UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Evaluación de la factibilidad de la síntesis de nanotubos de carbono a partir de los productos de la gasificación de un carbón de bajo rango

Geidy Carolina Bermúdez Canchila

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de minas,

Maestría en ingeniería de Materiales y procesos

Medellín, Colombia

2017

Evaluación de la factibilidad de la síntesis de nanotubos de carbono a partir de los productos de la gasificación de un carbón de bajo rango

Geidy Carolina Bermúdez Canchila

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería de Materiales y procesos

Director:

Ph.D Ludovic Dorkis

Codirector:

Ph.D. Jorge Iván Tobón

Grupo de Investigación:

Catálisis y Nanomateriales

Cemento y Materiales de Construcción (CEMATCO)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales

Medellín, Colombia

2017

Agradecimiento a mi esposo Edwin, por su amor y apoyo incondicional, a mis padres y mi hermano Carlos, por acompañarme en esta etapa de mi crecimiento profesional.

A mis amigos Kiara, Heydi, Cindy, Sandra y Pablo por su apoyo moral.

Agradecimientos

A mis tutores Ludovic Dorkis y Jorge por su apoyo y guía en este proceso.

A todos mi amigos y compañeros del laboratorio de catálisis por su colaboración y tiempo compartido (Freddy , Edison, Andrey y Paola).

Al grupo de investigación QUIREMA de la Universidad de Antioquia por su colaboración: En especial a Sebastián y al profesor Andrés Moreno.

Al profesor Luis Fernando Giraldo del Instituto de Química de la Universidad de Antioquia.

Resumen

En este trabajo se realizaron estudios de gasificación a diferentes temperaturas y concentración de agente gasificante (O_2) a un carbón de bajo rango de Amagá, para obtener una mezcla de gases con una composición de monóxido de carbono que permitiera usar dicha mezcla gaseosa como precursor de carbono para la síntesis catalítica de nanotubos de carbono (CNT) por el método de deposición química de vapores o CVD por sus siglas en inglés, usando como catalizador un material mesoporoso (MCM-41) con 3% de Co. La mejor composición del gas fue: CO (11,75 %), CO_2 (1,4%), CH_4 (0,12 %) y H_2 (0,72 %) a 1100 °C con 9,8% de O_2. Se hicieron estudios isotérmicos y no-isotermicos con los modelos de Ozawa– Flynn–Wall (OFW) y Vyazovkin para hallar los parámetros cinéticos de la gasificación. Se caracterizó el carbón mediante análisis último y próximo. El catalizador fue sometido a análisis de difracción de rayos X, y superficie BET. Los nanotubos de carbono sintetizados fueron caracterizados mediante TGA, TEM y espectroscopia Raman.

Palabras clave: Gasificación, pirólisis, carbón de bajo rango, nanotubos de carbono, CNT, CVD, monóxido de carbono, MCM- 41

Abstract

In this work, gasification tests at different temperatures and concentration of gasification agent (O_2) were carried out using a low-rank coal from Amagá in order to obtain a gas mixture with a relative high carbon monoxide composition which was used as a carbon precursor for catalytic synthesis of carbon nanotubes, using a mesoporous material (MCM-41 with 3% Co) as catalysts. The best composition of the gas was CO (11,75 %), CO_2 (1,4%), CH_4 (0,12 %) and H_2 (0,72 %) at 1100 ° C with 9.8% O_2. Isothermal and non-isothermal test were performed with the Ozawa-Flynn-Wall (OFW) and Vyazovkin models to find the kinetic parameters of gasification. The coal was characterized by proximate and ultimate analyses. The catalyst was subjected to X-ray diffraction analysis, and BET surface. The obtained carbon nanotubes were characterized by TGA and Raman spectroscopy.

Keywords: Gasification, pyrolisys, low rank coal, CVD, carbon nanotubes, CNT, carbon monoxide, Heterogeneous catalysis, MCM-41.

Contenido

Resumen ..... **IX**

Lista de figuras ..... **XIV**

Lista de tablas ..... **XVI**

Introducción **18**

1 Objetivos **20**

1.1 Objetivo general **20**

1.2 Objetivos específicos **20**

2 Marco teórico **21**

2.1 Generalidades del carbón **21**

2.1.1 Clasificación 21

2.1.2 Estructura macromolecular y química del carbón 24

2.2 El carbón de bajo rango **29**

2.2.1 Gasificación de carbón 30

2.3 Nanotubos de carbono **36**

2.3.1 Características y propiedades 36

2.3.2 Aplicaciones 38

2.3.3 Síntesis 40

2.3.4 Método CVD 40

2.3.5 Método de arco descarga 42

2.3.6 Método de ablación Laser 43

2.4 Estado del arte en la síntesis de nanotubos de carbono (CNT) a partir de monóxido de carbono (CO) 44

3 Metodología 49

3.1 Caracterización del carbón 50

3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA) 51

3.2.1 Ecuaciones para gasificación isotérmica 51

3.2.2 Ecuaciones para estudios de gasificación no-isotérmica 52

3.3 Pirólisis y gasificación 53

3.4 Síntesis y caracterización del catalizador 56

3.5 Crecimiento de nanotubos 59

3.6 Caracterización de los nanotubos de carbono 60

4 Análisis de resultados 61

4.1 Caracterización de carbón 61

4.2 Determinación de los parámetros cinéticos 63

4.2.1 Cinética isotérmica 63

4.2.2 Cinética no-isotérmica 65

4.3 Producción de monóxido de carbono 66

4.4 Caracterización del catalizador 69

4.4.1 Análisis de difracción de rayos X (DRX) 69

4.4.2 Caracterización termogravimétrica (TGA) 70

4.4.3 Adsorción de nitrógeno 71

4.5 Caracterización de los nanotubos de carbono 73

4.5.1 Análisis termogravimétrico 73

4.5.2 Espectroscopia Raman 75

4.5.3 Análisis TEM 79

5 Conclusiones 81

Bibliografía 83

Lista de figuras

Pág.

Figura 2-1.Modelo conceptual de dos fases. Fuente: Adaptado de Haenel, 1992 26

Figura 2-2. Representación molecular del carbón: (a) lignito(Mathews & Chaffee, 2012) (b) Sub-bituminoso(Osman, Jangam, Lease, & Mujumdar, 2011) y (c) bituminoso(Hu et al., 2013)..... 27

Figura 2-3. Clasificación de CNT según el arreglo hexagonal 37

Figura 2-4. Esquema de un reactor de CVD. 41

Figura 2-5. Esquema del mecanismo de crecimiento de CNT sobre las partículas de catalizador .. 41

Figura 2-6. Arco descarga 43

Figura 2-7. Equipo de ablasión láser..... 44

Figura 3-1. Esquema de gasificación y pirólisis 53

Figura 3-2. Procedimiento para la preparación del catalizador por el método de incorporación..... 57

Figura 3-3. Montaje de reacción para el crecimiento de CNT 59

Figura 4-1. Análisis TGA de la muestra de carbón en N_2 hasta 1100 °C. 62

Figura 4-2. Variación de la reactividad a) 800 °C, b) 850 °C, c) 900 °C, d)1100 °C. 64

Figura 4-3. Gráfico de Arrhenius de las reactividades máximas de gasificación 65

Figura 4-4. Concentración de CO a diferentes temperaturas de gasificación con 3% de O_2 67

Figura 4-5. Evaluación de la gasificación a 1100 °C a diferentes concentraciones de O_2 68

Figura 4-6. Difractograma del catalizador MCM-41 3%Co calcinado 70

Figura 4-7. Perfil de TGA para el catalizador MCM-41 (3% Co) 71

Figura 4-8. Isoterma de adsorción del MCM-41 (3% Co) 72

Figura 4-9. Derivadas del peso en el análisis del TGA de las muestras de la síntesis de CNT con a) MG, b) MC.....74

Figura 4-10. Micrografía de la muestra carbonosa analizada por Raman a 10 X 76

Figura 4-11. Espectro Raman de los CNT de la muestra MG.....77

Figura 4-12. Espectro Raman de la muestra MC 79

Figura 4-13. Micrografias TEM para nanotubos de carbono. 80

Lista de tablas

Pág.

Tabla 2-1: Clasificación del carbón por rango ASTM. 23

Tabla 2-2. Clasificación por rango a partir de análisis elemental 24

Tabla 2-3. Energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas y 1 atm para las reacciones 1, 2 y 5 32

Tabla 2-4. Reacciones que se llevan a cabo en la pirólisis previo a la gasificación 34

Tabla 2-5. Propiedades de los nanotubos 38

Tabla 2-6. Composición volumétrica del gas derivado de carbón. 45

Tabla 2-7. Algunos estudios y condiciones en la síntesis de CNT a partir de CO 46

Tabla 3-1. Resumen de la metodología empleada para la producción de nanotubos de carbono a partir de un carbón de bajo rango 49

Tabla 3-2. Normas usadas en la caracterización de la muestra de carbón 50

Tabla 3-3. Parámetros de pirólisis para ensayos preliminares 54

Tabla 3-4. Masas de los compuestos seguidos. 55

Tabla 3-5. Composición de las mezclas de gases certificadas 55

Tabla 3-6. Condiciones de ensayos preliminares para gasificación 55

Tabla 4-1. Resultados de análisis último 61

Tabla 4-2. Resultado análisis último 61

Tabla 4-3. Resultados del análisis químico de la ceniza del carbón 62

Tabla 4-4. Valores de reactividad máxima para cada temperatura de gasificación 64

Tabla 4-5. Energías de activación halladas para los métodos OFW y Vyazovkin para la gasificación a 9.8% O_2 66

Tabla 4-6. Tasa equivalente de gasificación para diferentes concentraciones 67

Tabla 4-7. Concentración de los productos de gasificación a 9,8 % de O_2 y 1100 °C 68

Tabla 4-8. Composición de la mezcla de gases certificada elaborada 69

Introducción

El carbón es una roca orgánica sedimentaria compuesta principalmente por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre. Es usado principalmente para la producción de energía y también dependiendo de sus características, es alternativamente una materia prima en la fabricación de acero. Se clasifica según la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) en cuatro clases (Standard, 2012) que comprenden carbones ligníticos, sub-bituminosos, bituminosos y antracíticos, presentados en el orden creciente del grado de madurez termal que poseen, siendo proporcional a la cantidad de carbono fijo y al poder calorífico de estos. Para los carbones de bajo rango estos valores se encuentran por debajo de 45% y 10500 Btu/lb (Standard, 2012), respectivamente.

