

Trabajo fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Síntesis de Nanotubos de Carbono Mediante
Descomposición Catalítica de Metano Con
Catalizadores de Ni-Cu/Carbón Biomórfico

Autor

Jairo Labarta Otín

Director

Antonio Monzón Bescós

Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA)

Curso 2013/2014

Síntesis de Nanotubos de Carbono Mediante Descomposición Catalítica de Metano Con Catalizadores de Ni-Cu/Carbón Biomórfico

Resumen

Dentro del campo de la nanotecnología, la síntesis de nanofibras y nanotubos de carbono (NFCs y NTCs) es el campo en el que se enmarca este “Proyecto fin de Grado”. Dichos materiales poseen unas propiedades, tanto químicas como físicas, excepcionales, por lo que las investigaciones relacionadas con los mismos se han incrementado notablemente en las últimas dos décadas.

No obstante, dado el poco tiempo que llevan descubiertas estas formaciones carbonosas, existen numerosos aspectos relacionados con las mismas que no están determinados.

En este proyecto se han utilizado catalizadores de Ni/Cu soportados sobre carbón biomórfico, obtenidos a partir de la descomposición térmica de estructuras de origen biológico.

Los objetivos de este proyecto pasan, tanto por autenticar el funcionamiento de un tipo de catalizador biomórfico, como de reafirmar que dicho proceso se ajusta al modelo desarrollado anteriormente creado y desarrollado por el equipo de investigación del Prof. Antonio Monzón.

Dicho modelo se basa en cuatro procesos bien diferenciados: i) descomposición del hidrocarburo, ii) formación del carburo superficial, iii) nucleación, precipitación y crecimiento iv) desactivación del catalizador. A partir de estas etapas, se ha desarrollado un modelo cinético cuyos parámetros serán determinados a partir de datos obtenidos de experimentos mediante técnicas “in situ”.

Para finalizar, se ha estudiado la influencia de la temperatura de reacción y la concentración de hidrógeno en la mezcla en la obtención del material nanocarbonoso.

Índice

1. Introducción y objetivos	5
2. Experimental	9
2.1 Preparación del catalizador.....	11
2.2 Métodos de caracterización.....	11
3. Modelo cinético	15
4. Resultados experimentales y discusión	23
4.1 Influencia de la temperatura.....	24
4.2 Influencia de la composición de la alimentación.....	31
5. Conclusiones	36
6. Bibliografía	38
7. Anexos	40
A.1 Sistema termogravimétrico.....	40

1. Introducción y objetivos

Las múltiples aplicaciones de los nanotubos de carbono (NTC) y de otros materiales carbonosos, que son debidas al gran número de propiedades que estos poseen, han incentivado su estudio y desarrollo en las últimas décadas. [1]

Su resistencia mecánica y su rigidez son ideales para el refuerzo de plásticos compuestos; su alta relación dureza-densidad los hace muy indicados para la fabricación de estructuras en la industria aeroespacial. También pueden ser útiles como resortes y amortiguadores ya que su estructura hueca les permite contraerse y recuperarse sin peligro de rotura.

También son notables sus propiedades térmicas. Esto los convierte en excelentes componentes de microelectrónica ya que la baja conductividad térmica en la dirección transversal del nanotubo así como la alta conductividad en la dirección longitudinal los hace excelentes radiadores.

Otras aplicaciones pueden ser el almacenamiento de gases como el hidrógeno, debido a que los nanotubos se empapan de gas en condiciones de temperatura y presión no muy altas. Por último, en función de la estructura del nanotubo de carbono, éstos pueden ser utilizados como materiales dieléctricos, aislantes o superconductores. [2]

Este tipo de estructuras carbonosas fueron descubiertos en 1991 y desarrollados a partir de ese año. Los NTC son materiales formados únicamente por carbono, donde la unidad básica es un plano grafitico enrollado. Sin embargo, otro tipo de configuración adoptada por los átomos de carbono es la nanofibra (NFC). A la hora de definir la estructura de las NFC se las tiende a considerar como materiales intermedios entre las fibras micrométricas y los nanotubos. [3]

El número de capas enrolladas por las que está formado un nanotubo determina si éste es de pared sencilla (SWNT) o de pared múltiple (MWNT). Los (SWNT) están compuestos por una capa perfecta de grafeno enrollada en forma de cilindro y cerrada en los extremos por dos mitades de un fullereno. Por otro lado, los nanotubos de pared múltiple (SWNTs) son concéntricos con diámetros crecientes y dispuestos de forma coaxial. [3]

La síntesis de nanotubos de carbono se basa principalmente en la deposición de átomos de carbono, extraídos previamente de algún material carbonoso, sobre catalizadores de tipo metálico. Según el origen del carbono y el tipo de energía utilizados en la síntesis, los métodos existentes son: i) *descarga por arco*, mediante la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos de grafito; ii) *vaporización por láser*, incidiendo con pulsos de láser sobre

cilindros también del tipo grafitico y; iii) *deposición química en fase vapor*, mediante la descomposición de la fuente de carbono, generalmente en una atmósfera reductora, seguida por la deposición del mismo. [3]

De los tres métodos mencionados, la deposición catalítica por vapor (CCVD) es, probablemente, la técnica de crecimiento más utilizada. [1] Dicha técnica permite sintetizar NTC de una manera sencilla, con un consumo menor de energía y un mayor rendimiento, aunque es más complicado obtener nanotubos de carbono de elevada pureza. [3]

El hidrógeno formado en las CCVD convierte a este proceso en un método de producción limpio de hidrógeno pues no se genera ningún gas contaminante del tipo del CO_2 , NO_x y SO_x . No se da el caso, por ejemplo, en el reformado con vapor de agua utilizado para la producción de hidrógeno donde se produce CO_2 . [2]

En este tipo de reacción (CCVD) cobra un gran protagonismo el papel del catalizador utilizado ya que es el causante de que la energía necesaria para la formación del nanotubo sea mucho menor que en las síntesis por electricidad o por láser y determina la estructura de los nanotubos de carbono obtenidos. [3] La característica que más influye a la hora de seleccionar un catalizador en una reacción es la capacidad que éste tiene, tanto de adsorber, como de redissolver el reactante permitiendo que la reacción se pueda llevar a cabo. Deben ser átomos que posean estados de energía degenerados de baja energía que permitan cambios bruscos de carga. Sin embargo, hay más factores que determinan la fuerza que un metal tiene a la hora de catalizar una reacción. La estructura de la partícula metálica influye en el grado de coordinación entre los átomos ya que a un mayor índice de coordinación, es mayor el grado de estados degenerados que ésta tiene. [2]

Estudios previos indican que el Fe, el Co y el Ni, así como sus aleaciones, son los metales más activos que se utilizan en la catálisis de este tipo de procesos ya que poseen una entalpía de adsorción intermedia. [4]

Dado que el método CCVD y la ciencia de los nanotubos de carbono son unas ciencias relativamente jóvenes, no existe un consenso a la hora de establecer un modelo que describa el proceso de síntesis de los nanotubos de carbono con éste método. No obstante, sí que hay una amplia mayoría de autores que consideran que el mecanismo pasa por las siguientes etapas: [5]

- 1) Craqueo del hidrocarburo dando como resultado carbón e hidrógeno
- 2) Formación de carburos en la superficie del catalizador
- 3) Nucleación y precipitación del carbono
- 4) Desactivación del catalizador

Es de destacar que las partículas metálicas no mantienen su centro activo en funcionamiento de un modo indefinido. Este fenómeno es la denominada desactivación del catalizador. A medida que transcurre el tiempo, se observa que la curva que representa el peso de carbón depositado sobre una muestra de catalizador adquiere un carácter asintótico. [3] Esta desactivación puede ser debida a diversos motivos:

a) Encapsulamiento de las partículas metálicas por coque. La disociación del hidrocarburo forma estructuras residuales de carbono que cubren el centro activo del catalizador. La gasificación mediante vapor de agua o hidrógeno del coque de una manera parcial disminuye este efecto. [1,3,6]

b) Gasificación del catalizador por gases como el hidrógeno, el oxígeno o el vapor de agua, que impiden que el metano pueda llegar a las partículas de metal. Este aspecto es de mayor relevancia en el método de deposición por vapor ya que es muy importante alcanzar un equilibrio entre los gases inertes y los gases reactivos a la hora de configurar la alimentación de los gases en el reactor. Dicho equilibrio debe impedir tanto el encapsulamiento como la gasificación del catalizador de la mayor manera posible. [6]

c) Sinterización de las partículas metálicas al disolverse las partículas pequeñas en las grandes y aumentando el tamaño de éstas. Esto produce que el centro activo del catalizador se vea separado del carbono. Este fenómeno se reduce si hay presencia de vapor de agua. [1,6]

d) Impedimento estérico debido a que los nanotubos de carbono en su crecimiento, chocan unos con otros o con alguna partícula cercana provocando una presión que impide el paso de la fase carburo a la fase grafeno frenando el crecimiento. [1]

Así pues, queda de manifiesto que crear un modelo cinético para las reacciones de síntesis de nanotubos de carbono es muy complejo ya que se necesitan ecuaciones muy extensas para cubrir todos los procesos mencionados sin que las variables que componen dichas ecuaciones se solapen entre sí. [1]

Por lo mencionado anteriormente, un objetivo de éste proyecto fin de grado es fijar unas bases para la creación de un modelo cinético que se ajuste lo máximo posible al proceso de síntesis de nanofibras y nanotubos de carbono mediante el método de deposición al vapor con un hidrocarburo y un catalizador predeterminados.

El equipo de investigación del Prof. Antonio Monzón está involucrado desde hace tiempo en el desarrollo de métodos de producción y búsqueda de aplicaciones catalíticas de nanotubos y nanofibras de carbono. En este proyecto se pretende aplicar catalizadores

metálicos soportados en carbones biomórficos (Ni-Cu/CB) en la síntesis de materiales nanocarbonso de alto valor añadido.

Este tipo de catalizadores han sido sintetizados utilizando como plantilla diversas estructuras formadas en procesos biológicos. Dicho proceso recibe el nombre de *Mineralización Biomórfica*. [7-10] Aunque la imitación de los distintos niveles existentes en los tejidos biológicos dista de ser completa, con este método, se consiguen tener una gran variedad de materiales cerámicos microestructurados a partir de los conocidos como lignocelulósicos (biomasa). [11,12]

Los materiales vegetales (madera, palmas o hierbas) presentan morfologías porosas, anisotrópicas, con una excelente resistencia a baja densidad, alta rigidez y elasticidad, y una gran tolerancia al daño, tanto en la micro-, como en la macro-escala. [13,14] Todo esto provoca que sean materiales excelentes para soportar las condiciones de trabajo en las que un elemento catalítico realiza sus funciones.

La producción de materiales biomórficos se realiza generalmente mediante dos técnicas: reactivas o de moldeo.

La etapa reactiva se compone, en primer lugar de una conversión de la plantilla bio-orgánica en materiales biomórficos a través de una pirolisis. A continuación, los productos paran un proceso de carbonización con metales del tipo Si, Ti o Zr con el fin de obtener los correspondientes carburos micro-estructurados. Paralelamente, si previo a la etapa de conversión en atmosfera reductora/inerte, el material vegetal original es impregnado, o recubierto mediante "washcoating", con precursores catalíticos metálicos, tras la descomposición se obtiene un catalizador constituido por un soporte carbonoso biomórfico (CB) con nanopartículas de metal. Ni, Cu, Pd, Au, Si, Al, dispersas en su superficie. [15]

Las técnicas de moldeo se basan en recubrir la superficie interna de la plantilla bio-orgánica original con soles de óxido de baja viscosidad. Tras esta etapa se lleva a cabo una oxidación con aire a alta temperatura, en la cual se consolida la estructura mineral del óxido contenido en el sol de partida, y se quema la plantilla orgánica original. [16]

Ya que una de las finalidades de este trabajo es conocer las propiedades de los catalizadores biomórficos basados en Ni-Cu se ha utilizado la técnica de síntesis reactiva la cual que permite fabricar el catalizador a estudiar.

Dado que este tipo de catalizador es la primera vez que se utiliza, los objetivos a alcanzar con este proyecto fin de grado son los concernientes al estudio de un nuevo material.

Se va a investigar el efecto del catalizador en reacciones de síntesis de materiales nanocarbonosos (NTCs y NFCs) realizando ensayos de crecimiento de dichos materiales sobre el catalizador mencionado.

Para ello se pretende realizar un estudio del efecto de las condiciones de operación (principalmente temperatura de reacción y concentración de hidrógeno) sobre la velocidad de crecimiento de los materiales a sintetizar. Posteriormente se tratará de establecer una relación entre la morfología de los materiales generados y las condiciones de operación.

Por otro lado, y como se ha explicado anteriormente, el equipo de investigación viene desarrollando un modelo cinético de crecimiento de carbón el cual será adaptado y aplicado a los datos experimentales obtenidos, con objeto de analizar el efecto de las condiciones de operación sobre cada etapa de crecimiento de carbón.

2. Experimental

En vista de lo mencionado en el capítulo anterior la parte experimental consistirá principalmente, tanto en el almacenamiento de la evolución del peso del carbón depositado como en la caracterización posterior de las muestras.

En el caso del estudio de la influencia, en el crecimiento de las fibras carbonosas, tanto de la temperatura de reacción como de la composición de la mezcla de gas que entra en contacto con la muestra de catalizador. Esto se debe a que las funciones intrínsecas del modelo dependen de las magnitudes nombradas anteriormente. Por ello se realizarán ensayos a temperatura variable con una composición constante y viceversa.

El gas a utilizar es metano ya que es relativamente más activo que otros hidrocarburos de cadenas más largas y menos peligroso que otros de cadena corta como el etileno o el acetileno.

De los tres metales nombrados anteriormente, (Fe, Ni y Cu) el Fe necesita una mayor energía de activación. Por este hecho, se eligió una aleación de Ni-Cu dado que los catalizadores basados en Ni combinados con Cu presentan una elevada reactividad a temperaturas relativamente bajas. El catalizador preparado contenía un 5% en peso de níquel ya que una concentración alta de este metal provoca un mayor encapsulamiento por coque al reducirse la capacidad de desorción y, por tanto, el catalizador se desactiva antes. [2]

Los métodos de toma de datos, necesarios para una correcta comprobación del modelo, se basan en técnicas *'in situ'*. [6] Para ello se ha utilizado un sistema

termogravimétrico gracias al cual se determina el peso de carbón depositado y la temperatura de reacción a lo largo del tiempo.

