítica de corrientes ricas en metano como precursores de materiales grafénicos. 2016.
11. Karim Abdelkader V. Estructuras hiperramificadas cobre nanotubos de carbono para la obtención de nanopartículas metálicas soportadas: fijación a través de funciones halogenadas y funcionalización directa. 2015. doi:10.1174/021435502753511268
12. Shandakov SD, Kosobutsky A V., Rybakov MS, et al. Effect of gaseous and condensate products of ethanol decomposition on aerosol CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Carbon N Y*. 2018;126:522-531. doi:10.1016/j.carbon.2017.10.064
13. Thomas MAB. Nuevos materiales ultrafuncionales cerámica/nanofibras de carbono. 2010. <http://digital.csic.es/handle/10261/43992>.
14. Martin-Gullon I, Vera J, Conesa JA, González JL, Merino C. Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. *Carbon N Y*. 2006;44(8):1572-1580. doi:10.1016/j.carbon.2005.12.027

15. Journet C, Maser W., Bernier P, et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*. 1997;388(6644):756-758. file:///C:/Users/usuario/Desktop/TFG/REDACCION TFG/papers/INTRODUCCIÓN/Large-scale-production-of-single-walled-carbon-nanotubes-by-the-electric-arc-technique.pdf%0D.
16. Kumar M, Ando Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010;10(6):3739-3758. doi:10.1166/jnn.2010.2939
17. Cazaña F. Síntesis y aplicaciones de nuevos materiales carbonosos: Carbón biomórfico y Grafeno. 2016.
18. Zhang Q, Huang J, Qian W, Zhang Y, Wei F. The Road for Nanomaterials Industry : A Review of Carbon Nanotube Production , Post-Treatment , and Bulk Applications for Composites and Energy Storage. *Small*. 2013;9(8):1237-1265. doi:10.1002/smll.201203252
19. Eatemadi E, Daraee H, Karimkhanloo H, et al. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and mediacal applications. *Nanoscale Res Lett*. 2014;9(1). doi:10.1186/1556-276X-9-393
20. Jhon M. Carbon fiber and carbon nanotubes. *Salem Press Encyclopedia of Science*. 2013.
21. Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007;6(3):183-191. doi:10.1038/nmat1849
22. Novoselov KS, Geim AK, Morozov S V., et al. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Vol 306.; 2004. doi:10.1126/science.1102896
23. Hernandez Y, Lotya M, Rickard D, Bergin SD, Coleman JN. Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery. *LANGMUIR*. 2010;26(5):3208-3213.
24. Katsnelson M, Novoselov N, Geim A. Chiral tunneling and the Klein paradox in grphene. *Nat Phys*. 2006;2:620-625.
25. Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science (80-)*. 2008;321(5887):385-388. doi:10.1126/science.1157996
26. Pop E, Mann D, Wang Q, Goodson K, Dai H. Thermal Conductance of an Individual SWCNTs above RT. *Nano Letters*. 2006;6(1):96-100. doi:10.1021/nl052145f
27. Franceschetti DR. Hydrogen (H). *Salem Press Encyclopedia of Science*. 2013. eds.b.ebscohost.com.roble.unizar.es:9090/eds/detail/detail?vid=1&sid=7942d497-ca6d-467e-b1c8-b43bc5e03d2d%40pdc-v-sessmgr01&bdata=JmxhbmMc9ZXMmc2I0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3D%3D#AN=89474716&db=ers%0D.
28. Pinilla Ibarz JL. Nuevos avances en la Descomposición Catalítica de Metano para la producción de hidrógeno libre de CO2 y materiales de carbono avanzados. *Boletín del Grup Español del Carbón*. 2010;17(1):2-7.
29. Ibrahim AA, Fakeeha AH, Al-Fatesh AS, Abasaeed AE, Khan WU. Methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40(24):7593-7600. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.10.058
30. Brey Sanchez JJ. Hidrógeno y pilas de combustible: seguridad y sostenibilidad energética. *Ambienta: La Revista del Ministerio de Medio Ambiente*. 2012;100:28-37.

31. Steinber M. Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming. *int J Hydrog Energy*. 1999;24(8):771-777.
32. Wang S, Lu GQ, Millar GJ. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. *Energy and Fuels*. 1996;10(4):896-904. doi:10.1021/ef950227t
33. Abbas HF, Wan Daud WMA. Hydrogen production by methane decomposition: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35(3):1160-1190. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.036
34. (RAE) RA de la L. Biomasa.
35. Romanelli GP, Ruiz DM, Pasquale GA. *Química de La Biomasa y Los Combustibles*. ((EDULUP) E de la UN de LP, ed.); 2017.
36. Mckendry P. Energy production from biomass (part 1)- overview of biomass. *Bioresource Technology*. 2002;83(2002):37-46.
37. Greil P, Lifka T, Kaendl A. Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*. 1998;18(14):1961-1973. doi:10.1016/S0955-2219(98)00156-3
38. Mann S. Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry. *Nature*. 1993;365(6446):499.
39. Chueca Cía J, Lampre Vitaller F. *Los Glaciares Altoaragoneses*. primera. (instituto deEstudios Altoaragoneses, ed.). Huesca; 1994.
40. Orlova TS, Kardashev BK, Smirnov BI, Pardo AG, Rico JR, Fernandez JM. Microstructure , Elastic and Inelastic Properties of Partially Graphitized Biomorphic Carbons. 2015;57(3):586-591. doi:10.1134/S106378341503018X
41. Losic D, Mitchell JG, Voelcker NH. Fabrication of gold nanostructures by templating from porous diatom frustules. *New Journal of Chemistry*. 2006;30(6):908. doi:10.1039/b600073h
42. Catalyst (chemistry). *Press Encyclopedia of Science*. 2016. <http://roble.unizar.es:9090/login?url=http://search.ebscohost.com.roble.unizar.es:9090/login.aspx?direct=true&db=ers&AN=87321403&lang=es&site=eds-live>.
43. Tomás Alonso F, Ruiz Gimeno J. *Catálisis Heterogénea*. Murcia; 1996.
44. Masel RI. *Chemical Kinetics and Catalysis*. New York; 2001.
45. Satterfield CN. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. 2nd ed. Krieger Publishing Company; 1996.
46. Besseau R, Sacchi R, Pérez-lopez P, Blanc I. LCA _ WIND _ DK: temporally , geographically and technologically-sensitive life cycle inventories for the Danish wind turbine fleet. 2017. doi:10.1016/j.carbon.2013.06.034
47. Pringsheim P. Der Ramaneffekt, ein neuer von C. V. Raman entdeckter Strahlungseffekt. *Naturwissenschaften*. 1928;16(31):597-606. doi:10.1007/BF01494083
48. Raman C V., Krishnan KS. A new type of secondary radiation [11]. *Nature*. 1928;121(3048):501-502. doi:10.1038/121501c0
49. Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureyns J, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon N Y*. 1994;32(8):1523-1532. doi:10.1016/0008-6223(94)90148-1
50. Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and