En el caso particular de la disponibilidad en Colombia, se tiene que es el país con mayores reservas de carbón en América Latina, cuenta con reservas medidas de 6.251 Mt y es el quinto exportador de carbón del mundo (Ministerio de minas y energía, 2017). Sin embargo, el área carbonífera en el país está enfocada a la exportación y al aprovechamiento de carbones de rangos altos y medios (bituminosos) (UPME, 2012) para uso térmico y metalúrgico; mientras que los carbones de bajo rango (ligníticos y sub-bituminosos) no presentan un atractivo comercial en esta área debido a que poseen un bajo poder calorífico, alto contenido de humedad, y azufre (Oboirien, Burton, Cowan, & Harrison, 2008) por lo que no son competitivos en relación a estos.

Por otra parte, el carbón de bajo rango, suele ser sometido a procesos de transformación con el fin de obtener un producto de mayor valor agregado tal como la gasificación, donde se genera un gas o mezcla de gases y dependiendo de su composición es destinado como combustible para la generación eléctrica, sustituto de gas natural, o para la producción de alcoholes, gasolina entre otros (Higman & van der Burgt, 2003).

En ese orden de ideas, en el país existe una considerable reserva de carbón de bajo rango que se encuentra en el municipio de Amagá – Antioquia, con 11,84 Millones de toneladas (UPME, 2004), que aunque son explotadas y comercializadas para uso energético, dada su composición y calidad, estos carbones son aptos para procesos de gasificación. La gasificación de estos carbones ha sido estudiada previamente por investigadores como Osorio, et al. y Chejne (Osorio López, 1991; Vélez, Chejne,

Valdés, Emery, & Londoño, 2009). Estos gases pueden ser utilizados en diversos procesos y una posible alternativa es como materia prima para la producción de nanoestructuras carbonosas (Qiu, Li, Wang, Sun, & Zhang, 2006).

Por lo anterior y con el fin de contribuir al aprovechamiento de este recurso, la investigación realizada en esta tesis estuvo dirigida a la valorización de un carbón de bajo rango de Amagá, utilizado como materia prima en un proceso de gasificación para la obtención de una mezcla de gases con un contenido mayoritario de monóxido de carbono (CO), que se usó en la síntesis catalítica de nanotubos de carbono.

Este documento se encuentra conformado por 5 capítulos, los cuales se describen a continuación:

- En el capítulo 1, se presentan los objetivos generales y específicos del trabajo de investigación
- En el capítulo 2, trata los aspectos conceptuales alrededor del carbón de bajo rango, la gasificación, la síntesis de nanotubos de carbono y el estado del arte.
- En el capítulo 3, se realiza la descripción general de la metodología empleada.
- En el capítulo 4, se presentan los resultados relacionados con la caracterización del carbón utilizado, el estudio cinético de la gasificación del carbón, los resultados de las pruebas de gasificación y la caracterización del catalizador y del material carbonoso obtenido en la síntesis catalítica.
- En el capítulo 5, se presentan las conclusiones generales de la investigación surgidas a partir del desarrollo de la misma.

1 Objetivos

1.1 Objetivo general

Evaluar la factibilidad para la síntesis catalítica de nanotubos de carbono utilizando como precursor los productos de la gasificación de un carbón de bajo rango.

1.2 Objetivos específicos

- Determinar las condiciones del proceso de gasificación de un carbón de bajo rango en aras de obtener un gas rico en monóxido de carbono.
- Determinar las condiciones para la síntesis catalítica de nanotubos de carbono a partir de los gases obtenidos de la gasificación de un carbón de bajo rango, usando la técnica de deposición química de vapores (CVD).
- Usar las técnicas adecuadas para la caracterización de los nanotubos de carbono sintetizados.

2 Marco teórico

2.1 Generalidades del carbón

El carbón es una de las fuentes más importantes de energía; abastece casi el 40% de la electricidad mundial (Speight, 2012). Actualmente se consume más de 4 mil millones de toneladas de carbón. La mayoría es utilizado en la generación de energía (producción de vapor por medio de la combustión del carbón) y en la producción de hierro y acero previa coquización (Speight, 2012).

En relación a la disponibilidad de carbón en Colombia, el informe elaborado por el ministerio de minas y energía (Ministerio de minas y energía, 2017)

> *"…es el país con mayores reservas de carbón en América Latina, cuenta con recursos potenciales de 16.992 Millones de toneladas (Mt) de los cuales 7.063 Mt son medidas, 4.571 Mt son indicadas, 4.237 Mt son inferidas y 1.119 Mt son recursos hipotéticos, por otra parte, es el sexto exportador de carbón del mundo, con una participación de 6,3%, equivalente a 50 Mt anuales de carbón"*(UPME, 2.004).

Por lo anterior y con la tasa de explotación actual, las reservas medidas de carbón en Colombia aseguran más de 120 años de producción, suficientes para participar a gran escala en el mercado internacional y abastecer la demanda interna (UPME, 2.004).

2.1.1 Clasificación

El carbón es una roca sedimentaria orgánica, originada por las transformaciones físicas y químicas de grandes acumulaciones vegetales; la mayoría de los yacimientos de carbón mineral se generan en paleoambientes pantanosos asociados a lagunas, deltas o estuarios (Corona-Esquivel, Tritlla, Benavides-Muñoz, Piedad-Sánchez, & Ferrusquía-Villafranca, 2006). Está compuesto principalmente por carbono, con cantidad variable de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre, además de materia mineral y gases como parte de la matriz carbonosa.

El carbón presenta diferentes grados de carbonificación debido a la variación de presión, temperatura y tiempo al cual fue sometido en su depósito, dando origen a diferentes tipos de carbón, que va en orden creciente de maduración desde lignitos, hasta antracita, pasando por sub-bituminoso y bituminoso (Kabe, Ishihara, Qian, Sutrisna, & Kabe, 2004; Speight, 2012). Se cree que el carbón inicia como un material de turba, que es sometido a procesos de diagénesis hasta llegar a calidad de lignito. Con el tiempo el lignito madura a carbón sub-bituminoso. Como el proceso de enterramiento y alteración es continuo durante el tiempo de formación, más cambios físicos y químicos ocurren hasta avanzar a bituminoso. Por último, se presenta la antracita que es la última clasificación y representa el último grado de maduración del carbón como roca sedimentaria (Speight, 2012). Después estaría la Meta-antracita, pero esta ya se considera una roca metamórfica.

En la Tabla 2-1, se presenta la clasificación dada por la "*American Society Testing Material*" (ASTM, 2012), de acuerdo con el grado de carbonificación y las características físicas y químicas que presentan. Esta clasificación ayuda a determinar el comportamiento del carbón durante la extracción, preparación y posterior uso (Kabe et al., 2004).

Tabla 2-1: Clasificación del carbón por rango ASTM.

Clase/Grupo	Límites de carbono fijo (Base seca libre de materia mineral)%		Límites de materia volátil (Base seca libre de materia mineral)%		Límites de poder calorífico bruto (Base húmeda libre de materia mineral)			
					Btu/lb		Mj/kg	
	Igual o mayor que	Menor que	Mayor que	Igual o menor que	Igual o mayor que	Menor que	Igual menor que	Menor que
Antracítico								
Meta- antracita	98	-	-	2	-	-	-	-
Antracita	92	98	2	8	-	-	-	-
Semiantracita	86	92	8	14	-	-	-	-
Bituminoso								
Bituminoso bajo en volátiles	78	86	14	22	-	-	-	-
Bituminoso medio en volátiles	69	78	22	31	-	-	-	-
Bituminoso alto volátiles A	-	69	31	-	14000	-	32,557	-
Bituminoso alto volátiles B	-	-		-	13000	14000	30,232	32,557
Bituminoso alto volátiles C	-	-			11500	13000	26,743	30,232
					10500	11500	24,418	26,743
Subituminoso								
Subituminoso A	-	-	-	-	10500	11500	24,418	26,743
Subituminoso B	-	-	-	-	9500	10500	22,09	24,418
Subituminoso C	--	-	-	-	8300	9500	19,30	22,09
Lignítico								
Lignito A	-	-	-	-	6300	8300	14,65	19,30
Lignito B	-		-	-		6300		14,65

Modificado de Norma Técnica Colombiana 4196 basada en la norma ASTM D388-12

Para poder determinar el rango de un carbón acorde con la clasificación de la ASTM mostrada en la Tabla 2-1, se lleva a cabo un análisis próximo donde se evalúa el contenido de humedad, ceniza, materia volátil y se determina el poder calorífico. Los datos de contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, son representativos del rango del carbón, por lo que este a menudo se clasifica a partir del contenido de carbono en base seca libre de cenizas tal como se muestra en la Tabla 2-2 y se obtienen mediante un análisis elemental. Cabe resaltar que al considerar la relación (C+H/O) esta aumenta con el incremento del rango.

Tabla 2-2. Clasificación por rango a partir de análisis elemental

Clase	Materia volátil/%m	Hidrogeno/%m	Carbono/%m	Oxígeno/%m	C/H	C+H/O
			Antracíticos			
Meta- antracita	1,8	2,0	94,4	2,0	46,0	50,8
Antracita	5,2	2,9	91,0	2,3	33,3	42,4
Semiantracita	9,9	3,9	91,0	2,8	23,4	31,3
			Bituminosos			
Bituminoso bajo en volátiles	19,1	4,7	89,9	2,6	19,2	37,5
Bituminoso medio en volátiles	26,9	5,2	88,4	4,2	16,9	25,1
Bituminoso alto volátiles A	38,8	5,5	83,0	7,3	15,0	13,8
Bituminoso alto volátiles B	43,6	5,6	80,7	10,8	14,4	8,1
Bituminoso alto volátiles C	44,6	4,4	77,7	13,5	14,2	6,2
			Subituminoso			
Subituminoso A	44,7	5,3	76,0	16,4	14,3	5,0
Subituminoso B	42,7	5,2	76,1	16,6	14,7	5,0
Subituminoso C	44,2	5,1	73,9	19,2	14,6	4,2
			Lignitos			
Lignito A	46,7	4,9	71,2	21,9	14,5	3,6

Tomado de Speigth (Speight, 2012)

2.1.2 Estructura macromolecular y química del carbón

Como se mencionó en el ítem anterior, el carbón es un agregado de sustancias heterogéneas compuestas de materia orgánica (macerales) e inorgánica (minerales). La formación del carbón se inicia con las variaciones químicas y morfológicas del material vegetal primario. Posteriormente, al depositarse en la turbera continúan múltiples procesos bioquímicos (putrefacción) que alteran considerablemente la naturaleza morfológica, física y química de la materia orgánica existente, e introduce nuevos materiales (precipitados). Finalmente en la etapa de diagénesis (carbonificación), el incremento de la temperatura

y la presión tiene un efecto significativo, siendo especialmente importante la temperatura, puesto que presiones estáticas no favorecerán el proceso, mientras que la temperatura incrementa la liberación de gases (Teichmüller & Teichmüller, 1967, 1979). Adicionalmente, la evolución biológica del reino vegetal a lo largo de los años, otorga características particulares en la composición petrográfica del carbón, dando origen a los macerales que son materiales orgánicos ópticamente homogéneos (Scott, 2002), lo cual influye en los usos tecnológicos que se le pueda dar al carbón, debido a que poseen rangos de reactividad.