El sistema termogravimétrico consiste en una termobalanza que permite depositar una mezcla de gases sobre una pequeña cantidad de catalizador en el interior de un horno. Todo es controlado por ordenador mediante un sistema de comandos. En la figura 1 se puede observar el sistema termogravimétrico utilizado en las reacciones. El anexo A.1 contiene una descripción de dicho sistema así como el funcionamiento y la metodología llevada a cabo en cada uno de los ensayos realizados.

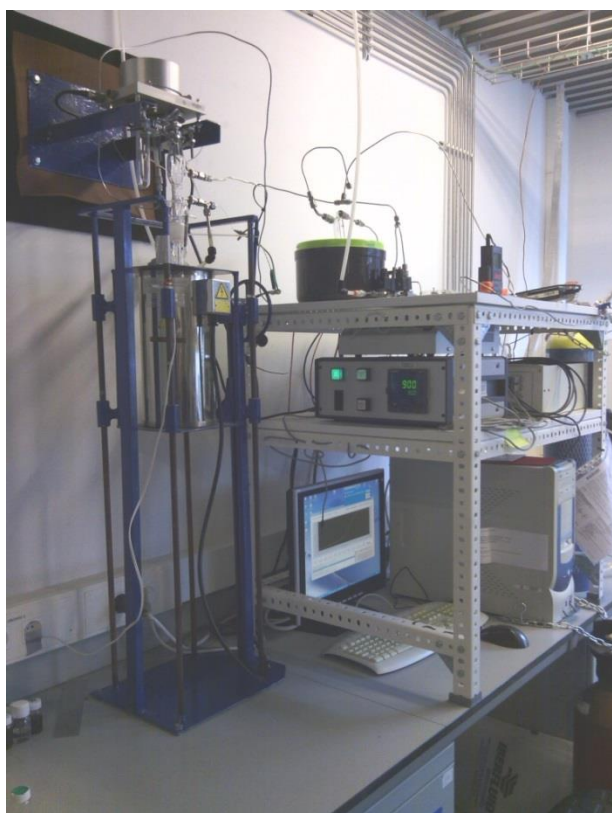


Figura 1. Sistema termogravimétrico

Finalmente, es necesario identificar los materiales depositados sobre el catalizador, por lo que se es preciso caracterizar las muestras de catalizador una vez haya finalizado la reacción. Para ello se emplearon las siguientes técnicas:

i) Microscopio electrónico de barrido (SEM). El funcionamiento de este microscopio se basa en lanzar un haz de electrones sobre la superficie a estudiar. Estos electrones rebotan y son captados por un detector que los convierte en una imagen incolora. Son especialmente útiles para captar amplias superficies a una alta resolución debido a la gran profundidad de campo que presentan. [17,18]

ii) Microscopio electrónico de transmisión (TEM). Así como en el SEM los electrones rebotan sobre la muestra siendo éstos captados por un sensor, en el TEM parte de

los electrones atraviesan la muestra llegando a un sistema de imanes que amplifican la imagen. Este sistema es más indicado para observar muestras de un modo más detallado ya que permite observar con una resolución mucho mayor. [17]

iii) Espectroscopía Raman. Se hace incidir un haz de luz monocromática sobre la muestra para más tarde examinar la luz dispersada. De esta forma se pueden conocer las características moleculares de la muestra. [19]

En la parte 2.2 de este capítulo se detallan los mecanismos de las técnicas anteriores.

2.1 Preparación del catalizador

Para la síntesis del catalizador bimetálico de Ni-Cu (5%-0,4%) se ha preparado una mezcla de celulosa y una sal metálica que contiene Ni y Cu.

Se ha elegido papel de filtro de la marca Prat Dumas 210 por su bajo contenido en cenizas (contenido máximo 0,02%), representando una solución intermedia entre el papel cuantitativo sin cenizas (máximo 0,002%) y el papel cualitativo bajo en cenizas (máximo 0,06%).

En primer lugar, se toma el papel, absolutamente seco, y se impregna con una disolución acuosa de una sal mixta de Ni y Cu en la proporción necesaria para obtener la concentración final.

Después se introduce la mezcla en un horno durante 12 horas aumentando la temperatura hasta 80°C con una rampa de 2°C/min para eliminar toda el agua que pueda haber en la mezcla. Una vez seco, se corta en trozos más pequeños para una mejor manipulación.

A continuación, se introduce la pasta en un reactor tubular a 500°C aumentando la temperatura con una rampa de 42°C/min hasta su total calcinación. El flujo de gases en el reactor es de 600mL/min con una concentración de un 5% de H₂ y un 95% de N₂.

Finalmente se extrae la mezcla del horno y se muele en un mortero quedando con un aspecto de polvo.

2.2 Métodos de caracterización

La manera de identificar las estructuras formadas en los ensayos realizados en el sistema termogravimétrico se ha llevado a cabo mediante técnicas de caracterización basadas en microscopía y espectroscopía.

Con ello se consigue analizar la naturaleza de los materiales carbonosos obtenidos en reacción. Esto permite un mayor conocimiento de la actividad, estabilidad y selectividad del catalizador, y del mecanismo de la reacción de descomposición catalítica de metano.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Como se ha comentado brevemente en la introducción de este proyecto, en el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

Este método tiene una doble función, obtener una imagen de apariencia tridimensional de la muestra y a la vez revelar la composición química de la superficie.

Esto se consigue ya que son dos tipos de electrones los que rebotan de la muestra una vez ha sido lanzado el haz: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados.

Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra, mientras que una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

En este proyecto, las imágenes obtenidas, que se muestran en capítulos posteriores, servirán para observar las superficies resultantes de los experimentos mediante la deposición por metano.

El sistema utilizado por el equipo de investigación ha sido un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL, modelo JSM 6400, perteneciente al Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza. Este equipo puede generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados con tensiones desde 0,2 a 40 kV. Permite observaciones de hasta 3,5 nm de resolución. Lleva acoplado un sistema computerizado de análisis de la energía de los Rayos X dispersados eXL-10 de LINK ANALYTICAL.

La preparación de las muestras se ha realizado por electrodeposición de una delgada película de oro sobre las mismas.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión posibilita el poder observar con una escala nanométrica la morfología de una muestra.

Como con el microscopio de barrido, en este trabajo se ha utilizado esta técnica para determinar la estructura y las características de los NTC depositados sobre el catalizador.

A diferencia del microscopio de barrido, en el microscopio de transmisión los electrones lanzados sobre la muestra, no rebotan en ella sino que la atraviesan. Concretamente esta técnica se fundamenta en la interacción con la materia de un haz monocinético (de electrones), acelerado bajo una diferencia de potencial de varios cientos de kilovoltios, que es colimado, enfocado y manejado por distintas lentes electromagnéticas. El paso de este haz de electrones a través de una muestra de bajo espesor da lugar, además del haz transmitido, a varios haces difractados. El enfoque de estos haces difractados por la lente objetivo en el plano focal trasero origina un diagrama de difracción de electrones, mientras que su enfoque en el plano imagen permite obtener una proyección en dos dimensiones de la porción de material observado.

Las muestras, tras estar en suspensión de etanol, se introducen en una rejilla de cobre y se espera a la evaporación del etanol.

Las micrografías han sido realizadas con un microscopio TEM 300KV Philips CM30, perteneciente al Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza.

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman permite identificar componentes y estructuras pues cada espectro vibracional "Raman" es único para cada tipo de material y sirve como una "huella digital".

Dicho método aporta información a nivel molecular de la naturaleza de los enlaces químicos y de la simetría de una muestra. Por lo tanto, esta técnica puede ser utilizada como un medio identificativo, dado que el conjunto de vibraciones atómicas es específico para cada fase de un compuesto.

El fundamento de esta técnica consiste en irradiar una muestra con un haz láser cuya λ puede ir desde el UV hasta el infrarrojo. La interacción entre la radiación incidente y la muestra a estudio produce una excitación de las moléculas. A esta excitación le sigue un proceso de relajación hacia un estado de energía más estable, que puede darse de dos formas distintas. Las moléculas regresan al estado energético en el que se encontraban, liberando una energía igual a la absorbida. Esto sucede en la mayoría de los casos y constituye la dispersión elástica. Las moléculas no regresan a su estado de energía inicial, por lo que liberan una energía diferente a la absorbida. Este tipo de dispersión, conocido como dispersión inelástica, es la base del fenómeno Raman.

El carbono, según los enlaces formados, forma diferentes redes de átomos. En la figura 2 se pueden observar las diferentes fases formadas por carbono.

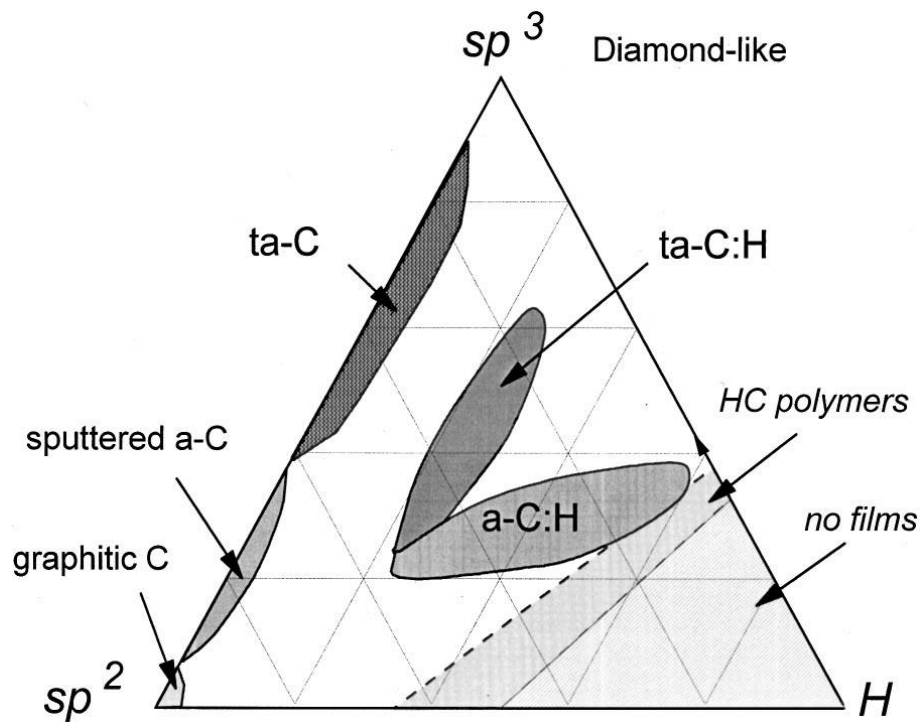


Figura 2. Diferentes formaciones de carbono según el enlace establecido

En el caso del crecimiento de NTC sobre catalizadores metálicos, el carbono generado puede ser gráfico o amorfo. Los orbitales sp^2 forman enlaces π , los que provocan la absorción de energía en torno a 1590 cm^{-1} generando un pico llamado banda G . Por otra parte, los materiales amorfos, con átomos de hidrógeno intercalados son los responsables de los picos formados a 1350 cm^{-1} llamados banda D . Comparando la intensidad de las bandas D y G se puede determinar la cantidad de carbón de cada tipo formado.

En este trabajo, la espectroscopía Raman ha sido utilizada para determinar las características y el tipo de carbón depositado sobre el catalizador después de la reacción. Los ensayos han sido realizados mediante un microscopio Raman de la marca WiTec modelo Alpha 300 con un haz láser de 532 nm .

3. Modelo cinético

Como se ha explicado en la parte de la introducción, el modelo de crecimiento de los nanotubos de carbono está basado en el desarrollo de la estructura carbonosa con origen en las partículas metálicas del catalizador. [8]

En la figura 3 se puede ver un esquema de las fases por las que pasa un átomo de carbono desde que se aproxima al catalizador, en forma gaseosa, hasta que forma parte del nanotubo o la nanofibra de carbono. [19]

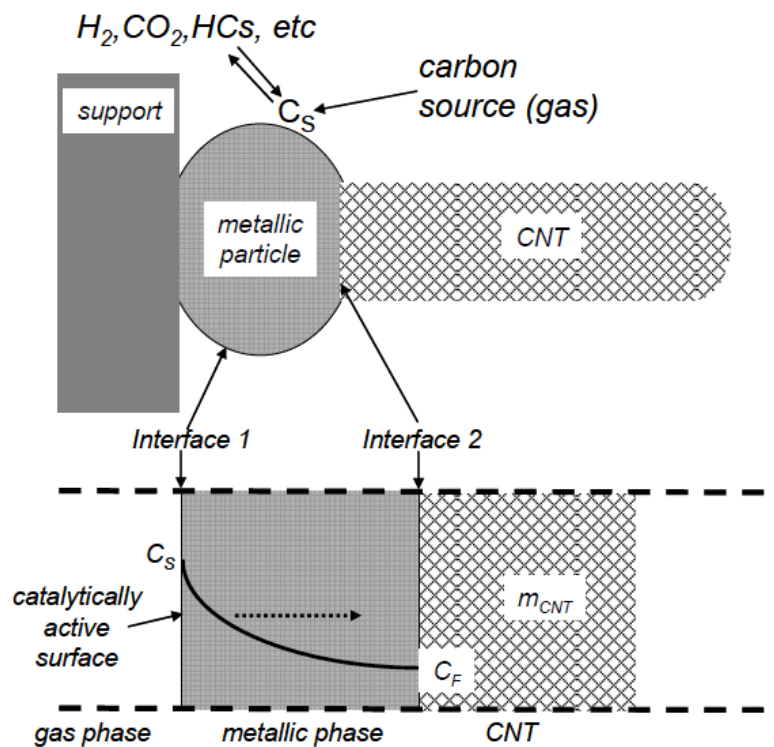


Figura 3. Esquema de crecimiento de los NTCs

Como puede observarse, el mecanismo de crecimiento se basa en la interacción de los átomos entre las diferentes fases que se forman durante la reacción y por las que van pasando los átomos de carbono. [4]

Estas fases, por las que se mueve el carbono, son:

- Fase gaseosa.** Se compone principalmente de nitrógeno que actúa de gas inerte. El resto de la mezcla está formada por algún hidrocarburo y por hidrógeno. El hidrocarburo es el gas que debe proporcionar el carbono al nanotubo mientras

que el hidrógeno debe impedir que se formen las cápsulas de carbón residual en torno a los centros activos de los catalizadores. [2,4]

- b) **Fase metálica.** Se da dentro de la partícula metálica del catalizador. Está formada por los átomos de los metales que componen el catalizador así como de átomos de carbono provenientes de la fase gaseosa y que se han disuelto en la masa metálica. [4]
- c) **Fase carbonosa.** Es el nanotubo en sí. Se compone de capas de grafito enrolladas de manera concéntrica. [3]

El modelo propuesto anteriormente al desarrollado por el grupo de investigación de Monzón [20] comienza con la descomposición del hidrocarburo dando hidrógeno y carbono, propuesto por Alstrup [21]. El carbono resultante interacciona con los átomos metálicos en la superficie de la partícula de catalizador formando moléculas metaestables de carburos metálicos. Dado que no son estructuras suficientemente estables, los carburos se disgregan de nuevo dejando átomos de carbón libres sobre la superficie metálica creando una mezcla de carburos metálicos con átomos de carbón libres.