- graphene layers. *Physical Review Letters*. 2006;97(18):187401. doi:10.1103/PhysRevLett.97.187401
51. Gupta A, Chen G, P J, Tadigadapa S, Eklund PC. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n- Graphene Layer Films. *Nano Letters*. 2006;6(12):2667-2673.
52. Gerhard E, Helmut K, Ferdi S, Jens W. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. (Jens W, ed.). Weinheim: WileyVCH; 1997.
53. Brunauer S, Emmett P., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *American Chemical Society*. 1938;60:309-319.
54. Lippens BC, de Boer JH. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*. 1965;4(3):319-323. doi:https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6
55. Rhim YR, Zhang D, Fairbrother DH, et al. Changes in electrical and microstructural properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature. *Carbon N Y*. 2010;48(4):1012-1024. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.020
56. Xie X, Goodell B, Zhang D, et al. Characterization of carbons derived from cellulose and lignin and their oxidative behavior. *Bioresource Technology*. 2009;100(5):1797-1802. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.057
57. Zwinkels MFM, JÄRÅS SG, Menon PG, Griffin TA. Catalytic Materials for High-Temperature Combustion. *Catalysis Reviews*. 1993;35(3):319-358. doi:10.1080/01614949308013910
58. Latorre N, Cazaña F, Martínez-Hansen V, Royo C, Romeo E, Monzón A. Ni-Co-Mg-Al catalysts for hydrogen and carbonaceous nanomaterials production by CCVD of methane. *Catalysis Today*. 2011;172(1):143-151. doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.038
59. Villacampa JI, Royo C, Romeo E, Montoya JA, Angel P Del, Monzón A. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts: Reaction and regeneration studies. *Applied Catalysis A: General*. 2003;252(2):363-383. doi:https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00492-7
60. Latorre N, Cazaña F, Sebastián V, Royo C, Romeo E, Monzón A. Effect of the operating conditions on the growth of carbonaceous nanomaterials over stainless steel foams. Kinetic and characterization studies. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2017;15(6):1-17. doi:10.1515/ijcre-2017-0121
61. Calizo I, Bejenari I, Rahman M, Liu G, Balandin AA. Ultraviolet Raman Microscopy of Single and Multi-layer Graphene. *Journal of Applied Physics*. 2009;106(4):1-18.
62. Cazaña F, Latorre N, Tarifa P, Labarta J, Romeo E, Monzón A. Synthesis of graphenic nanomaterials by decomposition of methane on a Ni-Cu/biomorphic carbon catalyst. Kinetic and characterization results. *Catalysis Today*. 2018;299(March 2017):67-79. doi:10.1016/j.cattod.2017.03.056
63. Rhim YR, Zhang D, Fairbrother DH, et al. Changes in electrical and microstructural properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature. *Carbon N Y*. 2010;48(4):1012-1024. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.020
64. Latorre N, Cazaña F, Martínez-Hansen V, Royo C, Romeo E, Monzón A. Ni-Co-Mg-Al catalysts for hydrogen and carbonaceous nanomaterials production by CCVD of methane. *Catalysis Today*. 2011;172(1):143-151. doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.038
65. Villacampa JI, Royo C, Romeo E, Montoya JA, Angel P Del, Monzón A. Catalytic

- decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts: Reaction and regeneration studies. *Applied Catalysis A: General*. 2003;252(2):363-383. doi:[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00492-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00492-7)
66. Latorre N, Cazaña F, Sebastian V, et al. Growth of carbonaceous nanomaterials over stainless steel foams. Effect of activation temperature. *Catalysis Today*. 2016;273:41-49. doi:10.1016/j.cattod.2016.02.063
 67. Guo F, Xu JQ, Chu W. CO₂ reforming of methane over Mn promoted Ni/Al₂O₃ catalyst treated by N₂ glow discharge plasma. *Catalysis Today*. 2015;256(Part 1):124-129. doi:10.1016/j.cattod.2015.02.036
 68. Yahyazadeh A, Khoshandam B. Carbon nanotube synthesis via the catalytic chemical vapor deposition of methane in the presence of iron , molybdenum , and iron – molybdenum alloy thin layer catalysts. *Results in Physics*. 2017;7:3826-3837. doi:10.1016/j.rinp.2017.10.001