En relación a esto, existen tres grupos principales de macérales: Vitrinita, liptinitas (exinitas), e inertinitas cuyas características varían de acuerdo con el tipo de materia vegetal que le dio origen (tallos, hojas, esporas, entre otras). Por otro lado, la materia inorgánica en el carbón está constituida principalmente por compuestos minerales, arcilla, cuarzo, carbonatos, sulfuros y sulfatos, así como otras sustancias en pequeñas cantidades (Kabe et al., 2004).

Aunque es difícil realizar una caracterización estructural del carbón en forma detallada, se han establecidos varias aproximaciones y modelos de este, una de las cuales pretende definir las macromoléculas que lo componen como fragmentos representativos (Haenel, 1992), que consiste en dos componentes, una red de aromáticos e hidroaromáticos que se unen por medios de cadenas alifáticas (fase inmóvil), entendido como planos hexagonales defectuosos de carbono, normalmente de 5 nm, y moléculas pequeñas de diversa naturaleza las cuales se encuentran incluidas dentro de la macromolécula (fase móvil) (Ward, 1984), como se observa en la Figura 2-1. El carbón contiene una gran red, unida por fuerzas covalentes, la cual es insoluble, y una fracción relativamente pequeña de sustancias de bajo peso molecular soluble, atrapadas en la red macromolecular conocido como “modelos de dos fases”.

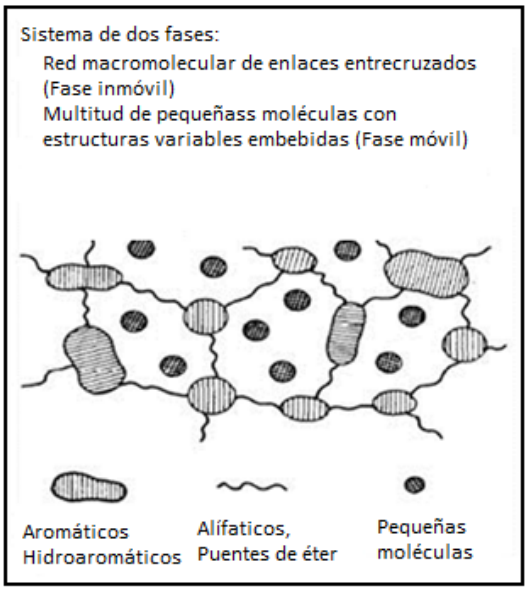
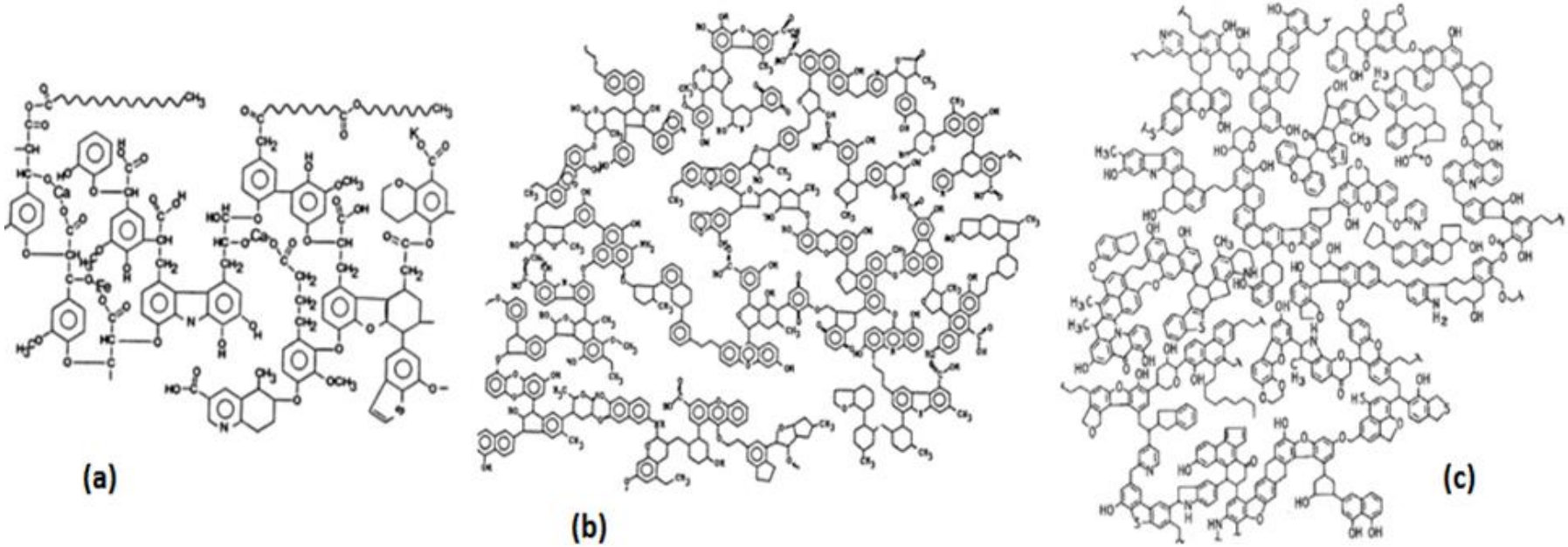


Figura 2-1.Modelo conceptual de dos fases. Fuente: Adaptado de Haenel, 1992

Muchos de los modelos moleculares propuestos han sido establecidos acorde al rango del carbón (Mathews & Chaffee, 2012); en la Figura 2-2 se puede apreciar alguno de los modelos para lignito, carbón sub-bituminoso y bituminoso, realizados por Wender (Wender, 1976) y Shinn (Shinn, 1984, 1996) respectivamente; allí se puede apreciar que el carbón sub-bituminoso posee mayor cantidad de compuestos alifáticos respecto al bituminoso que lo hace más reactivo frente a ciertos procesos de transformación, como se explica en la sección 2.2.

Figura 2-2. Representación molecular del carbón: (a) lignito(Mathews & Chaffee, 2012) (b) Sub-bituminoso(Osman, Jangam, Lease, & Mujumdar, 2011) y (c) bituminoso(Hu et al., 2013)



Tomado de(Thomas & Damberger, 1976)

2.2 El carbón de bajo rango

El carbón de bajo rango, que incluye lignito y carbón sub-bituminoso, ocupa alrededor del 50% de las reservas mundiales (Osman et al., 2011), este tipo de carbón es fácilmente explotable y posee un relativo bajo precio. En muchas regiones del mundo, es usado como combustible para la generación de energía; sin embargo, el alto contenido de humedad conlleva a un bajo poder calorífico, baja eficiencia térmica en la combustión y altos costos de transporte (Ramos, Rodríguez, Barrera, Agámez, & Díaz, 2010), por lo que estas características restringe el uso extendido de carbones de bajo rango en la industria energética.

Sin embargo, debido a que el carbón de bajo rango presentan un menor grado de carbonificación, contienen mayores compuestos alifáticos y cantidades menores de hidrocarburos pesados, en contraste con los carbones de rangos más alto, por lo que al ser sometidos a condiciones de volatilización se genera una mayor área superficial interna por el aumento en su porosidad, lo que favorece la eficiencia en los proceso de gasificación y liquefacción (Thomas & Damberger, 1976). Adicionalmente, también presenta mayor número de grupos funcionales que contienen oxígeno que actúan como sitios activos y que puede incrementar el intercambio con cationes tales como sodio, calcio, potasio, y hierro que se cree incrementa la reactividad (Ocampo Orozco, 2003) y que se encuentran como componentes minerales en el carbón.

Lo descrito anteriormente convierte a los carbones de bajo rango en excelentes alternativas para ser usados como materia prima en los procesos de transformación que se describen a continuación:

- ***Licuefacción***: es un proceso que se realiza en atmósfera de hidrógeno a temperaturas entre 370 y 470 °C y a presiones altas (superiores a 6,5 MPa) en presencia de un solvente dador de hidrógeno y, en algunos casos, un catalizador. En estas condiciones, las reacciones que experimenta el carbón son diversas y complejas, incluyendo una primera etapa de remoción de materia extraíble del sólido por efecto del solvente y una segunda etapa de ruptura de las moléculas más grandes y de estabilización de los radicales libres formados, por la acción del hidrógeno. El tipo de carbón, el catalizador, el solvente, el hidrógeno, la presión y la temperatura del proceso son los factores que determinan los rendimientos y las

características de las diferentes fracciones liquidas obtenidas en el proceso (Lucas, Szewczyk, Blasiak, & Mochida, 2004).

- ***Gasificación***: La gasificación consiste en la combustión parcial o reducción de un material sólido carbonoso en presencia de un agente gasificante para la obtención de un gas de síntesis de mayor poder calorífico, este proceso será descrito más ampliamente en el apartado 2.2.1
- ***Obtención de carbón activado.*** El carbón activado es usado para la adsorción de contaminantes en corrientes gaseosas y líquidas, para la remoción de sustancias orgánicas, recuperación de solventes y como catalizador. Su preparación puede ser por activación física y/o química. Durante el proceso de activación química, la carbonización y la activación es llevada a cabo por medio de una descomposición térmica en un horno, impregnando la materia prima con agentes químicos (ácido fosfórico, cloruro de zinc o ácido sulfúrico). La activación física se divide en dos etapas, la carbonización del precursor y la activación o gasificación controlada del carbonizado el cual se realiza a temperaturas entre 700 y 1100 ºC. En la carbonización se eliminan elementos como el hidrógeno y el oxígeno del precursor, para formar un esqueleto carbonoso con una estructura rudimentaria. Durante la gasificación el carbonizado se expone a una atmósfera oxidante (vapor de agua, dióxido de carbono, oxígeno, aire o una combinación de estos) que elimina los átomos de carbono, aumentando el volumen de poros y la superficie específica (Aguilar, 1989).