El carbono libre, dado que encuentra zonas con menor potencial químico, viaja por la estructura metálica hacia las zonas de menor potencial químico de dos maneras: atravesando la estructura metálica y por la superficie de la partícula sin penetrar en ella. [1]

Para penetrar en la masa metálica, los átomos de carbono se disuelven entre los átomos metálicos quedando una mezcla interna compuesta por carbono y metal. [1,6]

Según Puretzki, el carbono libre forma capas desordenadas que se disuelven en la superficie metálica creando un 'fundido' superficial. De esta manera, los átomos de carbono y, puesto que ese 'fundido' tiene una mayor difusividad, viajan por esa capa donde finalmente precipitan formando el nanotubo [22].

Para explicar el crecimiento de los nanotubos de carbono, Helveg et al. propone que es necesaria una difusión superficial que provoque una formación y una reestructuración de capas carbonosas en el borde de la partícula metálica creándose las primeras capas de grafeno [23].

Lin et al. comparan las dos vías de difusión (superficial e interna) y concluye que la difusión superficial, debido a que las estructuras metálicas tienen un menor número de coordinación en la cara exterior, tiene una fuerza de activación menor y por tanto una mayor capacidad de circulación. De modo que establece que la difusión superficial contribuye de un modo semejante al crecimiento del nanotubo como la difusión interna. Todo esto provoca que

si en un punto de la superficie, la concentración de carbón alcanza un límite, este precipita formándose la primera capa de grafeno y con ella el inicio del nanotubo [24].

El modelo propuesto por Monzón et al. [20] tiene en consideración ambas vías de suministro de carbono subrayando la influencia del efecto autocatalítico del propio carbono que se va formando.

El carbono depositado, tanto el grafitico como el amorfo, tiene también la capacidad de descomponer el hidrocarburo circundante. De esa descomposición sale también carbono que se va depositando como el carbono proveniente del catalizador.

Por lo tanto, el cálculo del carbono total depositado en el nanotubo se podría expresar como:

$$C_T = C_P + C_A \quad \Rightarrow \quad r_T = r_P + r_A \quad \therefore \quad \frac{dC_T}{dt} = \frac{dC_P}{dt} + \frac{dC_A}{dt} \quad \text{Ec. (1)}$$

A continuación se detallan los diferentes desarrollos aplicados en el cálculo de cada una de las velocidades de deposición. Para dichos cálculos, se tendrán en cuenta las desactivaciones de cada uno de los componentes de las partículas del catalizador: la desactivación irreversible del metal y la desactivación reversible del carbono residual.

Cinética de crecimiento del carbón primario (C_p)

Como se ha comentado anteriormente, aunque el catalizador sufre una desactivación irreversible, parte de éste continúa descomponiendo el hidrocarburo gaseoso y difundiendo por su interior o por su superficie los átomos de carbono que terminan depositándose en el nanotubo. El continuo crecimiento de la estructura grafitica se debe a que el propio nanotubo es un estabilizador termodinámico que absorbe la energía libre creada por la alta concentración de átomos de carbono en la interfase NTC-metal (interfase 2).

De modo que la velocidad de difusión-precipitación, determinará la velocidad de crecimiento del nanotubo. Separando las dos velocidades de reacción, como se muestra en la ecuación 1, y tomando solamente la velocidad de formación del carbón primario, r_p , ésta se puede expresar en función de la actividad del catalizador carbonoso original, a_p , y del grado de carburización θ_s , a partir de la siguiente ecuación:

$$r_P = \frac{dC_P}{dt} = r_{P_0} \cdot \theta_S \cdot a_P \quad \Leftrightarrow \quad a_P = \frac{r_P}{r_{P_0}} \quad \text{Ec. (2)}$$

En esta expresión, r_{p_0} representa la velocidad intrínseca inicial de formación de carbón primario. Para un catalizador dado, esta velocidad inicial depende de las condiciones de operación, principalmente de la composición de la atmosfera de reacción y de la temperatura de operación. Esta dependencia puede expresarse, por ejemplo, mediante un modelo potencial:

$$r_{p_0} = k_p \cdot p_{CH_4}^a \cdot p_{H_2}^b \quad \text{Ec. (3a)}$$

Otra manera de expresar la velocidad de reacción es mediante ecuaciones LHHW. Estas ecuaciones fueron propuestas por Langmuir y Hinselwood al principio del siglo XX y se basan en crear la ecuación de velocidad de un proceso descomponiéndolo en las etapas intermedias que lo componen. De esas etapas se elige la que se considera dominante en la reacción y se escriben las restantes en términos de equilibrio [25].

Tomando la ecuación del modelo desarrollado por J.-W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles y J. Catal. en 1997 para la descomposición de metano sobre catalizadores de Ni, la expresión podría quedar de la siguiente manera [25]:

$$r_{p_0} = \frac{k \cdot K_{CH_4} \cdot (p_{CH_4} - p_{H_2}^2 / K_M)}{\left(1 + K_{CH_4} p_{CH_4} + \sqrt{K_{H_2}^3 p_{H_2}^3}\right)^2} \quad \text{Ec. (3b)}$$

El grado de carburización θ_s representa la cantidad de carburo formado en la superficie del catalizador. Suponiendo que el fenómeno de carburización-nucleación sigue un mecanismo autocatalítico, la velocidad de carburización puede expresarse como:

$$r_s = \frac{dC_s}{dt} = \psi_p \cdot (1 + K_s C_s) \cdot (C_{s_m} - C_s) \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde C_s [gC/gcat] es la concentración de carbono en la superficie del carburo metálico, ψ_s [tiempo⁻¹] representa la función intrínseca de carburización y depende de las condiciones de la reacción (temperatura, composición de la alimentación...), C_{s_m} [gC/gcat] es la máxima concentración de carbono que puede haber en la superficie del carburo metálico y; K_s representa peso del efecto autocatalítico durante la carburización. Si se integra la ecuación 4 se obtiene la ecuación de la variación de C_s con el tiempo [26-29]:

$$\theta_s = \frac{C_s}{C_{s_m}} = \frac{S_0 - \exp(-\psi_c \cdot t)}{S_0 + K'_s \cdot \exp(-\psi_c \cdot t)} \quad \text{Ec. (5a)}$$

Donde:

$$\begin{aligned} \psi_c &= \psi_s \cdot (1 + K'_s); & K'_s &= K_s \cdot C_{s_m} \\ \theta_{s_0} &= \frac{C_{s_0}}{C_{s_m}}; & S_0 &= \frac{1 + K'_s \cdot \theta_{s_0}}{1 - \theta_{s_0}}; \quad 0 < S_0 < 1 \end{aligned} \quad \text{Ec. (5b)}$$

θ_s es el grado de carburización, θ_{s_0} es el grado de carburización inicial, ψ_c [tiempo⁻¹] la función cinética global de carburización. S_0 es un parámetro relacionado con el grado de carburización inicial del catalizador, normalmente, $\theta_{s_0} = 0$ y $S_0 = 1$. De modo que la ecuación 5a queda así:

$$\theta_s = \frac{C_s}{C_{s_m}} = \frac{1 - \exp(-\psi_c \cdot t)}{1 + K'_s \cdot \exp(-\psi_c \cdot t)} \quad \text{Ec. (5c)}$$

Si se sustituye ahora en la ecuación de la velocidad de carburización, la ecuación 4 se queda:

$$r_s = \frac{dC_s}{dt} = \frac{C_{s_m} \cdot S_0 \cdot \psi_c \cdot (1 + K'_s) \cdot \exp(-\psi_c \cdot t)}{\left[(S_0 + K'_s \cdot \exp(-\psi_c \cdot t)) \right]^2} \quad \text{Ec. (6)}$$

Por otra parte, es necesario expresar la desactivación y la regeneración del catalizador. Dicha desactivación debe reflejar el motivo que la provoque. Una forma de representar la desactivación es mediante la velocidad de desactivación del catalizador original y puede expresarse según el modelo clásico de Levenspiel [30]:

$$-\frac{da_p}{dt} = \psi_{dP} \cdot a_p^d - \psi_{r_p} \cdot (a_p^{d_m} - a_p) \quad \text{Ec. (7)}$$

En esta expresión, ψ_{d_p} y ψ_{r_p} son las funciones de desactivación y de regeneración del carbón primario, y están relacionadas también con las condiciones de operación. Cabe señalar que en la ecuación 7 el valor del orden cinético d depende del mecanismo de reacción, es decir, el número de centros activos que participan en la descomposición del hidrocarburo m y de los responsables de la desactivación h [27,28]:

$$d = \frac{m+h-1}{m} = \frac{2h-1}{h} \quad \therefore \quad m = h \quad \text{Ec. (8)}$$

Por lo tanto, solamente tomarán valores con un significado físico real. Los casos en los que hay tres o más centros activos no son considerados como posibles. Así, para un proceso de primer orden, $h=1$, i.e. $d=1$ y $d_m=0$, la ecuación 4 se simplifica a:

$$-\frac{da_p}{dt} = \psi_{d_p} \cdot a_p - \psi_{r_p} \cdot (1 - a_p) \quad \text{Ec. (9)}$$

Integrando esta expresión, la evolución con el tiempo de la actividad del carbón primario viene dada por la siguiente expresión:

$$a_p = a_{S_p} + (1 - a_{S_p}) \cdot \exp(-\psi_{G_p} \cdot t) \quad \text{Ec. (10)}$$

Donde a_{S_p} y ψ_{G_p} se definen como:

$$a_{S_p} = \frac{\psi_{r_p}}{\psi_{d_p} + \psi_{r_p}} \quad ; \quad \psi_{G_p} = \psi_{d_p} + \psi_{r_p} \quad \text{Ec. (11)}$$

El término a_{S_p} representa la actividad residual del carbón primario.

Cinética de crecimiento de carbón autocatalítico (C_A).

Del mismo modo que el catalizador actúa descomponiendo el hidrocarburo gaseoso, como se ha mencionado anteriormente, el carbono residual depositado sobre los átomos metálicos también tiene la propiedad de descomponer el hidrocarburo.

Tomando el término de la velocidad correspondiente a la formación del carbono autocatalítico perteneciente a la ecuación 1, la velocidad de formación de dicho carbono quedaría así:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = r_{A_0} \cdot a_A \quad \Leftrightarrow \quad a_A = \frac{r_A}{r_{A_0}} \quad \text{Ec. (12)}$$

Como en el caso del carbón primario, r_{A_0} representa la velocidad intrínseca inicial de formación de carbón autocatalítico. Para definir dicha velocidad, se asume que el crecimiento del carbón autocatalítico depende de la cantidad previa del carbono total depositado, C_T , y de las condiciones de operación. Se toma una ecuación potencial como primera aproximación:

$$r_{A_0} = \psi_A \cdot C_T^{n_A} \cdot a_S \quad \text{Ec. (13)}$$

La constante ψ_A es denominada “función cinética de activación” o “función de activación”. Depende, como en el caso de la expresión potencial del crecimiento del carbono primario, de las condiciones de operación, principalmente de la composición de la atmosfera de reacción y de la temperatura de operación.

Por otra parte, la velocidad de desactivación del carácter autocatalítico del carbón que se va formando a lo largo de la reacción original puede expresarse según el modelo de desactivación con actividad residual (DMRA). Este modelo asume que la desactivación del catalizador es reversible, alcanzando un nivel residual de actividad a lo largo del tiempo. Dado que se utiliza una atmósfera compuesta por una fracción de hidrógeno, éste limpia los depósitos de carbono residual sobre los centros activos. Asumiendo un modelo de primer orden, la velocidad de desactivación del carbón autocatalítico puede expresarse como [26-29]:

$$-\frac{da_A}{dt} = \psi_{d_A} \cdot a_A^d - \psi_{r_A} \cdot (a_A^{d_m} - a_A) \quad \text{Ec. (14)}$$

ψ_{d_A} y ψ_{r_A} son las funciones de desactivación y regeneración del carbón autocatalítico respectivamente y ambas dependen de las condiciones durante la reacción de CCVD. $\psi_{r_A} = 0$ si la actividad decae irreversiblemente.

Como en el caso del carbón primario, los valores de los órdenes cinéticos d y d_m son los dependen del número de centros activos, m y h ($m=h$) [27,28]:

$$d = \frac{m+h-1}{m} = \frac{2h-1}{h} \quad ; \quad d_m = \frac{m-1}{m} = \frac{h-1}{h} \quad \text{Ec. (15)}$$

Quedando la ecuación 16 con una forma semejante a la ecuación 9 solo que con los subíndices de los parámetros referidos al carbón autocatalítico:

$$-\frac{da_A}{dt} = \psi_{d_A} \cdot a_A - \psi_{r_A} \cdot (1 - a_A) \quad \text{Ec. (16)}$$

El desarrollo de la ecuación 16 con el fin de calcular a_A es similar al del cálculo de a_p solo que con los subíndices correspondientes al carbón autocatalítico quedando las siguientes ecuaciones y parámetros:

$$a_A = a_{S_A} + (1 - a_{S_A}) \cdot \exp(-\psi_{G_A} \cdot t) \quad \text{Ec. (17)}$$

Donde a_{S_A} y ψ_{G_A} se definen como:

$$a_{S_A} = \frac{\psi_{r_A}}{\psi_{d_A} + \psi_{r_A}} \quad ; \quad \psi_{G_A} = \psi_{d_A} + \psi_{r_A} \quad \text{Ec. (18)}$$

El término a_{S_A} representa la actividad residual del carbón autocatalítico.

Cinética de crecimiento del carbón total (C_T).

Como ya se ha explicado, la cantidad total de carbón acumulado sobre la muestra original será la suma de ambas contribuciones, C_p y C_A , y por lo tanto, la velocidad global de formación de carbón puede expresarse como:

$$r_T = \frac{dC_T}{dt} = r_{P_0} \cdot \theta_S \cdot a_p + \psi_A \cdot C_T^{n_A} \cdot a_A \quad \text{Ec. (19)}$$

En esta expresión, los valores de a_p y a_A vienen dados por las distintas soluciones analíticas de las ecuaciones 9 y 16 mostradas anteriormente. Así para el caso en el que ambos tipos de carbones se desactivan según un proceso de primer orden, la velocidad global de formación de carbón vendrá dada por:

$$\begin{aligned} \frac{dC_T}{dt} = & r_{P_0} \cdot \theta_S \cdot (a_{S_P} + (1 - a_{S_A}) \cdot \exp(-\psi_{G_P} \cdot t)) \\ & + \psi_A \cdot C_T^{n_A} \cdot (a_{S_A} + (1 - a_{S_A}) \cdot \exp(-\psi_{G_A} \cdot t)) \end{aligned} \quad \text{Ec. (20)}$$

De forma análoga pueden deducirse las ecuaciones cinéticas para el resto de casos estudiados. Por otra parte, la integración numérica de la ecuación 27 permite calcular la evolución con el tiempo de la concentración total de carbón depositada sobre el catalizador. En esta expresión, los parámetros cinéticos involucrados para unas condiciones dadas de operación son: r_{P_0} , ψ_P , ψ_A , n_A , ψ_{d_P} y ψ_{r_P} , ψ_{d_A} y ψ_{r_A} . La estimación de estos cinco parámetros cinéticos se realiza mediante regresión no-lineal de los datos experimentales de concentración de carbón-tiempo. La función objetivo maximizada es el denominado criterio de selección de modelos (CSM):

$$CSM = \frac{\sum (C_{T,\text{exp}} - \overline{C_{T,\text{exp}}})^2}{\sum (C_{T,\text{exp}} - C_{T,\text{cal}})^2} - \frac{2 \cdot p}{n} \quad \text{Ec. (21)}$$

Este estadístico permite comparar modelos con diferente número de parámetros cinéticos.

4. Resultados experimentales y discusión

En total se han realizado once ensayos crecimiento en el sistema termogravimétrico. Siete de ellos con el fin de observar la influencia de la temperatura y los otros cuatro para estudiar las consecuencias de variación en la composición de la mezcla de gases.

El estudio de la variación de temperatura se ha realizado fijando la composición de la alimentación durante la etapa de reacción y variando la temperatura en cada experimento. Se ha comenzado con 625°C aumentando en cada sesión 25°C y se ha finalizado con 775°C completando así los siete ensayos.

Por otra parte, el estudio de la influencia de la composición se ha realizado a 725°C variando la proporción de H₂. Concretamente se ha fijado la cantidad de hidrógeno en: 250 ml/min, 125 ml/min, 50 ml/min y 0 ml/min. Con el objetivo de mantener el mismo flujo de gas en todos los experimentos, se ha sustituido el hidrógeno con nitrógeno puesto que es un gas inerte.

Antes de ofrecer las conclusiones deducidas tanto de la caracterización de las muestras como de los resultados numéricos, es necesario caracterizar también el catalizador. En la figura 6, pueden verse las imágenes de TEM y las distribuciones de tamaño de las partículas de Ni-Cu. En todos los casos el carbono biomórfico obtenido presenta una superficie muy lisa, típica de este tipo de materiales carbonizados. Además, hay una distribución heterogénea de nanopartículas metálicas a lo largo de la superficie del soporte. En cuanto a la dispersión metálica, como se esperaba, se observa que disminuye a medida que aumenta la temperatura de preparación.

4.1 Influencia de la temperatura

Como se explica en los capítulos anteriores, para llevar a cabo la identificación de los componentes que forman parte de la muestra de catalizador una vez esta ha pasado por el experimento en la termobalanza, se han utilizado los siguientes métodos de caracterización: microscopía SEM y TEM y espectroscopía Raman.

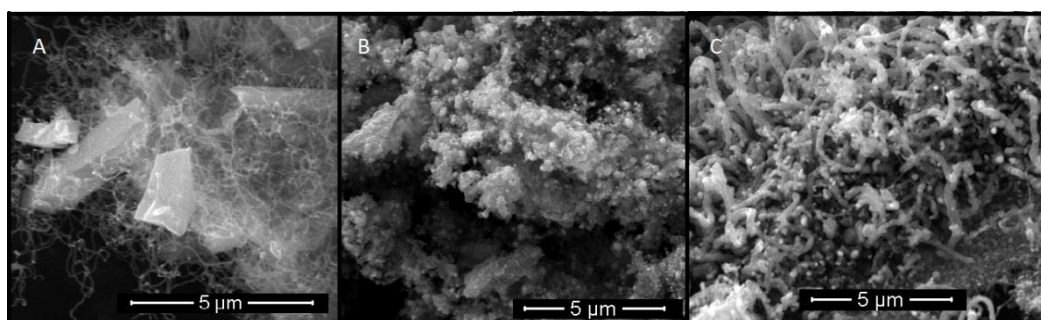


Figura 4. Imágenes SEM de la muestra de catalizador después de la reacción a diferentes temperaturas (A) 625°C, (B) 675°C y (C) 775°C.

La figura 4 contiene los resultados del microscopio SEM a diferentes temperaturas. Queda de manifiesto que la masa de carbono depositado aumenta a medida que aumenta la temperatura ya que se observa una mayor densidad de estructuras gráficas. El peso de catalizador utilizado en los ensayos ha sido siempre el mismo, 25 mg. Sobre estas condiciones, la masa de carbón total depositada ha variado desde 2,29 mg a 625°C (8,39%) hasta 18,28 mg a 775°C (42,2%) lo que corrobora la tendencia del crecimiento con la temperatura.

No obstante se puede observar también que los NTC que crecen a temperaturas más bajas tienen una forma más alargada y más definida. En las figuras B y C puede observarse que la textura es más difusa puesto que existe un mayor encapsulamiento y por tanto una mayor desactivación. La composición de las nanofibras y los nanotubos de carbono contiene una mayor proporción de carbón amorfo puesto que a temperaturas más bajas, el carbón tiende a

adoptar este tipo de estructura. Mientras que el carbón depositado a temperaturas más elevadas que forma las cápsulas tiene una mayor proporción de carbón grafítico ya que a temperaturas más altas el carbón tiende a depositarse con una disposición más ordenada.

La mejor manera de observar la proporción de carbón amorfo frente al carbón grafítico es a través los resultados de la espectroscopía Raman. En el capítulo 2 se menciona el método de estudio mediante este tipo de espectroscopía. El carbón depositado adopta principalmente dos estructuras distintas, amorfa y grafítica. La estructura amorfa es la responsable de la banda D (1350 cm^{-1}) mientras que la estructura grafítica es la responsable de la banda G (1590 cm^{-1}).

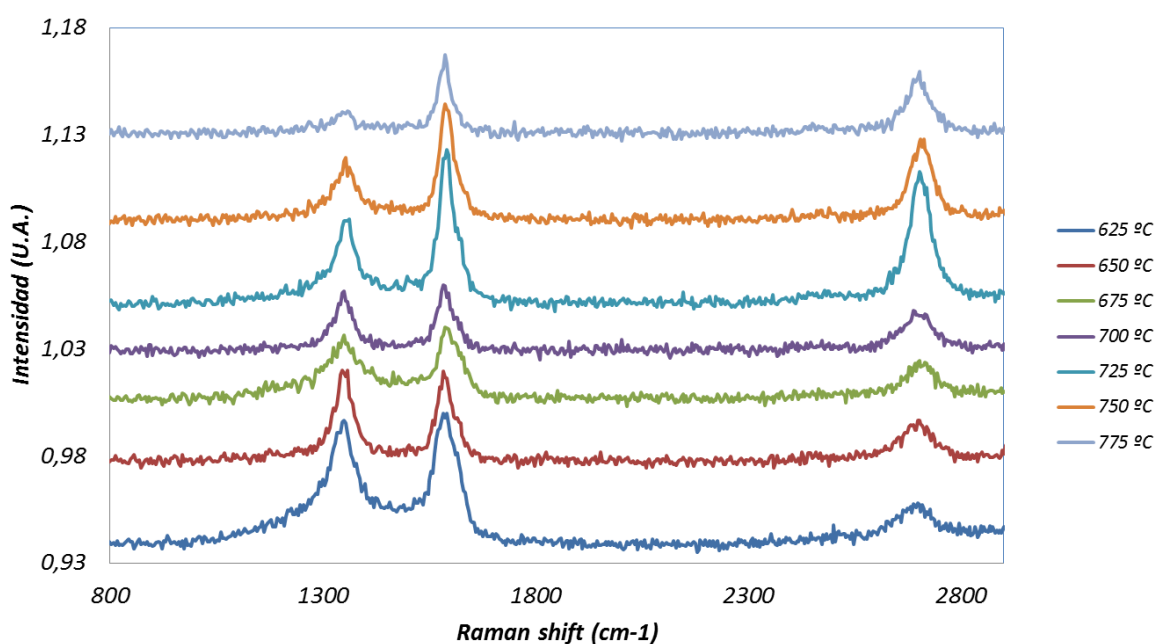


Figura 5. Resultado de la espectroscopía Raman para el estudio de la influencia de la temperatura

En la figura 5 queda de manifiesto que la proporción de carbón amorfo disminuye con la temperatura, lo que refuerza la idea extraída de las imágenes SEM previamente. Para una mayor claridad, en la tabla 1 se puede observar la relación entre las intensidades de cada banda para cada temperatura. La relación I_G/I_D aumenta con la temperatura lo que indica un aumento de carbón grafítico con la temperatura.

I_G/I_D (625°C)	1,05
I_G/I_D (650°C)	1,40
I_G/I_D (675°C)	1,12
I_G/I_D (700°C)	1,10
I_G/I_D (725°C)	1,74
I_G/I_D (750°C)	1,80
I_G/I_D (775°C)	2,90

Tabla 1. Relación de intensidades entre las bandas *D* y *G* para el estudio de la influencia de la temperatura

En la figura 6 se pueden observar las imágenes SEM de los experimentos realizados a 650, 700 y 775 °C respectivamente. Dichas imágenes muestran aún más claramente que a temperaturas más bajas, se obtienen estructuras cilíndricas más largas. No obstante, a medida que aumenta la temperatura, el número de partículas metálicas que descomponen carbón aumenta también. El rizado observado en la figura 6 C se debe al encapsulamiento, el cual desactiva el catalizador provocando un menor crecimiento.

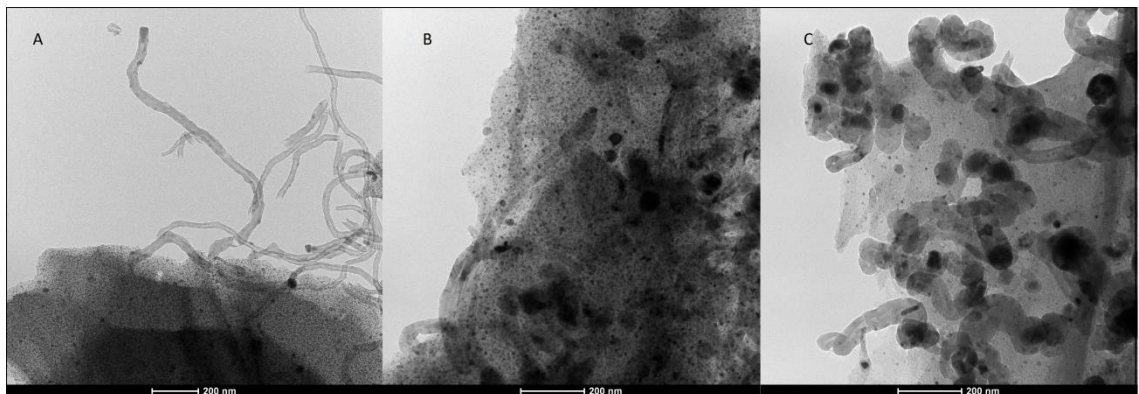


Figura 6. Imágenes TEM de la muestra de catalizador después de la reacción a diferentes temperaturas (A) 650°C, (B) 700°C y (C) 775°C

Del mismo modo que se ha explicado previamente, la aplicación del modelo cinético pasa por fijar los parámetros de la ecuación de la velocidad (ecuación 19) de crecimiento de los NTC desarrollada en el capítulo 3.