2.2.1 Gasificación de carbón

La gasificación consiste en el ataque del carbono presente en el carbón por un agente de gasificación con miras a obtener mezclas gaseosas de mayor valor agregado, cuya composición determinará su aplicación (Fernandez, 2000).

Entre los agentes de gasificación más comunes se encuentran las mezclas de vapor de agua y aire o vapor/oxígeno. Una variante es el uso de hidrogeno a presión, dando lugar a lo que se conoce como hidrogasificación.

Después del proceso de gasificación el gas producido contiene monóxido de carbono (CO), hidrogeno (H_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), agua (H_2O), nitrógeno (N_2) e hidrocarburos ligeros.

La determinación del tipo de agente gasificante está dada por la composición del gas de síntesis que se desea, es decir, se usa oxígeno y aire cuando se busca obtener un producto final con una proporción considerable de monóxido de carbono (CO), por otra parte se utiliza vapor cuando se requiere una alta concentración de hidrogeno y CO y a altas presiones para obtener metano.

Cuando se usa aire u oxígeno en la gasificación, a diferencia de la combustión, se presenta un exceso de combustible sólido lo que provoca una combustión incompleta aumentando la generación de gases combustibles como CO, H_2, trazas de CH_4 y alquitránes (Elliott, 1981)

El grado de conversión así como la calidad y composición dependerán además de las condiciones de operación (Serio, Hamblen, Markham, & Solomon, 1987a; P.R. Solomon, Fletcher, & Pugmire, 1993) y otras variables referidas a:

- Tipo de material carbonoso (tipo de carbón o biomasa)
- Condiciones de operación (temperatura y presión)
- El uso de catalizadores

La química del proceso de la gasificación del carbón es compleja, por lo que aquí sólo se discuten las reacciones principales que toman lugar y que se mencionan a continuación.

Reacciones exotérmicas

Combustión de carbono:

1. $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (Combustión con Oxígeno) (ΔH°_{298}=- 393 kJ/mol)
2. $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ (Gasificación con Oxígeno) (ΔH°_{298}=- 110 kJ/mol)

Intercambio gas-agua:

3. $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ ((ΔH°_{298} =- 41 kJ/mol)

Metanización:

4. $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (Metanización) (ΔH°_{298} =- 205 kJ/mol)

5. $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ (Gasificación con Hidrógeno) (ΔH°_{298} =- 74 kJ/mol)

Reacciones endotérmicas

Reacción Boudouard:

6. $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ (Gasificación con dióxido de carbono) (ΔH°_{298}=172 kJ/mol)

Reacción vapor-carbono:

7. $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ (Gasificación con vapor de agua) (ΔH°_{298}=131kJ/mol)

Liberación de hidrógeno:

8. $2\,H(Carbón) \rightarrow H_2(gas)$

Las reacciones de metanización son importantes en sistemas de baja temperatura y se favorecen con las altas presiones. Las otras reacciones son predominantes en sistemas de gasificación a alta temperatura. La combinación de estas, libera inicialmente el calor suficiente por las reacciones de combustión del carbono, para facilitar energía a las reacciones endotérmicas (Peter R. Solomon, Serio, & Suuberg, 1992). En la Tabla 2-3, se presentan la energía libre de Gibbs de las reacciones 1, 2 y 5 a diferentes temperaturas y una atmosfera de presión, que da cuenta de la espontaneidad de las mismas.

Tabla 2-3. Energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas y 1 atm para las reacciones 1, 2 y 5

Temperatura (°C)	$\Delta G^{\circ}_{f}\ J/mol$		
	Reacción 1	Reacción 2	Reacción 5
800	-182,4	-395,5	-2,0
1000	-200,2	-395,9	19,385
1200	-217,8	-396,2	41,2

El azufre (S) contenido en el carbón se convierte en sulfuro de hidrógeno H_2S, y una pequeña cantidad de esta forma también sulfuro de carbonilo COS.

Las altas temperaturas y las altas presiones favorecen la conversión del nitrógeno a N_2, mientras que las condiciones contrarias favorecen la formación de algo de NH_3 y pequeñas cantidades de HCN. En los procesos de baja temperatura, inferior a 650 ºC, las breas, los aceites y los fenoles no se destruyen ni descomponen y, por lo tanto, salen con el gas bruto (Elliott, 1981).

Etapas de las reacciones.

Durante el proceso de gasificación hay dos etapas principales de reacción:

- La de desprendimiento de volátiles
- La de gasificación del subcoque (char)

La primera es una etapa de transición (pirólisis), y se divide en dos partes pirólisis primaria y secundaria. Durante la pirólisis primaria, en un intervalo de temperaturas aproximado de 200-550 °C, se presenta una ruptura pirolítica de los entrecruzamientos alifáticos y tipo éter (depolimerización). Los radicales producidos se estabilizan por radicales hidrógenos suministrados por sistemas hidroaromáticos y alicíclicos, incrementando la concentración de hidrógeno aromático. Otros eventos que se exhiben durante la pirolisis primaria corresponden a la descomposición de grupos funcionales con lo que se libera CO_2, hidrocarburos livianos y agua. El agua puede generarse por la estabilización de radicales ·OH y ·O, o por la condensación de dos grupos -OH con lo que se produce un entrecruzamiento tipo éter (Rodríguez Perdigón, 2014). La pirólisis primaria termina cuando se consume todo el hidrógeno alicíclico e hidroaromático.

Durante la pirólisis secundaria, a temperaturas superiores a los 550 °C (Ruiz, Pérez, & Mondragón, 2000) se genera principalmente evolución de hidrógeno y metano debido a reacciones de condensación de anillos aromáticos, obteniéndose como resultado final un residuo sólido rico en carbono compuesto por láminas de anillos aromáticos fusionados.

La segunda es una etapa en la que el subcoque (char) que queda tras la desvolatilización, se gasifica por medio de una reacción con O_2, H_2O, CO_2 ó H_2 (Takarada, Tamai, & Tomita, 1985)

A continuación, en la Tabla 2-4 se presentan las reacciones que se llevan a cabo en los rangos de las temperaturas en el proceso de pirólisis, previo a la gasificación.

Tabla 2-4. Reacciones que se llevan a cabo en la pirólisis previo a la gasificación

Temperatura (°C)	Reacción química
100 -200	Deshidratación
250	Desoxigenación y desulfuración: Disociación molecular de agua y dióxido de carbono. Inicia la liberación de sulfuro
340	Roturas de enlaces en compuestos alifáticos. Comienza la liberación de metano y otros compuestos alifáticos ligeros
380	Fase de carbonización. Concentración de carbono en los residuos
400	Rotura de enlaces C-O y C-N
400 – 600	Descomposición de los materiales bituminosos. Generación de aceites y alquitranes. Carbonización de baja temperatura
600	Ruptura de los materiales bituminosos. Generación de hidrocarburos gaseosos de cadena corta e hidrocarburos aromáticos
> 600	Dimerización de olefinas

Tomado de (Osorio López, 1991)

Algunos de los factores más importantes que afectan la reactividad en la gasificación son descritos a continuación:

- **Rango del carbón**: La reactividad aumenta al disminuir el rango del carbón, considerando que se debe a dos factores al aumento de las superficie específica a menor rango y la concentración de heteroátomos, donde se cree da inicio la reacción (Irfan, Arami-Niya,

Chakrabarti, Wan Daud, & Usman, 2012) y así mismo el contenido de los grupos funcionales oxigenados (Jorio, Dresselhaus, & Dresselhaus, 2007), el cual es mayor para carbones de bajo rango.

- **Condiciones de pirólisis**: Generalmente la reactividad decrece con la severidad de las condiciones empleadas para preparar el semicoque: mayor temperatura, tiempo y menor velocidad de calentamiento disminuyen la reactividad, ya que en la pirólisis hay destrucción de sitios activos (De Jong & Geus, 2000; Ebbesen, 1996)
- **Temperatura:** se ha establecido que a mayor temperatura se favorece la reactividad, en un rango de 800 °C – 1200 °C, cuyo valor dependerá de la composición de gas de síntesis deseada (Iijima, 1991).

2.3 Nanotubos de carbono

2.3.1 Características y propiedades

Los nanotubos de carbono (CNT por su sigla en inglés) son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fulerenos. Su estructura se puede considerar procedente de una lámina de grafito o grafeno enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, se presentan nanotubos de distinto diámetro y geometría interna (Ebbesen, 1996).

Dependiendo de su helicidad y de su diámetro, los CNT se pueden comportar como conductores o semiconductores. Debido a que existe una fuerte dependencia en sus propiedades electrónicas con su geometría y sus excepcionales propiedades fisicoquímicas (resistencia a ácidos y bases fuertes, alta conductividad eléctrica, gran área y resistencia mecánica) (Alcca Quispe, 2005).

Los nanotubos de pared múltiple o MWCNT(por sus siglas en inglés) están constituidos de 2 a 50 capas concéntricas cilíndricas de grafeno, tienen un diámetro interior que varía entre 2 y 10 nm, un diámetro exterior entre 15 a 30 nm y la distancia entre las capas, de un valor de 0.34 nm, es muy parecida a la separación de las láminas en el grafito. Los nanotubos de capa única (SWCNT) fueron reportados oficialmente en la literatura en 1991 (Paradise & Goswami, 2007; Ren, Lan, & Wang, 2012).

Se dedujo que las láminas de grafeno que constituyen los nanotubos se pueden enrollar según diferentes orientaciones para dar nanotubos con diferente helicidad. En un nanotubo de pared múltiple, cada una de las capas puede presentar una helicidad diferente. En general, se distinguen tres tipos de nanotubos de capa única, según su helicidad: Tipo “armchair”, tipo zigzag y tipo quiral.

Puede considerarse que los nanotubos armchair y zigzag son nanotubos rectos mientras que los nanotubos quirales son retorcidos (Qintana, Villegas, Wilson, & Mundo, 2008). Ver Figura 2-3.