En la figura 7 se puede ver el resultado del cálculo de los datos de peso en función del tiempo utilizando las ecuaciones ya ajustadas:

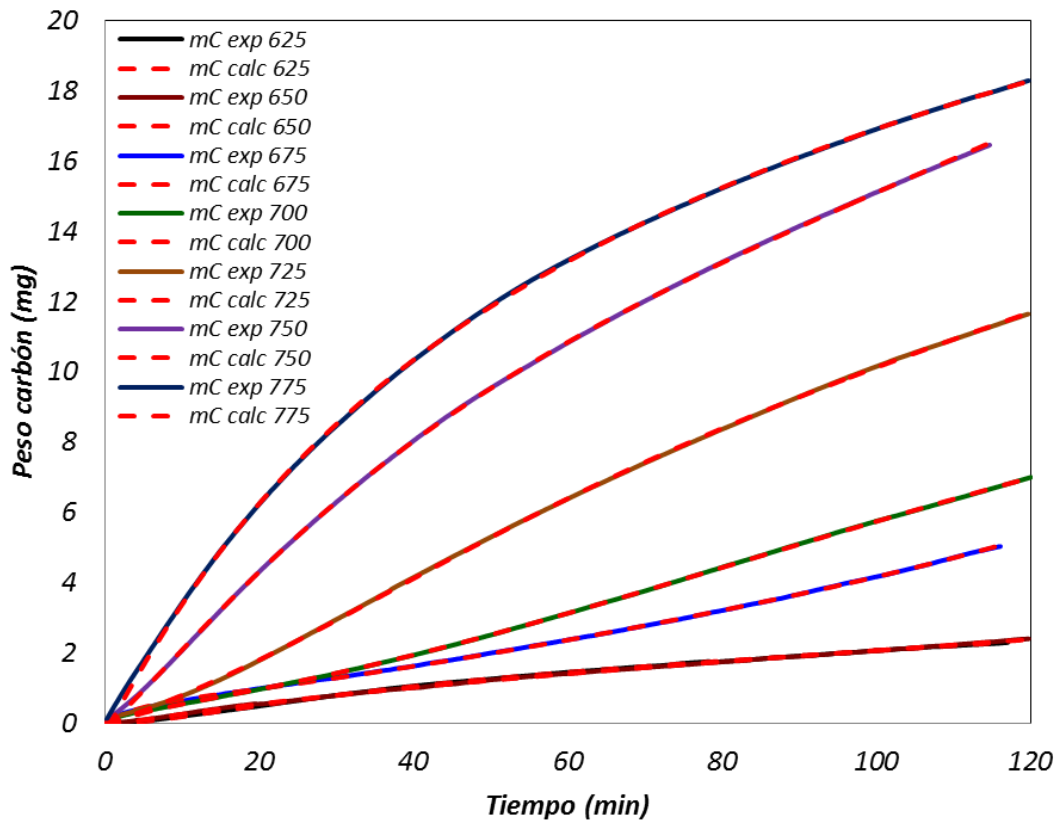


Figura 7. Influencia de la temperatura de reacción sobre la velocidad de crecimiento de los NTC

El cálculo de las variables cinéticas de la ecuación de la velocidad de reacción se ha llevado a cabo mediante ajustes de regresión no lineal a través de la hoja de cálculo Excel. Para realizar el ajuste, se ha minimizado la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales obtenidos en los ensayos y los valores calculados mediante las ecuaciones cinéticas en función del tiempo. Esta diferencia es la denominada función objetivo explicada anteriormente en el capítulo tres. A medida que se calcula la función objetivo, el programa cambia las variables hasta que la función objetivo alcanza un mínimo y así sucesivamente.

En la figura 7, en la que aparece la comparación de los datos experimentales y los datos calculados mediante las ecuaciones se puede observar una notable concordancia entre las parejas de curvas. La suma total de la función objetivo se ha situado en 4,36 unidades, dato que si se compara con la elevada cantidad de datos que se han obtenido y calculado, deja en evidencia que los parámetros del modelo propuesto se adecúan al fenómeno a estudiar.

No obstante, otro aspecto a tener en cuenta es que los parámetros calculados son propios de cada temperatura o de cada composición de la alimentación. Por ello es necesario

que estos parámetros se ajusten también a expresiones matemáticas que relacionen dichos parámetros con las magnitudes a estudiar.

En el caso del estudio de la temperatura, ésta se relaciona con los parámetros de las ecuaciones cinéticas mediante la ecuación de Arrhenius. De modo que cada parámetro debe obedecer a la siguiente expresión exponencial:

$$k = k_0 \cdot e^{-(E_a/RT)} \quad \text{Ec. (22)}$$

Donde K es cada uno de los parámetros de la ecuación cinética, K_0 es la constante a temperatura infinita, E_a es la energía de activación en J mol^{-1} y R la constante universal de los gases cuyo valor es $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Dado que no es posible conocer la K_0 , se ha decidido cambiar la referencia a temperatura infinita por la temperatura media de todos los experimentos realizados. Para ello se aplica la fórmula de Arrhenius reemplazando la temperatura por la temperatura media:

$$k_m = k_0 \cdot e^{-(E_a/RT_m)} \quad \text{Ec. (23)}$$

Si se divide la ecuación X por la ecuación X queda:

$$\frac{K}{K_m} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)} \quad \text{Ec. (24)}$$

Y reordenando:

$$k = k_m \cdot e^{-E_a \cdot VT}; \quad VT = \left(\frac{T_m - T}{R \cdot T_m \cdot T} \right) \quad \text{Ec. (25)}$$

Donde VT es la llamada “variable de temperatura”. El valor de T_m es de $973,16 \text{ K}$ y corresponde a la media de las temperaturas de los experimentos realizados.

El espacio creado por las nueve variables a determinar genera un gran número de funciones objetivo mínimas. De modo que, no todos los parámetros se han ajustado a la ecuación de Arrhenius y se ha optado por fijar algunos de ellos con el fin de reducir ese número de mínimos. Los parámetros fijados han sido ψ_s , K_s y n_A .

ψ_s y K_s regulan la etapa de carburización y, puesto que, no existe un intervalo de tiempo inicial que haga que la curva de crecimiento tenga aspecto de sigmoide, se ha considerado que dicha etapa es instantánea. Por ello se ha considerado que estos parámetros

no cambian en función de la temperatura tomando un valor que haga que la ecuación 5a, explicada en el capítulo 3, alcance el valor de la unidad instantáneamente.

Por otra parte, n_A se ha considerado constante con la temperatura debido a que generalmente los órdenes de reacción no dependen de ésta variable.

Los valores de las constantes de las ecuaciones de Arrhenius obtenidas a través del ajuste en la tabla 2 para cada:

	r_{P_0}	k_{d_P}	k_{r_P}	Ψ_A	k_{d_A}	k_{r_A}	Ψ_S	K_S	n_A
K_m (min^{-1})	2,49	16,23	0,32	0,01	0,00	0,00	61,62	56,17	0,28
E_a (kJ/mol)	63,1	107,0	131,2	458,3	450,2	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 2. Valores de los parámetros resultantes del ajuste mediante la ecuación de Arrhenius

En la figura 8 se puede observar la evolución de los parámetros r_{P_0} y Ψ_A . Dicha figura deja de manifiesto que en la velocidad inicial de crecimiento del carbón autocatalítico crece rápidamente cuando se han alcanzado los 725°C. En cambio la velocidad inicial del carbón primario mantiene un crecimiento más constante.

Estas variables adquieren su mayor efecto en el comienzo de la reacción. La diferencia entre estas dos variables determina la cantidad de carbón aportado por cada tipo de vía de descomposición. En todos los escenarios se observa que inicialmente el carbón procedente de la descomposición en el catalizador aporta una mayor cantidad de éste:

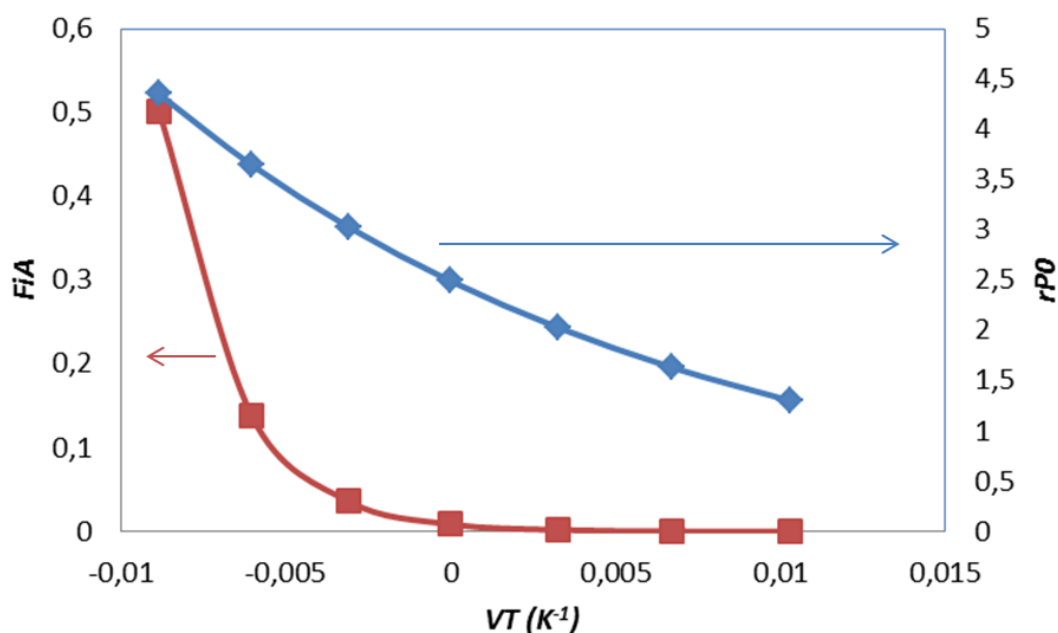


Figura 8. Influencia de la temperatura en los parámetros r_{p_0} y Ψ_A

Por otra parte, en la figura 9 se puede observar la diferencia entre los parámetros K_{d_A}

K_{d_A} :

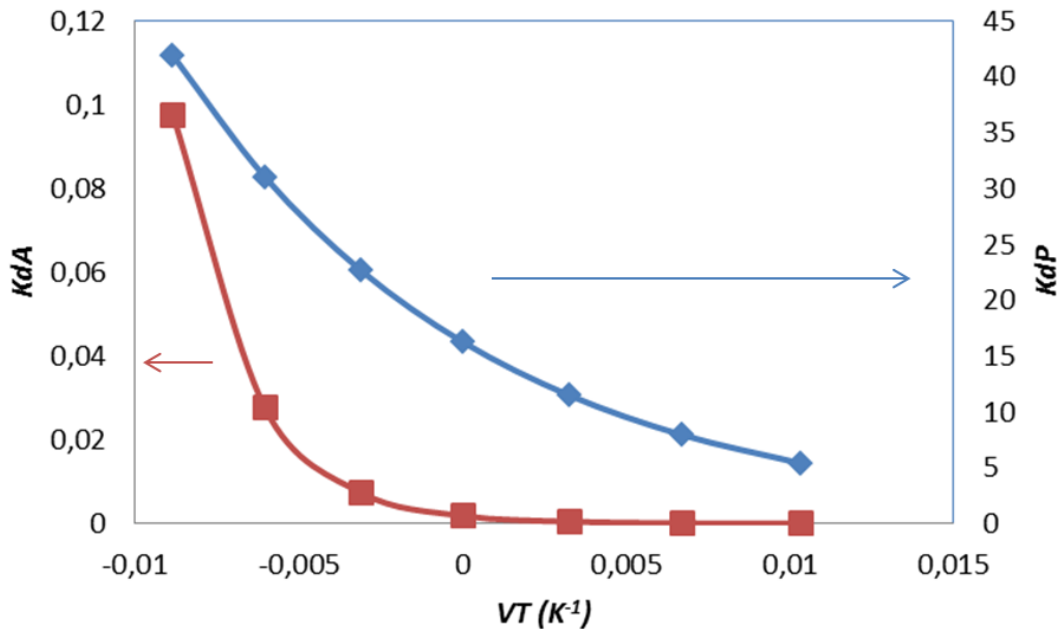


Figura 9. Influencia de la temperatura en los parámetros K_{d_A} y K_{d_P}

En este caso se puede observar que la desactivación tiene un mayor efecto sobre el catalizador. La causa es que la formación de cápsulas de carbón residual desactiva en mayor medida los centros activos de los catalizadores, hecho que no ocurre con el carbón autocatalítico puesto que el hidrógeno limpia con mayor facilidad la superficie de descomposición del carbón autocatalítico impidiendo la formación de las cápsulas inhibitoras.

No obstante, aunque el efecto de la desactivación es mayor en el carbón primario, ésta vía continúa suministrando más carbono al NTC que la vía autocatalítica si se compara la relación de los parámetros dentro de la ecuación principal. El hecho de que la velocidad inicial de formación del carbón primario sea más elevada, permite que, a pesar de la desactivación, esta vía sea la que aporta la mayor cantidad de carbón. Solamente cuando la temperatura se encuentra alrededor de los 700°C se empieza a observar que el carbón autocatalítico es suministrado en mayor medida. Esto es lógico puesto que la velocidad de formación de las cápsulas de carbón residual aumenta a medida que aumenta la temperatura, fenómeno que no puede ser contenido por el hidrógeno al no aumentar la concentración del mismo.

En cuanto a los parámetros de regeneración K_{rA} y K_{rP} , en el caso de K_{dA} se han obtenido valores cercanos a cero mientras que se observa que K_{rP} , crece con la temperatura. La regeneración del carbono que genera el carbón autocatalítico se considera nula puesto que, como se ha comentado en el párrafo anterior, la desactivación del carbono autocatalítico es mucho menor y por lo tanto su regeneración es casi nula. Un sentido semejante se le puede dar al ajuste de K_{rP} . Aunque esta crece con la temperatura, lo hace en una proporción mucho menor. Sin embargo en este caso sí que se podría hablar de una regeneración puesto que, a pesar de que los valores no son muy elevados, si estos se considerasen prácticamente cero, la curva del carbón calculado crecería muy rápidamente alejándose de la curva experimental.

4.2 Influencia de la composición de la alimentación

Los diferentes materiales carbonosos formados en las distintas condiciones de alimentación se pueden ver en la figura 10. En ella aparecen las imágenes SEM de las superficies de catalizador cubiertas por las diversas estructuras carbonosas.

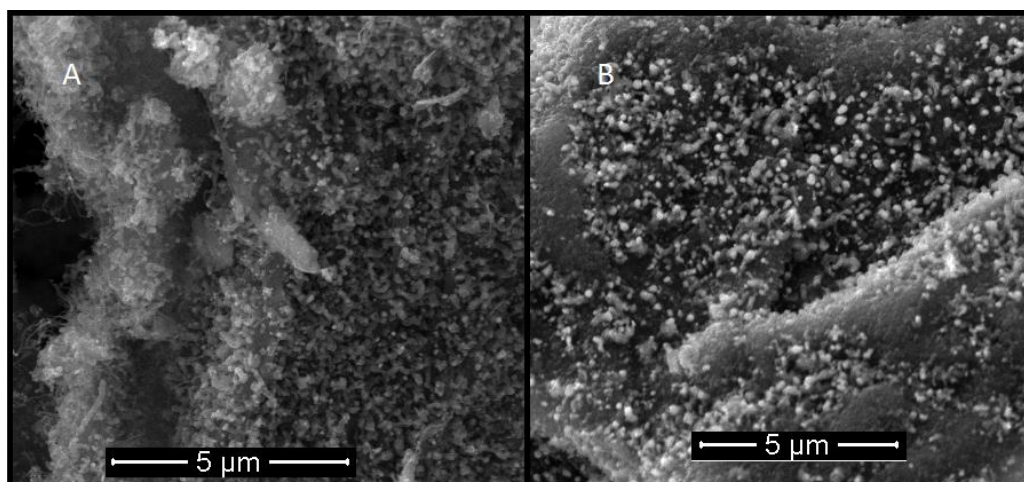


Figura 10. Imágenes SEM de la muestra de catalizador después de la reacción a diferentes composiciones de alimentación (A) 250ml/min y (B) 50ml/min.

La textura de la figura 10 A muestra una menor concentración de carbono depositado frente a la figura 10 B. Además, en la figura 11, que contiene los resultados de la espectroscopía Raman, se puede ver que el carbón depositado con una atmósfera baja en hidrógeno, tiene un mayor contenido de carbón amorfo. Como se explicó en el capítulo 3, cuando el carbono adopta esta apariencia, contiene una proporción de hidrógeno. De modo que si se va disminuyendo la proporción de este gas, decae su disponibilidad a la hora de formar este tipo de estructuras.

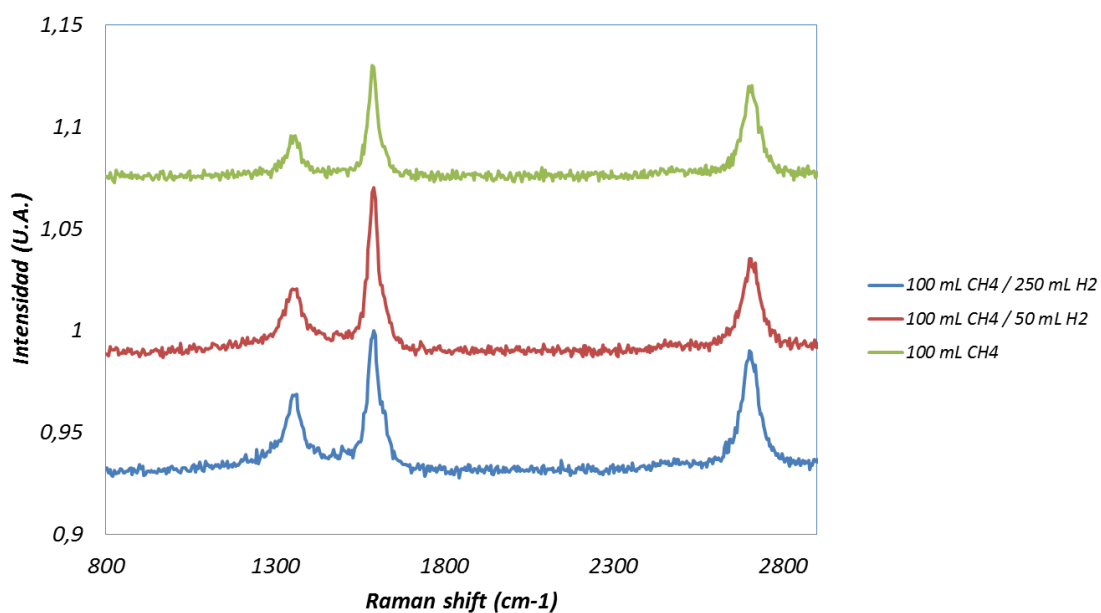


Figura 11. Resultado de la espectroscopía Raman para el estudio de la influencia de la composición de la alimentación

De nuevo, para una mayor claridad, se puede ver la comparativa de las intensidades de las bandas *D* y *G* en la tabla 3.

I_G/I_D (250 ml H_2)	1,75
I_G/I_D (50 ml H_2)	2,48
I_G/I_D (0 ml H_2)	2,50

Tabla 3. Relación de intensidades entre las bandas *D* y *G* para el estudio de la influencia de la composición

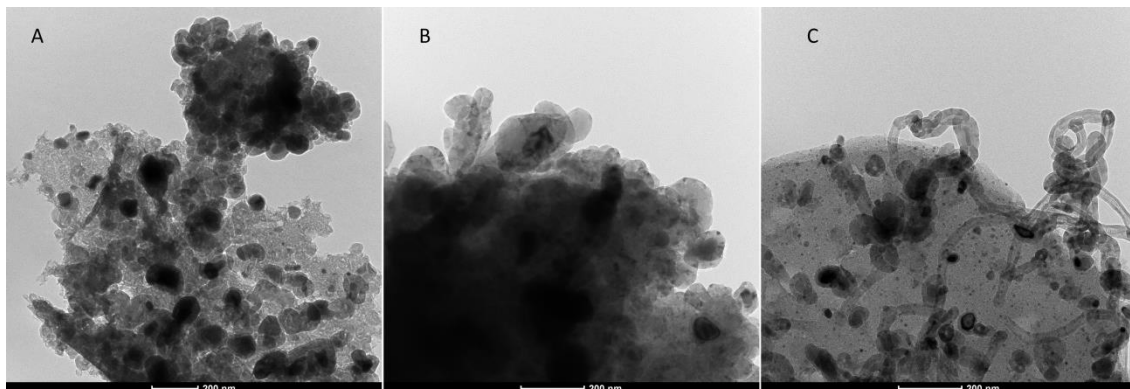


Figura 12. Imágenes TEM de la muestra de catalizador después de la reacción a diferentes composiciones (A) 0 ml/min, (B) 50 ml/min y (C) 250ml/min

A diferencia del caso del estudio de la influencia de la temperatura, en las imágenes del TEM realizadas para el estudio de la composición (figura 12), se puede observar que la textura de las muestras varía de otro modo tal y como presagiaban tanto las imágenes del SEM como los resultados del Raman.

Puede observarse que el encapsulamiento formado por el carbón grafitico es mucho mayor que en cualquier experimento de estudio de temperaturas. Incluso puede verse que la concentración de NFC es casi nula.

Con respecto al ajuste del modelo cinético, en este caso se ha optado por adaptar los parámetros de la ecuación 29 a una ecuación potencial de la siguiente apariencia:

$$k = k_0 [pH_2]^n \quad \text{Ec. (26)}$$

Siendo pH_2 la presión parcial de hidrógeno en el flujo de gas que circula por la muestra de catalizador. De esta manera, se tienen las siguientes presiones parciales de hidrógeno:

Caudal H ₂ (ml/min)	0,48	25	50	125	250
pH ₂ (%)	6,4·10 ⁻⁴	0,03	0,07	0,17	0,33

Tabla 4. Caudales y presiones parciales de hidrógeno.

La presión parcial se ha calculado dividiendo cada caudal de hidrógeno entre el caudal total introducido, que asciende a 750 ml/min. Por otra parte, ya que no es posible un ajuste potencial con una presión parcial nula, en el experimento llevado a cabo sin hidrógeno en la alimentación, para calcular la presión parcial de este gas, se ha utilizado la cantidad formada en el craqueo de metano.

Los datos experimentales y los calculados mediante la ecuación ya ajustada pueden verse en la figura 13:

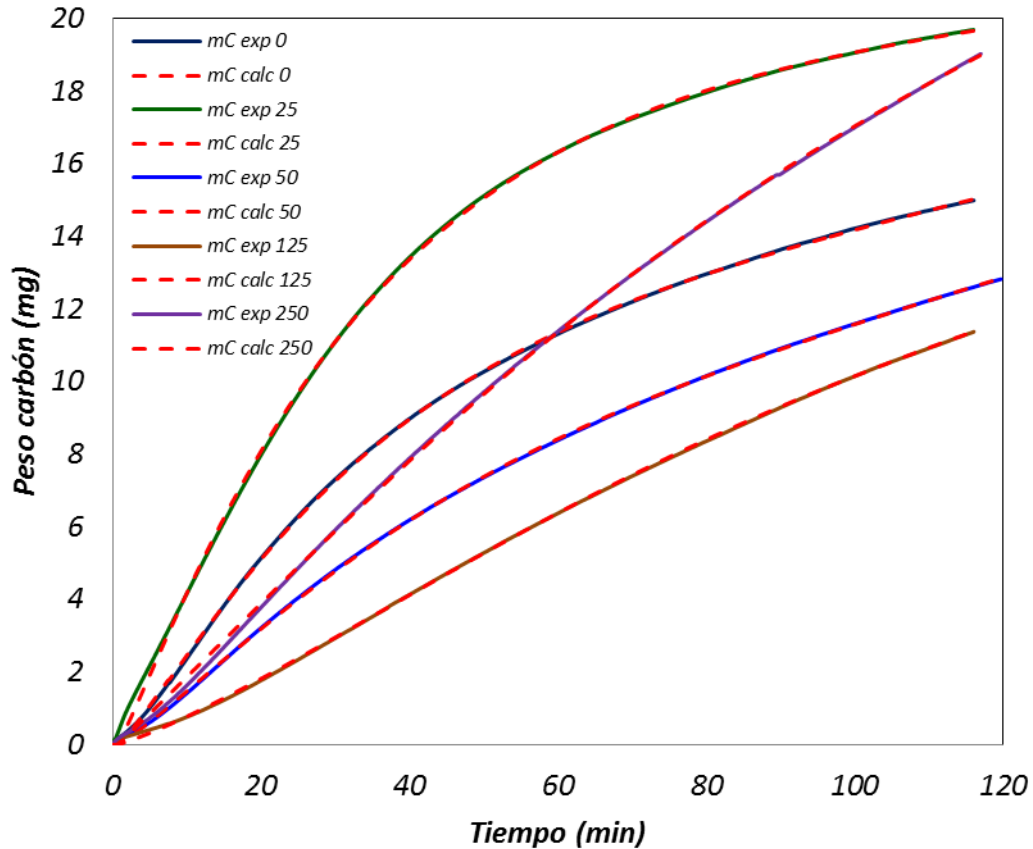


Figura 13. Influencia de la composición de la alimentación sobre la velocidad de crecimiento de los NTC

Como en el caso del estudio de las temperaturas, el ajuste realizado mediante la reducción de la función objetivo da una gran afinidad entre las curvas experimentales y las calculadas.

Por el contrario, los datos no siguen un patrón más o menos uniforme de crecimiento como en el caso de la variación de la temperatura donde cada curva de crecimiento, estaba entre otras dos.

Esto se debe a que a 25 ml/min de H₂ se alcanza el máximo de productividad y por eso a partir de ese valor la masa de NTCs que se forma disminuye. Por otra parte, el de 250 sale un poco más alto de lo normal, pero se debe al efecto retardante de la carburización del H₂

En la tabla 5 pueden observarse los valores obtenidos para cada constante y cada orden potencial de cada parámetro:

	r_{p_0}	k_{dP}	k_{rP}	ψ_A	k_{dA}	k_{rA}	ψ_S	K_S	n_A
K_m (min^{-1})	0,63	3,04	2,80	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,05	150	0,6
m	-0,39	0,33	2,03	-1,13	-0,81	1	0,00	0,00	0,00

Tabla 5. Valores de los parámetros resultantes del ajuste mediante la ecuación potencial

El ajuste potencial llevado a cabo no alcanza la afinidad que se consigue con el ajuste mediante la ecuación de Arrhenius en el caso de la temperatura.

De la misma forma que se ha realizado con la comparación de los parámetros en el estudio de temperaturas, en las figuras 14 y 15 se pueden ver las comparaciones en el estudio de la composición.

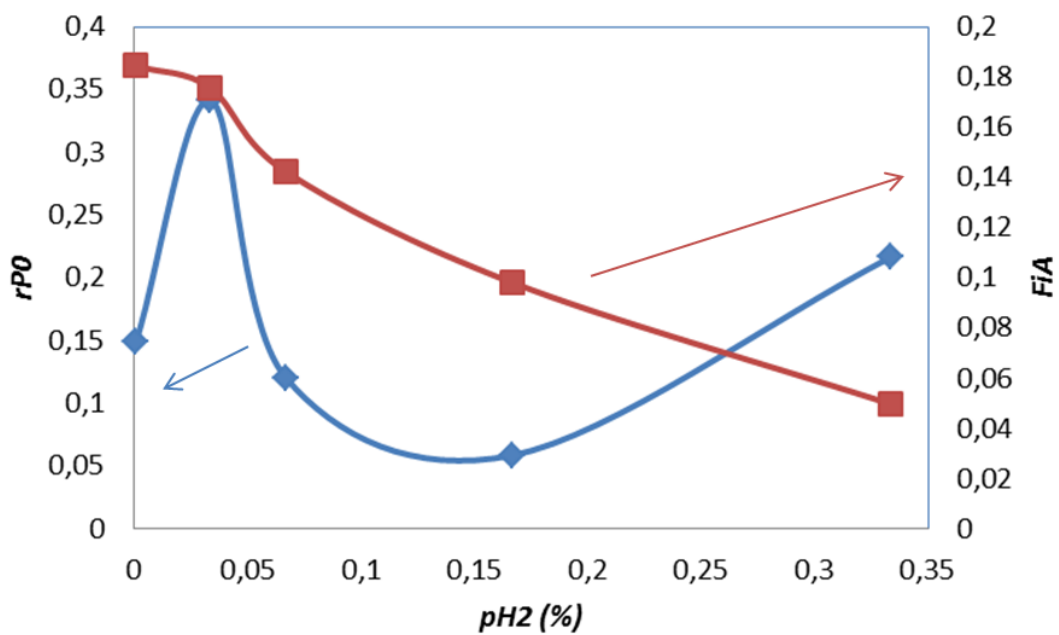


Figura 14. Influencia de la composición en los parámetros r_{p_0} y ψ_A

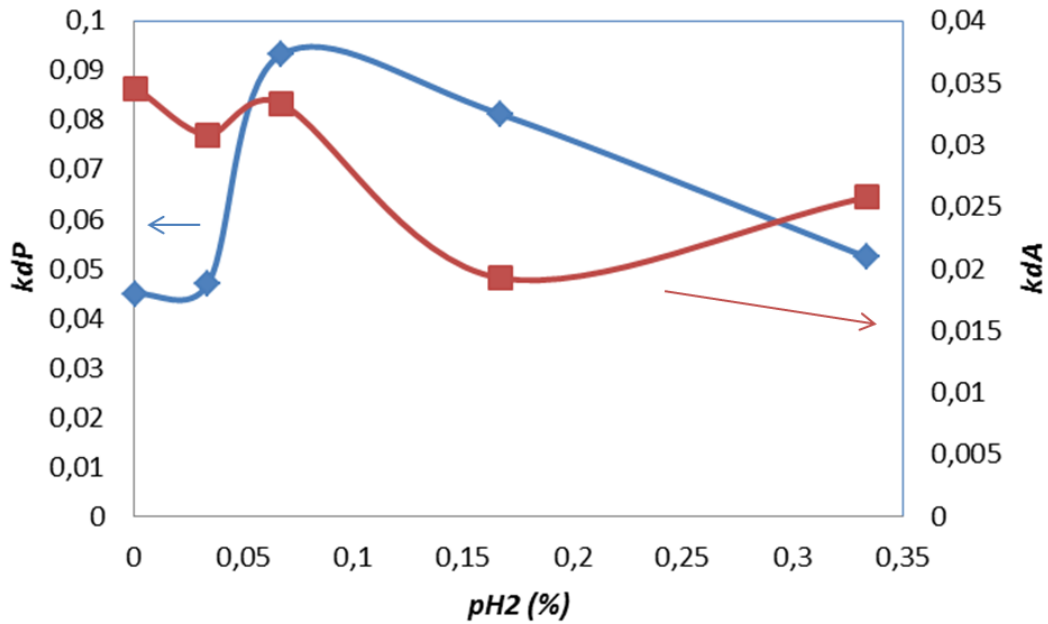


Figura 15. Influencia de la composición en los parámetros k_{dP} y k_{dA}

En las figuras anteriores puede verse que, salvo el parámetro ψ_A , el resto obedecen a curvas con un máximo absoluto. Este es el motivo por el cual se alcanza el máximo de producción con un flujo de 25 ml/min.