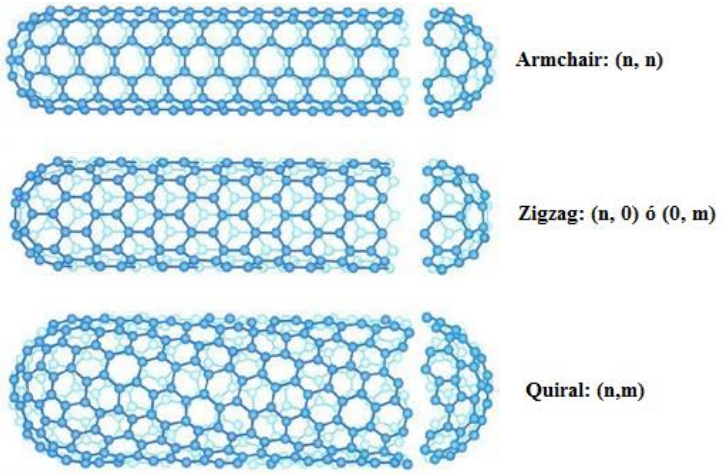


Figura 2-3. Clasificación de CNT según el arreglo hexagonal

Fuente: Tomado de (Ansón Casaos, 2005)

Los parámetros de las estructuras determinantes, como la helicidad en la red del carbono y los diámetros nanométricos de los CNT otorgan una gran variedad de propiedades. La resistencia estructural inherente se debe a los enlaces covalentes del carbono en el plano de grafito, que se considera como uno de los más fuertes en la naturaleza. El material es extremadamente ligero, excelente conductor térmico y eléctrico y resistente a la corrosión (Robertson, 2004).

En la Tabla 2-5 se presentan algunas de las propiedades más importantes para nanotubos de pared simple.

Tabla 2-5. Propiedades de los nanotubos

Propiedad	Nanotubos de pared única	Por comparación
Tamaño	0.6 a 1.8 nanómetros de diámetro	Un haz electrónico puede crear líneas de 50 nm
Densidad	1.33 a 1.40 g/cm^3	ρ aluminio = 2.7 g/cm^3
Resistencia a la tracción	45×10^9 de Pa	Las aleaciones de acero de se rompen en 2 ×10^9 Pa.
Elasticidad	Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelven a su estado original sin daño.	Los metales y las fibras de carbón se fracturan
Capacidad de transporte de corriente	Estimada en 10^9 amperes/cm^2	Los alambres de cobre se funden a 10^6 amperes/cm^2.
Transmisión de calor	6,000 W/m^{2}K, a temperatura ambiente.	El diamante casi puro transmite 3,320 W/m^{2}K
Estabilidad térmica	Estable aún a 2,800 ºC en el vacío, y 750 °C en aire.	Los alambres metálicos en microchips funden entre 600 y 1000°C.

Fuente: Tomado de (Robertson, 2004)

2.3.2 Aplicaciones

Las posibles aplicaciones de los nanotubos de carbono están relacionadas con algunas de sus propiedades más destacables (Signorini et al., 1996), como un elevado valor del módulo de Young, alta conductividad térmica, transporte balístico de electrones y elevado cociente longitud/diámetro, conocido también como relación de aspecto (Rinzler, Hafner, Nikolaev, & Lou, 1995). Alguna de las aplicaciones más interesantes en la industria se pueden dividirse en cinco grupos (Ren et al., 2012):

a) *Elaboración de materiales compuestos*. Su elevada relación de aspecto y la alta conductividad eléctrica hacen de los nanotubos componentes excelentes para preparar materiales compuestos de naturaleza conductora. Una mezcla de fases conductoras es conductora cuando la fracción en volumen de fase conductora es suficiente como para permitir un camino continuo para los electrones a lo largo de todo el material. Cuando la fase conductora consiste en partículas largas y delgadas, la posibilidad de contacto aumenta y se puede reducir su cantidad relativa en el material compuesto. El primer uso de los nanotubos en este sentido se hizo para la eliminación de la electricidad estática y mejorar así el

acabado de pinturas para vehiculos (Du, Shi, Wu, Zhou, & Cai, 2007; Paolo Bertoncello, Jonathan P. Edgeworth, Julie V. Macpherson, & Unwin*, 2007; Thostenson, Ren, & Chou, 2001; L. Wang et al., 2010). Los materiales compuestos de nanotubos se han propuesto también para blindaje antiestático en aviones, para protección contra interferencias electromagnéticas y como conductores transparentes para dispositivos flexibles de visualización. Por otra parte, debido a su elevado módulo de Young, los nanotubos han generado gran interés para la preparación de materiales compuestos más ligeros y con buenas propiedades mecánicas.

b) *Construcción de dispositivos de emisión de campo*. El elevado cociente longitud diámetro de los nanotubos los hace ideales como materiales para emisión de campo, es decir, la emisión de electrones de un sólido cuando se le somete a un campo eléctrico intenso. Una clara aplicación de los nanotubos en este sentido es para la construcción de emisores de electrones para la próxima generación de microscopios electrónicos, tanto de transmisión como de barrido. Otros usos de los nanotubos podrían ser como cátodos de amplificadores de microondas de alta potencia, como emisores de electrones en fuentes de rayos X en miniatura o para dispositivos de visualización por emisión de campo (FEDs = Field Emission Displays)(Moscoso Cabello, 2015) (Alexander Star, Jean-Christophe P. Gabriel, Keith Bradley, & Grüner†, 2003; Kong et al., 2000).

c) *Electroquímica.* El grafito es utilizado como material estable para electrodos, ya que no se oxida ni se reduce en un amplio rango de potencial. La baja resistividad de los nanotubos hace que sean interesantes en electroquímica, fundamentalmente para electrodos de supercondensadores, ánodos de baterías de ión de litio y para algunos componentes de las pilas de combustible.

Adicionalmente, otras ventajas de los CNT es la buena conductividad eléctrica, inercia química, el amplio rango de potencial anódico y catódico, y además presentan una tasa de transferencia electrónica rápida y alta actividad electro-catalítica (Lorena Montes Fonseca & Iña Mora, 2009)

Entre sus ventajas para el electroanálisis, los nanotubos de carbono poseen gran área superficial (200 – 300 m^2/g). Además es posible modificarlos químicamente funcionalizando su superficie, metodología a partir de la cual se pueden construir electrodos modificados (Escudero, 2011).

d) *Electrónica*. Los nanotubos de carbono pueden transportar densidades de corriente muy elevadas. Por eso, podrían usarse como interconectores entre los transistores de un circuito integrado de silicio o directamente para construir transistores de efecto de campo (FETs)(Kam, O'Connell, Wisdom, & Dai, 2005)

e) *Medicina*: Los nanotubos de carbono funcionalizados han sido investigados como portadores de nanovacunas y administradores de drogas terapéuticas, ya que por su tamaño, pueden transitar libremente a través de la circulación sanguínea y atravesar la barrera encefálica, el epitelio estomacal y ser filtrados por el bazo y el riñón (Ansón Casaos, 2005)

Los nanotubos de carbono son sustancias adecuadas para ser portadores de fármacos porque (Qiu et al., 2006):

- No interaccionarían con éste, conservando por tanto su integridad
- Son suficientemente resistentes como para no ser alterados durante el tránsito por el interior del cuerpo
- Al estar formados por carbono, sustancia básica en el organismo, son biocompatibles y pueden descomponerse y excretarse después de liberar el fármaco.
- Hay estudios que demuestran que el reducido tamaño de los nanotubos de carbono los capacita para penetrar en el interior de las células, requisito necesario para esta aplicación (Dai, 2002).

2.3.3 Síntesis

La síntesis de los nanotubos de carbono se puede realizar por varios procedimientos, todos ellos basados en la formación de las estructuras cilíndricas sólidas a partir de unidades elementales de carbono en fase vapor. Estas unidades reactivas de carbono se generan bien por descomposición térmica y/o catalítica de vapores orgánicos, como ocurre en el método CVD (*Chemical Vapor Deposition*), o bien por evaporación de grafito, como en los casos de reactor de arco eléctrico y del láser (Dai, 2002).

2.3.4 Método CVD

En el proceso CVD, el crecimiento implica calentar un catalizador a altas temperaturas (500-1000 °C) en un horno, utilizando un gas de hidrocarburo a través del reactor tubular durante un período de tiempo, tal como se muestra en el esquema de la Figura 2-4.

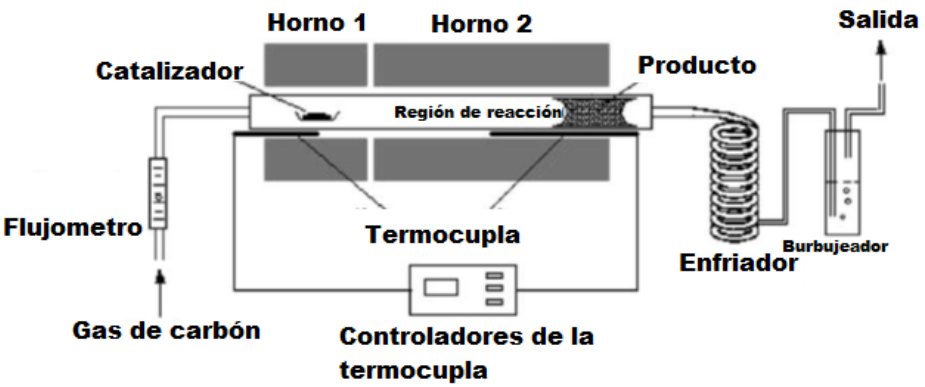


Figura 2-4. Esquema de un reactor de CVD.

Tomado de (Danafar, Fakhru'l-Razi, Salleh, & Biak, 2009)

El mecanismo básico de este proceso es la disociación de las moléculas de hidrocarburos catalizadas por el metal de transición (Fe, Co, Mo o Ni), y la saturación de átomos de carbono en la nanopartícula metálica (Su, Zheng, & Liu, 2000) como se representa en la Figura 2-5 . La precipitación de carbono de la partícula de metal conduce a la formación sólida tubular de carbono con una estructura sp^2 (Journet & Bernier, 1998).