5. Conclusiones

Los resultados obtenidos de las ensayos cinéticos y de las técnicas de caracterización utilizadas (microscopía electrónica SEM y TEM y espectroscopia Raman) permiten extraer las siguientes conclusiones:

Se han conseguido sintetizar NFCs y NTCs a partir del catalizador biomórfico mediante la técnica de descomposición catalítica de metano a presión atmosférica. Sin embargo, y dependiendo de las condiciones de operación también se han generado estructuras gráficas distintas de los NTCs y NFCs.

Los resultados de microscopía electrónica indican que al aumentar la temperatura de reacción, se observa una mayor cantidad de carbón encapsulante alrededor tanto de las partículas metálicas de Ni-Cu como de los NTCs previamente formados. Estos resultados concuerdan con la evolución de la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) observados en los espectros de Raman. En particular al aumentar la temperatura de reacción

se observa un mayor contenido de carbón grafitico, que el responsable del encapsulamiento y desactivación del catalizador.

El carbón total depositado, incluyendo todos los tipos de carbón observados, crece con la temperatura.

La concentración de hidrogeno también afecta a la velocidad y cantidad de carbón depositados sobre el catalizador. Así, la cantidad total de carbón depositado a un tiempo de reacción dado, alcanza un máximo para contenidos de H₂ del 3,3% del caudal total alimentado.

Por otra parte, los resultados de microscopía electrónica y espectroscopía Raman indican que el contenido en carbón grafitico aumenta al disminuir la concentración de hidrógeno en la reacción. En ausencia de hidrógeno suficiente es más difícil formar estructuras carbonosas poco grafiticas (amorfas) que requieren una elevada relación H/C.

Se ha determinado que las condiciones óptimas de operación para maximizar se la producción de nanotubos de carbono son: 250 ml/min de hidrógeno (33,3% vol.), 100 ml/min de metano (13,3% vol.) y 400 ml/min de nitrógeno (53,3% vol.) en la alimentación, y 625°C en la etapa de reacción.

El mecanismo de formación y crecimiento de nanotubos de carbono considera las principales etapas de reacción: *i) Descomposición del metano, ii) Formación de carburos en la superficie de las nanopartículas metálicas del catalizador, iii) Difusión y precipitación del carbono en forma de NTC; iv) Desactivación del catalizador y v) Formación de un carbón autocatalítico secundario sobre la superficie de los NTCs.*

A partir de este mecanismo se ha desarrollado un modelo cinético cuyos parámetros están directamente relacionados con las etapas del proceso de formación de carbón. La evolución de los parámetros con la temperatura de reacción y con la concentración de H₂ ha permitido evaluar las energías de activación y ordenes de reacción aparentes de cada uno de ellos. En particular, la evolución de estos parámetros permite explicar la presencia del máximo de producción de carbón para un contenido de H₂ del 33,3 % en la alimentación.

6. Bibliografía

- [1] Latorre N., Romero E., Cazaña F., Ubieto T., Royo C., Villacampa J. I., Monzón A.; *Carbon Nanotube Growth by Catalytic Chemical Vapor Deposition: A Phenomenological Kinetic Model*, *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 4773-4782
- [2] Villacampa J. I.; *Óxidos metálicos como catalizadores en reacciones catalíticas de craqueo de metano* **2001**, 3-64
- [3] Latorre J., *Proyecto fin de carrera, Universidad de Zaragoza* **2010**, 4-53
- [4] 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*, 143-151
- [5] Dussault L., Dupin J. C., Guimon C., Monthieux M., Latorre N., Ubieto T., Romeo E., Royo C., Monzón A.; *Development of Ni-Cu-Mg-Al catalysts for the synthesis of carbon nanofibers by catalytic decomposition of methane*, *Journal of Catalysis* **2007**, *251*, 223-232
- [6] Cazaña F.; *Cinética de crecimiento de nanotubos por descomposición catalítica. Aplicación al crecimiento de nanotubos de carbono alineados verticalmente* **2010**, 4-10
- [7] S. Mann, *Biom mineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, Oxford 2001.
- [8] T.-X. Fan, S.-K. Chow, D. Zhang; *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 542.
- [9] J. Will, C. Zollfrank, A. Kaindl, H. Sieber, P. Greil; *Keram. Z.* **2010**, *62*, 114.
- [10] B. Bhushan; *Philos. Trans. R. Soc.* **2009**, *A 367*, 1445.
- [11] A. Zampieri, W. Schweiger, C. Zollfrank, P. Greil; *Handbook of Biom mineralization*, (Ed: E. Baeuerlein), Wiley-VCH, Weinheim **2007**.
- [12], G. Fritz-Popovski, D. Van Opdenbosch, C. Zollfrank, B. Aichmayer, O. Paris; *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1265.
- [13] P. Greil; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 105.
- [14] H. Sieber; *Mater. Sci. Eng. A* **2005**, *412*, 43.
- [15] F. Cazaña, M.T. Jimaré, C.J. Royo, E. Romeo, N. Latorre, A. Monzón; *Development of metallic catalysts based on biomorphic carbonaceous supports*, *Proc. of the 4th International Workshop (UBIOCHEM IV), Valencia (Spain), 14th-16th October*, **2013**.
- [16] J.I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J.A. Montoya, P. del Angel, A. Monzón; *Appl. Catal. A* **2003**, *252*, 363.
- [17] Wachs I. E.; *Characterization of catalytic materials* **1992**, 185, 191

- [18] Delannay F.; *Characterization of heterogeneous catalysts, Chemical Industries* **1984**, *15*, 73-75
- [19] Dieing T., Hollricher O., Toporski J.; *Confocal Raman Microscopy, Springer Series in Optical Sciences* **2010**, *158*, 1-108
- [20] Monzón A., Lolli G., Cosma S., Sayed-Ali M., Resasco D. E.; *Nanosci. Nanotech.* **2008**, *8*, 6141
- [21] Alstrup I.; *J. Catal.* **1988**, *109*, 241
- [22] Puretzky A. A., Geohegan D. B., Jesse S., Ivanov I. N., Eres G.; *Appl. Phys. A* **2005**, *81*, 223
- [23] Helveg S., López-Cortés C., Sehested J., Hansen P. L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., Abild-Pedersen F., Nørskov J. K. *Nature* **2004**, *427*, 426
- [24] Lin M., Tan J. P. Y., Boothroyd Ch., Loh K. P., Tok E. S., Foo Y. L.; *Nano Lett* **2006**, *6*, 449
- [25] J.-W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles; *J. Catal.* **1997**, *169*, 250
- [26] G.A. Fuentes; *Catalyst deactivation and steady-state activity: a generalised power-law equation model, Appl. Catal.* **1985**, *15*, 33-40
- [27] J.C. Rodríguez, J.A. Peña, A. Monzón, R. Hughes, K. Li; *Kinetic modelling of the deactivation of a commercial silica-alumina catalyst during isopropylbenzene cracking, Chem. Eng. J.* **1995**, *58*, 7-13
- [28] A. Borgna, T.F. Garetto, A. Monzón, C.R. Apesteguía; *Deactivation model with residual activity to study thioresistance and thiotolerance of naphtha-reforming catalysts, J. Catal.* **1994**, *146*, 69–81
- [29] A. Monzón, E. Romeo, A. Borgna; *Relationship between the kinetic parameters of different catalyst deactivation models, Chem. Eng. J.* **2003**, *94*, 19-28
- [30] S. Szépe, O. Levenspiel; *Catalyst deactivation, in: Proceedings of the fourth European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Pergamon Press, Brussels, NY* **1971**, 265–276

7. Anexos

A.1 Sistema termogravimétrico

Con el objetivo de observar la evolución del peso durante las diferentes etapas de la reacción en una deposición al vapor, se ha utilizado un sistema termogravimétrico cuyo elemento más importante es la termobalanza.

La termobalanza es un conjunto de elementos que permite llevar a cabo reacciones en las que interesa estudiar la diferencia de peso en una muestra al contacto con una mezcla de gases. Para ello el sistema crea la atmósfera que se desea cambiando variables como la composición gaseosa o la temperatura.

El sistema de la termobalanza está compuesto por los siguientes dispositivos y programas:

- 1) Cuerpo de la termobalanza
- 2) Horno, sistema de medida y control de temperatura
- 3) Sistema de adquisición y registro de datos
- 4) Alimentación, control y medida del flujo de gases de entrada

Cuerpo de la termobalanza

La termobalanza es un equipo comercial C.I. Electronics Ltd. (U.K.), modelo MK2-M5 vacuum head. En la figura A1 se puede ver un esquema del cuerpo de la termobalanza. El cuerpo de la termobalanza tiene la función de albergar la muestra permitiendo su estudio así como de mantener las condiciones de trabajo durante el mismo.

La parte principal es la cabeza. Tiene forma cilíndrica, está construida de aluminio y alberga el elemento de medida. El elemento de medida se compone de una pieza recta y rígida (brazo de la balanza) guiada por una célula fotoeléctrica que mide la desviación del brazo de la balanza respecto del punto de equilibrio. En su parte inferior posee tres orificios, dos de ellos permiten el acceso al brazo de la balanza, donde cuelgan el platillo de contrapeso y el de la muestra. Por el tercer orificio se alimenta el N₂ que permite la refrigeración de los elementos de medida de la balanza.

El cuerpo está diseñado para soportar un meso máximo de 5 g con una diferencia de peso entre extremos de 500 mg. La sensibilidad es de 0,1 µg.

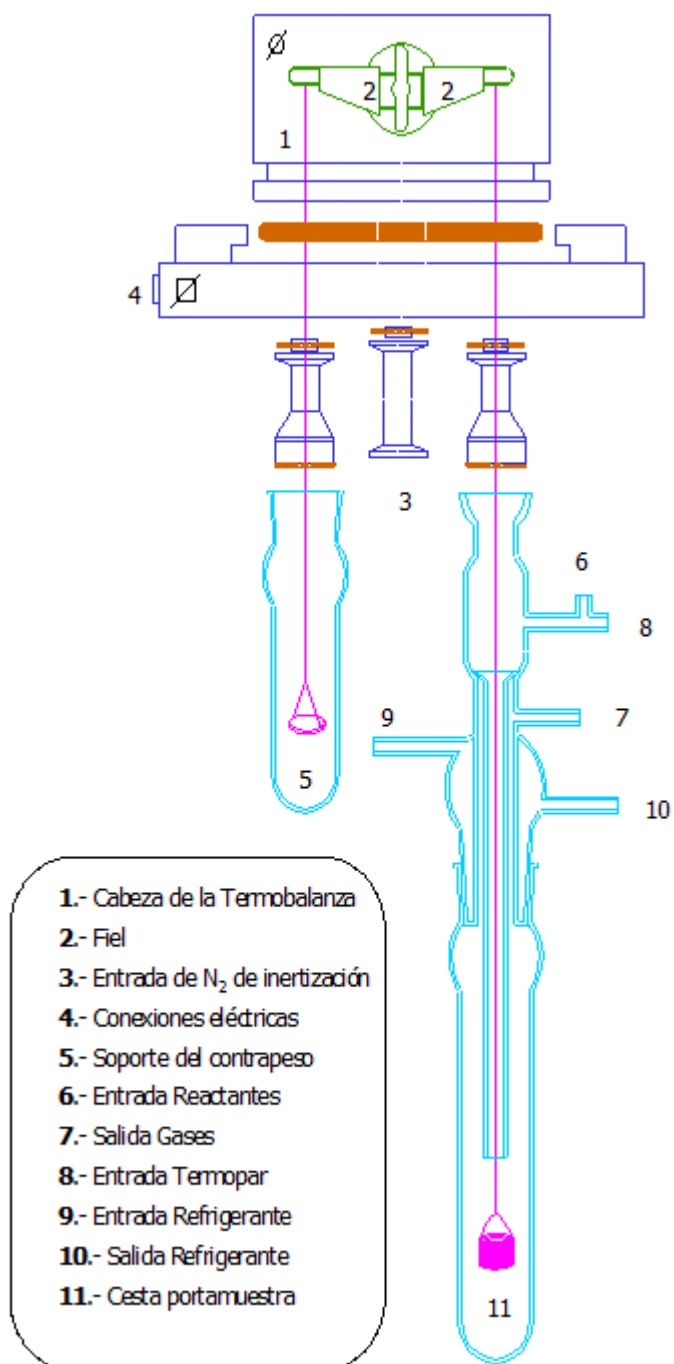


Figura A1. Cuerpo de la termobalanza

Dado que el equipo necesita una gran precisión y que las muestras y contrapesos son una manejabilidad limitada, el centro del brazo está equilibrado con un fiel construido en ágata.