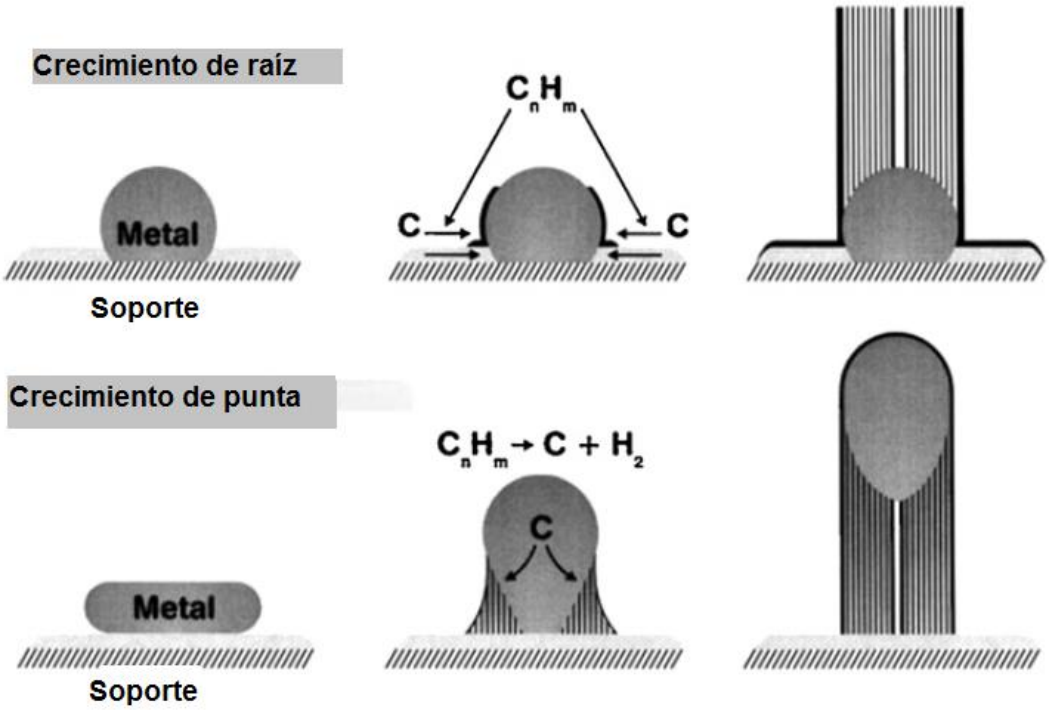


Figura 2-5. Esquema del mecanismo de crecimiento de CNT sobre las partículas de catalizador

Tomado de (Qiu, Li, Wang, & Li, 2004)

Las características de los nanotubos de carbono producidos por el método de CVD dependen de las condiciones de trabajo tales como la temperatura y la presión de operación, el volumen y la concentración del gas precursor, el tamaño y pretratamiento de catalizador metálico, la velocidad espacial y el tiempo de reacción. Las temperaturas utilizadas para la síntesis de nanotubos por CVD pueden mantenerse aproximadamente uniforme en todo el reactor, facilitando el control del crecimiento de los nanotubos.

Por este motivo, el método CVD ha permitido obtener muy buenos resultados en la síntesis de nanotubos, ofreciendo altos rendimientos entre 20 a casi 100%. Esta es la técnica más sencilla para su aplicación a escala industrial (Paradise & Goswami, 2007). Produce nanotubos largos, necesarios para materiales compuestos y es en la actualidad el más utilizado para tal fin, sin embargo, los nanotubos producidos suelen ser de múltiples capas y a veces poseen muchos defectos. Lo que disminuye su resistencia a la tracción respecto a los productos obtenidos por otras técnicas. De forma resumida, consiste en la descomposición de un vapor orgánico, por ejemplo, CO, CH_4 o C_2H_2, que actúa como fuente de carbono.

2.3.5 Método de arco descarga

En este método un arco eléctrico es generado cuando se enfrentan dos electrodos sobre una atmósfera inerte de helio o argón, llegándose a una alta temperatura donde se sublima los átomos de carbono; este mismo proceso es utilizado en la producción de fulerenos. El proceso se lleva a cabo dentro de una cámara de vacío a baja presión. Para este caso la producción necesita ser interrumpida para remover el producto de la cámara. Dos tipos de síntesis se pueden llevar a cabo: la evaporación de grafito puro y la co-evaporacion de grafito y metal (Ren et al., 2012). Los parámetros del proceso involucran un pequeño espaciamiento entre los electrodos (>1mm) alta corriente y un plasma entre los mismo de alrededor 4000 K, voltaje de rango (30-35 V) sobre las especificaciones de la dimensiones del electrodo (T. Guo, Nikolaev, Thess, Colbert, & Smalley, 1995) como se muestra en la Figura 2-6.

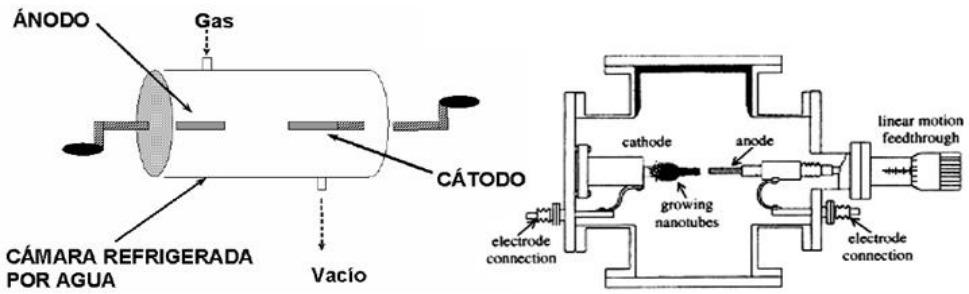


Figura 2-6. Arco descarga

Tomado de (Ren et al., 2012)

2.3.6 Método de ablación Laser

La ablación con láser es un proceso de remoción de materiales a partir de una superficie sólida mediante la irradiación de la superficie con un rayo láser. A una baja potencia, el material sólido se calienta por la energía absorbida del láser para evaporar o sublimar (Yakobson & Smalley, 1997).

La ablación con láser fue desarrollado en 1995 para producir nanotubos de carbono (Ting Guo, Nikolaev, Thess, Colbert, & Smalley, 1995). En este método un bloque de grafito se coloca dentro de un horno y es irradiado por un láser pulsado, y se suministra un gas inerte (Ar) a lo largo de la dirección del punto de láser. La temperatura del horno se ajusta aproximadamente a 1200 °C. A medida que el láser de ablación apunta al target, el carbono se vaporiza y es transportado por el gas que fluye sobre un colector de cobre frio, tal como se representa en la Figura 2-7. Los CNT crecen en las superficies más frías del reactor como vapores de carbono condensados. A veces, una superficie refrigerada por agua puede ser incluida en el sistema para recoger los CNT. Los SWCNT se forman a partir de un bloque de material compuesto de partículas de grafito y de un catalizador de metal, mientras que los MWCNT se forman a partir de grafito puro como el material de partida (Qiu, An, Zhao, Li, & Zhou, 2004).

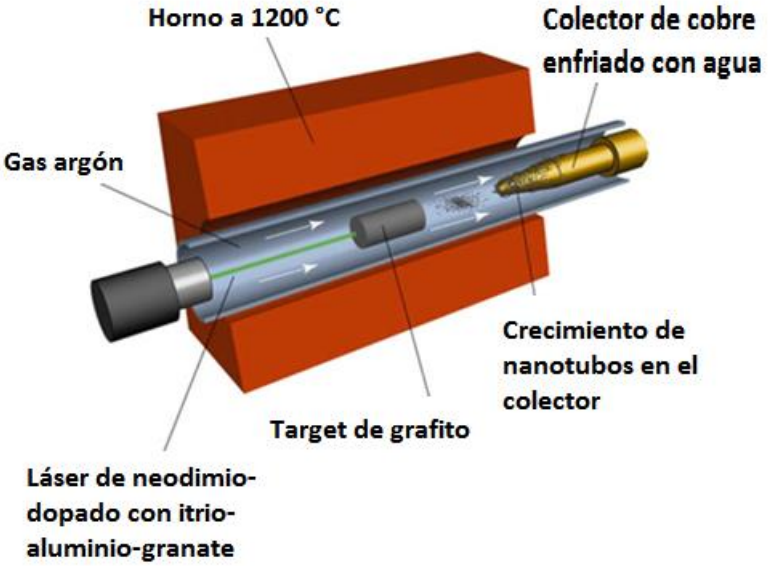


Figura 2-7. Equipo de ablasión láser

Tomado de (Qiu et al., 2006)

El método de ablación con láser produce alrededor de 70-90% en peso de MWCNT en el producto de crecimiento (Y. J. Tian et al., 2004; Yajun Tian et al., 2004). En comparación con la técnica de arco de descarga, el diámetro de los CNT pueden ser controlados por la temperatura de reacción. Sin embargo, es más costosa que ésta y el CVD, debido a la necesidad de láseres de alta potencia.

2.4 Estado del arte en la síntesis de nanotubos de carbono (CNT) a partir de monóxido de carbono (CO)

El uso de gas derivado de carbón ha sido investigado por Qiu et al en dos diferentes estudios. En ambos, utilizó un gas de síntesis rico en metano y monóxido de carbono (Tabla 2-6) y obtuvo CNT de pared simple usando ferroceno como catalizador (Qiu, An, et al., 2004), en el segundo obtuvo nanotubos de carbono con partículas de carburo de hierro al interior (Qiu et al., 2006).

Otros trabajos que reportan el uso de gas proveniente de carbón fueron llevados a cabo por Tian et al. (Qiu, An, et al., 2004) en donde obtuvieron nanotubos de pared múltiple usando varios catalizadores como hierro, cobalto y cobre a través de la técnica de arco de jet de plasma.

Tabla 2-6. Composición volumétrica del gas derivado de carbón.

Referencia	%H_2	%N_2	%CH_4	%CO	%CO_2	%O_2	%C_2-C_3
(Qiu et al., 2006)	30.40	32.12	14.16	13.82	3.34	-	6.16
(Shah & Tali, 2016)	30.30	29.70	15.10	13.80	5.40	0.40	5.30

Fuente: Adaptado de (Nikolaev et al., 1999; Queipo, Nasibulin, Jiang, Gonzalez, & Kauppinen, 2006; Sangyun Lim, Dragos Ciuparu, Yuan Chen, Lisa Pfefferle, & Haller*, 2004; Thess et al., 1996; H. Wang et al., 2010) y (Kumar & Ando, 2010)

Por otra parte, si bien se ha extendido el uso del metano y otros hidrocarburos como etileno, acetileno, etano, entre otros, como fuente precursora de CNT (Yuliang, Xia, CHENG, & Xin, 2006), se han llevado a cabo investigaciones donde reportan nanotubos de carbono de pared simple a partir de la desproporción del monóxido de carbono, usando como catalizador al hierro (Fe), molibdeno (Mo), níquel (Ni), rutenio (Ru) y cobalto (Co) (Kitiyanan, Alvarez, Harwell, & Resasco, 2000). Sin embargo, los más usados son el Fe, Co y el Ni, ya que permiten una alta solubilidad del carbono a altas temperaturas y una alta difusión en el metal (Queipo et al., 2006). En la Tabla 2-7 se presentan algunos de los estudios, condiciones y catalizadores para la síntesis de nanotubos a partir del monóxido de carbono.