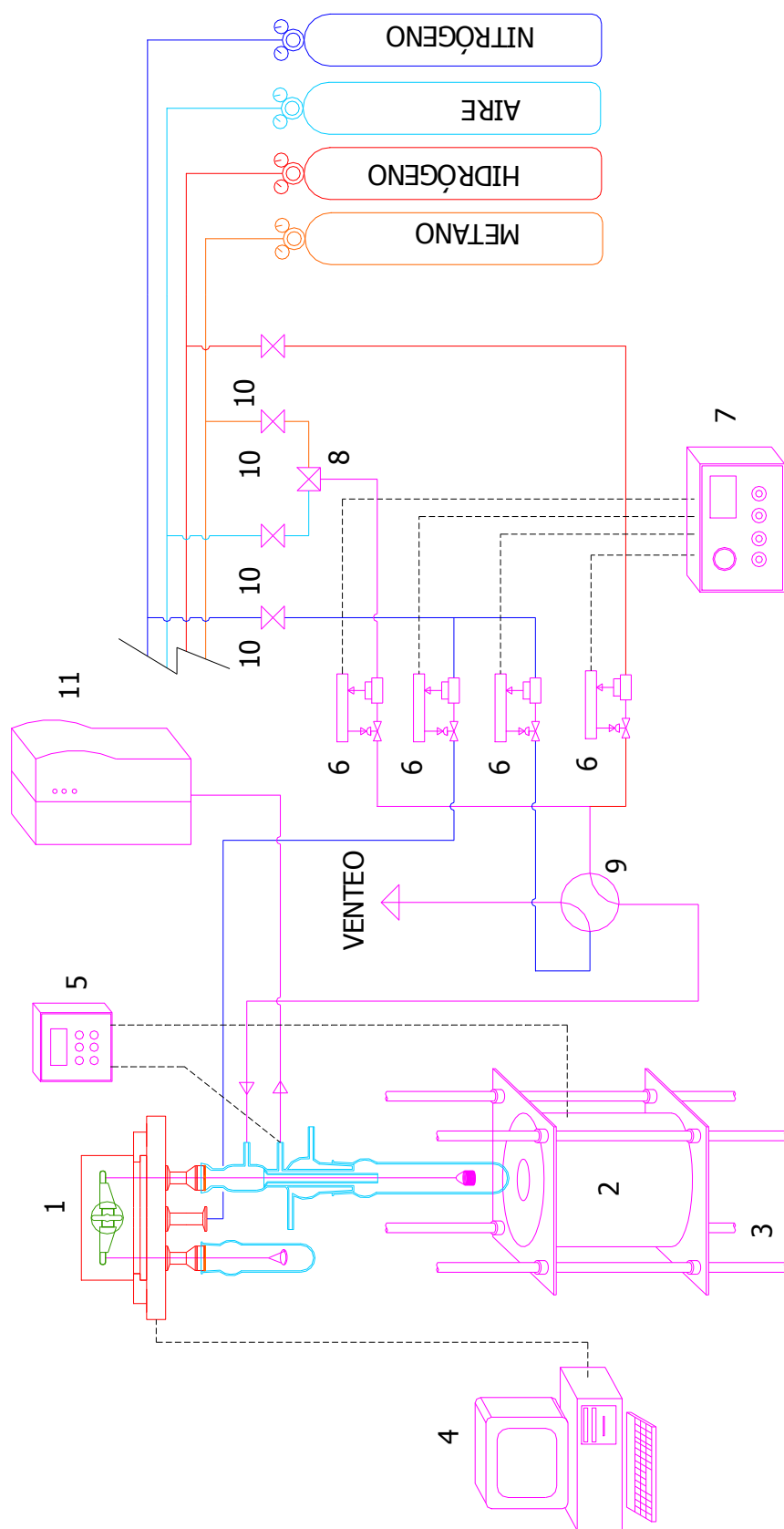
Los orificios situados en la parte inferior de la cabeza de la balanza permiten acoplar dos recipientes, que alojan el contrapeso y la muestra. El recipiente que contiene la muestra es más largo ya que debe permitir introducir la muestra con el catalizador en un horno dejando el recipiente con el contrapeso fuera de éste.

La mezcla de gases se aloja en el recipiente que contiene la muestra. Para tal fin, este recipiente contiene un tubo concéntrico y más estrecho por donde entran los gases. La salida de éstos está confinada entre el tubo interno (de entrada de gases) y la pared interior del recipiente. Tanto el tubo de entrada como el de salida se comunican con el exterior mediante tuberías a través de orificios en el recipiente. El material del recipiente que contiene la muestra es cuarzo.

El método de descuelgue tanto con en el contrapeso como con la muestra es el de utilizar varillas de doble gancho construidas también en cuarzo de 0,3 mm de diámetro. El diseño en cuarzo se realiza con el fin de soportar temperaturas de 1200°C.

Para ubicar la muestra de catalizador se ha utilizado una “cestilla” construida con malla metálica de acero inoxidable 304, con luz de 125 µm. La cesta es un cilindro de 10 mm de radio y 10 mm de altura. Dado el hierro contenido en el acero no se oxida previamente, el efecto catalizador de éste es prácticamente nulo y se utilizó la misma cestilla en varios experimentos solamente reemplazándola cuando ésta se comenzaba a deteriorar.

El sellado de todos los elementos de vidrio o cuarzo es de tipo esmerilado, y su estanqueidad se garantiza mediante una película de grasa de alto vacío dispuesta entre los elementos a sellar.



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

Figura A2: Esquema general del equipo termogravimétrico.

Horno, sistema de medida y control de temperatura

El sistema de calentamiento utilizado es un horno cilíndrico Severn Furnace Limited modelo TF 38.3.1Z.F de 300×153 mm, provisto de un orificio interno de 38 mm, en el que se aloja el recipiente de cuarzo que contiene la muestra. La temperatura máxima, tanto desarrollada como soportada por el horno es de 1200° C.

La medida de temperatura se realiza por medio de un termopar tipo K, situado en el interior del recipiente de cuarzo que contiene la muestra, y próximo a ésta. Para impedir que el tubo interno del recipiente que contiene al catalizador toque al externo, el termopar se enrolla alrededor del tubo interno dejando codos que toquen el tubo externo por su cara interna.

El elemento de control de temperatura es un controlador programador EURO THERM (U.K.) tipo 2404CP, que permite establecer hasta dieciséis segmentos o escalones de calentamiento/enfriamiento. En cada uno de estos segmentos, es necesario establecer como consignas la velocidad de calentamiento, el nivel de temperatura del segmento y el tiempo de permanencia en el nivel de temperatura. De esta forma, el controlador regula la potencia de entrada a fin de alcanzar los puntos de consigna preestablecidos a la velocidad fijada.

Sistema de adquisición y registro de datos

La medida y registro de peso se realiza mediante un ordenador fijo con procesador Intel Pentium II 200Mhz, provisto de una tarjeta de adquisición de datos Multicard III (C.I. ELECTRONICS.), que permite la lectura sincrónica de datos de tiempo, peso y temperatura. La conexión del elemento de medida con la tarjeta se realiza mediante un convertidor analógico-digital (puerto I/O). El conjunto de datos es almacenado por el software CI Labweigh en un fichero ASCII.

Alimentación, control y medida del flujo de gases de entrada

El control y medida de flujos se realiza mediante medidores controladores de flujo másico de la marca BROOKS INSTRUMENTS B.V. (Rosemount, Holanda), modelo 5850TR. Se dispone también de un elemento de lectura y control, capaz de trabajar simultáneamente con los cuatro medidores.

En el panel de control, se halla situada una válvula de cuatro vías, la cual permite seleccionar la corriente de entrada a la balanza: N₂ desde el MFM4 o mezcla reactante H₂/CH₄. Esta mezcla se produce mediante una unión tipo "T" al conectar a ésta los conductos provenientes de los medidores MFM1 y MFM2, cada uno regulando el flujo de CH₄ y H₂

respectivamente. Como se ha comentado anteriormente, se introduce por la cabeza de la termobalanza N_2 para impedir que los gases reactivos accedan a la cabeza de la termobalanza. Dicho gas está regulado mediante la válvula MFM4.

Gas controlado	Intervalo de caudal
MFM1: CH_4	0-500 ml/min CH_4
MFM2: H_2	0-1000 ml/min H_2
MFM3: N_2	0-200 ml/min N_2
MFM4: N_2	0-500 ml/min N_2

Tabla A1: Intervalos de caudales y gas a controlar por los distintos medidores de flujo másico.

Modo de Operación

Un ensayo en la termobalanza requiere tomar las medidas necesarias con el fin de no dañar ninguno de los componentes de la misma ni de poner en peligro la salud del operario. Para ello se usan guantes de látex o de nitrilo con una doble función: proteger las manos de agentes tóxicos como el Ni y al mismo tiempo impedir que el sodio de la piel, que agrieta el cuarzo, entre en contacto con las piezas.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que los guantes de látex o de nitrilo cargan con electricidad estática los componentes de cuarzo provocando que los contrapesos y la cestilla se adhieran a las paredes de los recipientes que los contienen interfiriendo en las medidas. De modo que se cubrirán los guantes con otros fabricados en un material aislante de la electricidad. Además, antes de cada experimento es necesario lavar todas las piezas de cuarzo con acetona con el fin de descargarlas eléctricamente.

El siguiente paso es pesar la muestra del catalizador utilizando una báscula y papel de pesar. Una vez pesada la muestra, ésta se vacía en la cestilla de acero y se cuelga del gancho. Es necesario comprobar que el brazo de la termobalanza se halla en posición horizontal ya que en caso contrario el sensor de desviación no detecta desequilibrio y por lo tanto el programa no ofrece datos de peso.

Una vez que el horno se ha subido, cubriendo toda la pieza de cuarzo con el recipiente en su interior, es necesario calibrar el sistema de toma de datos. Para ello se cuenta con una pesa de magnitud conocida con la que se definirá la escala de pesos. Es necesario recrear las condiciones que se darán durante el experimento por lo que se introducirá gas nitrógeno, no

reactivo, por la cabeza de la termobalanza y por el tubo interno con el fin de simular la presión que habrá durante la reacción. En total se introducirán 750 ml/min de flujo de gas ya que en la etapa de reacción es el flujo máximo que se alcanza.

El proceso de calibración pasa por definir un peso, concretamente el de la pesa en el programa de toma de datos y acto seguido colocar dicha pesa en la parte de los contrapesos fijando esa nueva medida como el cero absoluto. De este modo queda establecida la escala medida en miligramos.

Con la termobalanza calibrada, es momento de lanzar el programa que regulará todos los procesos durante el experimento. Éste consta de dos etapas: calentamiento y reacción. En la figura A3 se puede observar un resumen de las mismas.

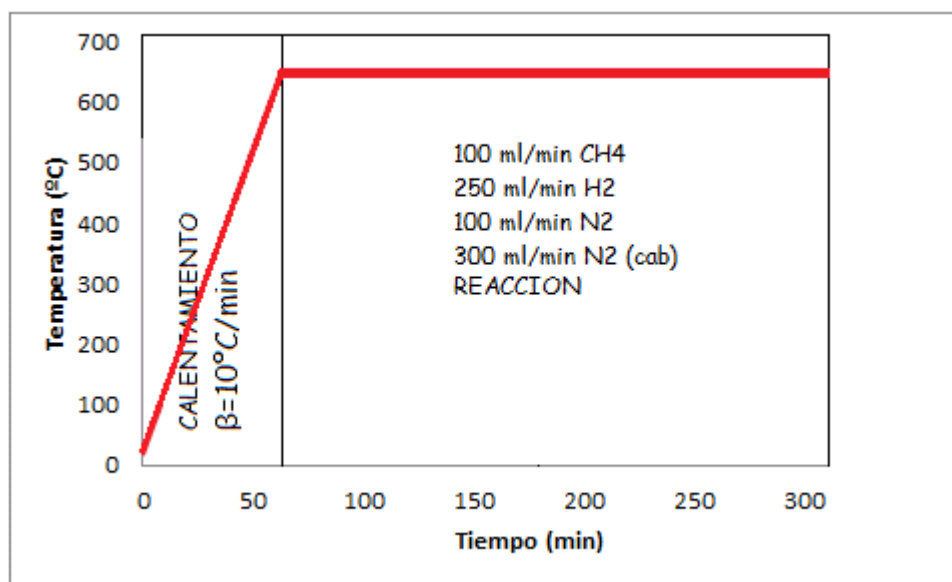


Figura A3. Etapas de la reacción de descomposición catalítica de metano en un ensayo del estudio de la influencia de la temperatura.

La reacción tiene lugar a temperaturas de alrededor de 700°C con lo que es necesario calentar el horno hasta ese punto. Para ello se utiliza una rampa con una pendiente (β) de 10°C/min con un flujo de gas compuesto por N₂ que actúa como refrigerador y que a su vez no contamina la muestra puesto que es un gas inerte. El flujo establecido consta de 200 ml/min por el interior del tubo y de 200 ml/min por la cabeza de la termobalanza.

Cuando se ha alcanzado la temperatura deseada, el programa lanza la orden de cambiar los flujos para comenzar la etapa de la reacción. Para ello se establecen flujos de 100 ml/min de CH₄, 250 de H₂, 100 ml/min de N₂ y 300 ml/min de N₂ por la cabeza de la termobalanza creando un flujo total de 750 ml/min.

Transcurrido el tiempo de reacción, se detiene el programa en el ordenador, se apaga el horno, se cortan la alimentación de CH_4 e H_2 , y se deja en atmósfera de N_2 (cambiando la válvula de cuatro vías a la posición de entrada de N_2) hasta que la temperatura es suficientemente baja. Se desciende el horno, y cuando la temperatura está próxima a la temperatura ambiental, se saca la cestilla y se extrae la muestra.