Tabla 2-7. Algunos estudios y condiciones en la síntesis de CNT a partir de CO

Precursor	Catalizador	Método	P. Experimental	CNT	Bibliografía
CO	Fe	CVD	H_2S como agente promotor (20:1), tubo de cuarzo horizontal de 30 mm (d)	CNT 50 nm diámetro y bifurcados	(Nikolaev et al., 1999)
CO	Co–Mo/SiO_2	CVD	100 mL/min – 700 °C	SWCNT	(Dai et al., 1996)
CO	Fe/ SiO_2	CVD	Temperatura de crecimiento 850 °C, presión atmosférica	SWCNT 2.8–6.0 nm	(Ohashi, Kato, Ochiai, Tokune, & Kawarada, 2012)
CO	$Fe(CO)_5$	CVD	1500 mL/min – 15h (1-10 atm) Temp.:850 °C, 1000 °C, 1200 °C y Presión: 1, 3, 10 atm.	SWCNT 0.7–1.4 nm	(Hafner et al., 1998)
CO	Mo	CVD	1200 mL/min; 1 h; 1200 °C; 10mg Cat; 100 Torr	SWCNT 1–5 nm (100 nm longitud)	(Bo Zheng et al., 2002)
CO	Fe/Co	ARPCVD	20 Torr, temp: 600-690 °C (sustrato), 50 ml/min; 30 minutos	SWCNT	(Nasibulin, Moisala, Brown, & Kauppinen, 2003)
CO/C_2H_4	Mo-Fe/Al_2O_3	CVD	1200 cm^3/min – 850 °C; 20 mg Cata; 900 Torr		(Ciuparu et al., 2004)
$CO-H_2$	Fe/Mo	CVD	Dos hornos (1200 cm^3/min) 900 °C	SWCNT	(Chen et al., 2004a)
CO	Acetilacetonatos de cobre y níque (Cu, Ni)	CVD	Temp.: 705 °C, 813 °C, 923 °C, 1027 °C, 1123 °C, a 0,33 l/min	SWCNT 90 nm longitud	(X. Liu, Sun, Chen, Lau, & Yang, 2008)
CO	Co/MCM-41	CVD	Presión: 6-2 atm. Temp: 750 °C	SWCNT	(Chen et al., 2004c)
CO	Co/MCM-41	CVD	Presión: 6 atm. Temp: 650 ° C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C y 950 °C	SWCNT	(Sangyun Lim et al., 2004)
CO	Co-Mo/MCM-41	CVD	Temp.:800 °C; Presión 6 atm; flujo de 100 mL/min. Reactor de lecho fluidizado	SWCNT	(Dragos Ciuparu, Yuan Chen, Sangyun Lim, Gary L. Haller, & Pfefferle, 2003)
CO	Co/MCM-41	CVD	Presión: 2, 3, 4, 5 y 6 atm. Temp.: 800 °C	SWCNT	(Ciuparu et al., 2005)
CO	Co/MCM-41	CVD	Presión: 6 atm. Temp.: 750 °C. Flujo: 500 mL/min.	SWCNT	(Dai et al., 1996)
CO	Co/MCM-41	CVD	Temp.: 800 °C.	SWCNT diametros uniformes 7,7 nm	(Dai et al., 1996)
CO	Co/MCM-41	CVD	Temp.: 750 °C. Presión: 6 atm	SWCNT	(Sangyun Lim et al., 2004)

Dai y colaboradores (Dragos Ciuparu et al., 2003) reportaron la formación de nanotubos de carbono de pared simple a partir de la desproporción de monóxido de carbono en 1996, usando un catalizador de molibdeno a 1200 °C. Establecieron una correspondencia entre el tamaño de la partícula del catalizador y el diámetro de los nanotubos de carbono, por lo que plantearon que existía un mecanismo de nucleación, en donde el carbono se difunde sobre la superficie hasta los bordes abiertos quimisorbidos del nanotubo, momento en el cual estos nuevos átomos de carbono se insertan en la red de nanotubos. Explican que este fenómeno de nucleación se debe a la alta energía superficial que contiene el catalizador a una escala nanométrica, debido alto porcentaje de átomos presentes, por lo que un exceso de carbono podría ayudar a resolver este problema ensamblando un casquete de grafeno sobre la superficie de la partícula, con sus bordes fuertemente quimisorbidos al metal. Dado que el plano basal del grafito tiene una energía superficial extremadamente baja (10-20 veces menor que la mayoría de los metales), la energía superficial total disminuye, dicho mecanismo de nucleación es denominado el 'mecanismo yarmulke'(Sakawa, Sakurai, & Hara, 1982). La reacción de desproporción que da lugar al carbono para el crecimiento de los nanotubos es la reacción de Boudouard y se presenta en la reacción

$$CO + CO \rightarrow C + CO_2$$

Por otra parte, en la Tabla 2-7 se muestran varios estudios en la síntesis de nanotubos de carbono a partir de CO, que utilizan como sustrato al material MCM-41 (material cristalino mobil), que presenta una estructura de poros altamente ordenada (poros paralelos dispuestos en forma hexagonal de diámetro uniforme) resultado de una estructura de sílice amorfa alrededor de micelas de tensoactivos cilíndricos y también una reticulación de la capa de sílice sobre micelas individuales para formar el conjunto hexagonal (Buratti, Barbanera, Bartocci, & Fantozzi, 2015), esto permite una alta dispersión de un metal como el cobalto al ser impregnado o injertado en el material para ser usado como catalizador, lo que permite un control en el tamaño de los "*cluster*" metálicos y por ende en el diámetro de los nanotubos sintetizados (Rodríguez Perdigón, 2014; Serio, Hamblen, Markham, & Solomon, 1987b; P.R. Solomon et al., 1993).

A partir de la revisión bibliográfica expuesta, se logra identificar los siguientes aspectos:

- No se ha evaluado la síntesis de CNT a partir de una mezcla de gases proveniente de un carbón de bajo rango plenamente identificado, teniendo como fuente principal de carbono únicamente al CO sin proporciones significativas de CH_4, lo cual se podría realizar en un sistema de gasificación a presión atmosférica.

- Los estudios donde se reportan al monóxido de carbono como materia prima, están dirigidos al uso de CO puro o con alto porcentaje de pureza (el cual se obtiene normalmente en ese estado por vías de síntesis diferentes a la gasificación), lo cual es un factor económico a tener en cuenta.
- Los estudios para la mezcla de gases proveniente de carbón, usan como catalizador el hierro (ferroceno), y no se ha evaluado el uso de catalizadores como el cobalto presente en materiales mesoporosos que permiten una mayor selectividad para determinado tipo de nanoestructura a obtener, como nanotubos de pared simple por el método de deposición química de vapores.

En vista de lo anterior, este trabajo pretende aportar conocimiento en los aspectos anteriormente mencionados para la evaluación de estas alternativas no reportadas previamente en la literatura.

3 Metodología

En este capítulo se presenta la metodología general de la investigación, las respectivas etapas asociadas a las actividades ejecutadas para el logro de los objetivos propuestos que se describen en la Tabla 3-1

Tabla 3-1. Resumen de la metodología empleada para la producción de nanotubos de carbono a partir de un carbón de bajo rango

Etapa	Actividad	Finalidad
Caracterización de la materia prima	Caracterización del carbón de bajo rango	Identificar las características en cuanto a poder calorífico, composición elemental y demás del carbón de bajo rango en la muestra
Evaluación de las condiciones para la producción de un gas apropiado para la producción de nanotubos de carbono a partir de la muestra de carbón	Realización de ensayos de pirólisis y gasificación con variación de condiciones del proceso.	Realizar proceso de transformación del carbón en un producto potencialmente útil para la síntesis de nanotubos de carbono
	Determinación de los parámetros cinéticos y mejores condiciones de reacción	Determinar la reactividad y demás parámetros cinéticos en condiciones isotérmicas y no isotérmicas en el proceso de gasificación.
	Cuantificación de los productos de la gasificación	Determinar la mejor composición de los gases que será usada en la síntesis de CNT
Evaluación de las condiciones para el crecimiento de los nanotubos de carbono	Realización de ensayos de síntesis de nanotubos de carbono con el gas producto de la gasificación por síntesis catalítica	Evaluar la factibilidad del uso del gas proveniente del proceso de gasificación para la producción de CNT.
	Caracterización del reducibilidad, estructura y actividad del catalizador	Caracterizar las propiedades fisicoquímicas del catalizador a utilizar en la síntesis de nanotubos de carbono
Evaluación de las características de los productos de la reacción catalítica	Caracterizar mediante diferentes técnicas los productos de la síntesis catalítica	Determinar las características de los CNT obtenidos.

Así mismo, se detallan las técnicas y equipos usados en la experimentación para la obtención de nanotubos de carbono a partir de los productos de la gasificación de un carbón de bajo rango de Amagá

3.1 Caracterización del carbón

La muestra de carbón fue caracterizada mediante análisis próximo, último y mineralógico, aplicando las respectivas normas ASTM e ISO para cada parámetro tal como se indica en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2. Normas usadas en la caracterización de la muestra de carbón

Tipo de análisis	Parámetro	Norma
Próximo	Poder calorífico	ASTM D 5865
	Humedad Superficial	ASTM D 3302
	Humedad residual	ASTM D 3173
	Humedad Total	ASTM D 3302
	Cenizas	ASTM D 3174
	Materia volátil	Norma ISO 562
	Carbono fijo	ASTM D 3172
	Azufre total	ASTM D 4239
Último	Carbono	ASTM D 5373
	Hidrogeno	ASTM D 5373
	Nitrógeno	ASTM D 5373
	Oxígeno	ASTM D 5373
Análisis de cenizas	Na_2O, K_2O, CaO, Fe_2O_3, MgO, SiO_2, Al_2O_3. TiO_2	ASTM D 3682 – 13

Para analizar la pérdida de peso del carbón, se realizó un análisis termogravimétrico. Se usó un analizador TA Instrument SDT Q 600, en atmósfera de nitrógeno (N_2), a una tasa de calentamiento de 10 °C/min de temperatura ambiente hasta 1100 °C con el fin de observar las temperaturas donde se presenciaba la desvolatilización del material y la formación de la matriz carbonosa para el posterior proceso de gasificación.

El indice de basicidad o alcalinidad, propuesto por Sakawa et al. (Skodras & Sakellaropoulos, 2002) se usa para medición cuantitativa de las actividad catalitica de la materia mineral presente en el carbón y reporta que la tasa de gasificación aumenta conforme incrementa el valor del indice de basicidad (AL) en el carbón.

El índice de basicidad se halló con la Ecuación 1

$$Al = A^a \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3} \qquad Ecuación\ 1$$

Donde A^a:Es el porcentaje de ceniza.

3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los análisis de TGA para la determinación de los parámetros cinéticos en la gasificación de las muestras de carbón, se realizaron en el equipo de análisis térmico marca TA Instrument modelo SDT Q 600. Se utilizaron muestras de carbón con tamaño de partícula menores a 150 µm que se depositaron en un crisol de alúmina. Los análisis se realizaron bajo dos condiciones: isotérmicas y no-isotérmicas. La condición isotérmica se realizó con el fin de conocer los parámetros cinéticos a los que sería evaluada la mejor producción de CO en la gasificación, debido a que fue elegida previamente como vía experimental a partir de la revisión bibliográfica por lo que se verificó mediante TGA. La gasificación no-isotérmica, se realizó de forma complementaria, con el fin de conocer la energía de activación teniendo en cuenta la dependencia de la temperatura y la conversión en forma conjunta en la tasa de reacción; lo cual no era posible con la condición isotérmica donde la temperatura es una constante en cada análisis.

Para ambas condiciones, en la etapa preliminar de pirólisis se usó una tasa de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 650 °C la cual se mantuvo isotérmicamente durante una hora en presencia de N_2 a un flujo de 50 mL/min.

En la gasificación isotérmica, se calentó con N_2 desde 650 °C a 10 °C/min hasta las temperaturas evaluadas en cada caso (800 °C, 850 °C, 900 °C, y 1100°C), y se suministró el oxígeno al 9,8% durante una hora a un flujo 50 mL/min, mientras que en la gasificación no-isotérmica se suministró el gas de oxígeno, una vez finalizada la pirólisis y se calentó a diferentes tasas de calentamiento (5, 10, 15 y 20 °C/min) hasta 1100 °C. Registrándose la pérdida de peso de la muestra en ambos casos.

3.2.1 Ecuaciones para gasificación isotérmica

Para la determinación de los parámetros cinéticos en condiciones isotérmicas de gasificación, se usaron las ecuaciones descritas a continuación.

La reactividad se evalúa de acuerdo con la ecuación:

$$R = -\frac{1}{W_0}\left(\frac{dW}{dt}\right) \qquad Ecuación\ 1$$

Donde W_0 es el peso inicial de la muestra de carbón al final del proceso de pirólisis, y dW/dt es el cambio del peso instantáneo.

Así mismo, la conversión del carbón se halla con la ecuación

$$x = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_{final}} \qquad Ecuación\ 2$$

Donde W es el peso en el tiempo t y W_{final} es el peso al final de la gasificación.

Se usa la relación de Arrhenius y la reactividad máxima (R_{max}), para determinar la energía de activación a partir de la ecuación:

$$R_{max} = A\, e^{\frac{-E_a}{RT}} \qquad Ecuación\ 3$$

Para tal fin, se aplicó logaritmo natural en ambos lados, quedando:

$$ln(R_{max}) = lnA + \frac{-E_a}{RT} \qquad Ecuación\ 4$$

Se grafica $\ln(R_{max})$contra$1/T$ formando una línea recta y a partir de la pendiente se halla el valor de la energía de activación.

3.2.2 Ecuaciones para estudios de gasificación no-isotérmica

El cálculo de los parámetros cinéticos para la gasificación no-isotérmica estuvo basado en la aproximación de Doyle para el modelo de Ozawa– Flynn–Wall (OFW) y el modelo de Vyazovkin (Jing et al., 2013). Ambos isoconversionales no-isotermicos, descritos por las ecuaciones 5 y 6, respectivamente.

$$log\beta = log\frac{AE_a}{g\ (x)R} - 2{,}315 - 0{,}457\frac{E_a}{RT} \qquad Ecuación\ 5$$

Donde

B: es la tasa de calentamiento; $g\ (x)$: Función integral de conversión; R: constante de los gases; T: Temperatura (K).

La conversión se halla con la ecuación 1. Para cada grado de conversión (α) graficamos $log\beta$ vs $1/T$ y se obtiene la energía de activación E_a de la pendiente de la línea recta.

Para el modelo de Vyazovkin, la energía de activación con la tasa de calentamiento β se relaciona mediante la Ecuación 6

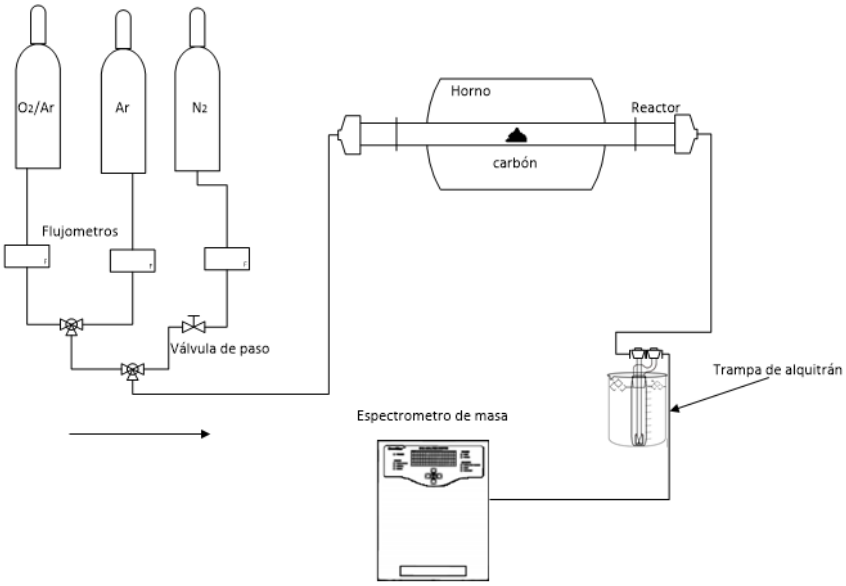
$$ln\frac{\beta}{T^2} = ln\left[\frac{RA}{g\ (x)E_a}\right] - \frac{E_a}{RT} \qquad Ecuación\ 6$$

Graficando $ln\ \beta/T$^2 vs $1/T$ para cada grado de conversión, se obtiene la energía de activación de la pendiente de la línea.

3.3 Pirólisis y gasificación

Las muestras de carbón fueron sometidas inicialmente a condiciones de pirólisis para obtener el material carbonizado que se usó posteriormente en el proceso de gasificación. Tanto la pirólisis como la gasificación se realizaron en un reactor de cuarzo de 25 mm de diámetro, calentado por un horno eléctrico de la empresa Terrigeno Modelo ESP serie 509 con sistema de calentamiento por resistencias, el control de los flujos se realizó mediante controladores marca Sierra. El esquema general del sistema de gasificación y pirólisis a escala de laboratorio se muestra en la Figura 3-1:

Figura 3-1. Esquema de gasificación y pirólisis



Para el proceso de pirólisis se pesaron 250 mg de la muestra de carbón, con un tamaño de partícula menor a 2,36 mm, que se introdujeron al reactor. Previo al proceso de calentamiento se realizó una purga durante 15 minutos con N_2 para eliminar la presencia de O_2 en el sistema y evitar las posibles reacciones de oxidación y combustión que se pudieran presentar. Se procedió a calentar el sistema a una tasa de 10

°C/min hasta 650 °C, para garantizar la obtención de la matriz carbonosa libre de volátiles y alquitranes, usada en el posterior proceso de gasificación. Una vez alcanzada la temperatura se sostuvo durante los tiempos establecidos en la Tabla 3-3 para cada caso.

Con el fin de determinar las condiciones de pirólisis que favorecieran la producción de CO, se realizaron ensayos preliminares variando algunos parámetros como se muestra en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3. Parámetros de pirólisis para ensayos preliminares

Parámetros	Pirólisis 1	Pirólisis 2
Atmósfera	N_2	N_2
Flujo	100 mL/min	50 mL/min
Tasa	10 °C / min	10 °C / min
Temperatura	650 °C	650 °C
Tiempo de pirólisis	10 min	60 min
Temperatura gasificación	800 °C, 900°C y 1100 °C	800 °C, 900°C y 1100 °C
% O_2 gasificante	3%	3%

Las variaciones consistían principalmente en el cambio del tiempo de la pirólisis isotérmica y flujo de nitrógeno, con el fin de favorecer el mayor desprendimiento de volátiles.

Posterior a esto, se continuó aumentando la temperatura a la misma tasa de calentamiento (10 °C/min), en presencia de Ar, con el fin de evacuar el N_2 remanente y evitar errores en la lectura de las masas de los gases; una vez alcanzada la temperatura para la gasificación, se suministró el gas reactante (O_2) en la concentración requerida a un flujo de 50 mL/min. Los gases productos de esta gasificación se hicieron pasar por una trampa de enfriamiento que constaba de un impactador de vidrio sumergido en hielo con el fin de condensar los alquitranes residuales en la corriente de salida, antes de la entrada al espectrómetro. Se utilizó un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo marca OmniStar™, donde se siguieron los compuestos de la Tabla 3-4 y sus respectivas masas.

Tabla 3-4. Masas de los compuestos seguidos.

Compuesto	Nomenclatura	Unidad de masa atómica (UMA)
Hidrógeno	H_2	2
Metano	CH_4	15
Monóxido de carbono	CO	28
Oxígeno	O_2	32
Dióxido de carbono	CO_2	44
Argón	Ar	40

Para garantizar la calibración del equipo se usó dos mezclas de gases de composición certificada balanceadas con argón: una con hidrogeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono y otra que contenía oxígeno. La respectiva concentración en cada mezcla se muestra en la Tabla 3-5.

Tabla 3-5. Composición de las mezclas de gases certificadas

Compuesto	Concentración (%)
Hidrógeno	10,89
Metano	9,78
Monóxido de carbono	10,02
Dióxido de carbono	9,87
Oxígeno*	9,8

*Mezcla de oxígeno y argón

Por último, y con el fin de obtener las condiciones en la etapa de gasificación que favorecieran una mayor concentración de monóxido de carbono en los productos, se realizaron dos grupos diferentes de ensayos, en el primero se varió la temperatura y se trabajó a una misma concentración de agente gasificante (O_2), en el segundo se varió la concentración del gas reactante a 1100 °C Tabla 3-6.

Tabla 3-6. Condiciones de ensayos preliminares para gasificación

Grupo 1		Grupo 2	
Temperatura (°C)	Concentración O_2 (%)	Temperatura (°C)	Concentración O_2 (%)
800	3	1100	0,8
900	3	1100	1,5
1100	3	1100	5
		1100	9,8

Se tomó la condición que propició el mayor porcentaje de monóxido de carbono y se replicó dicha composición de los gases de salida en una mezcla de gases certificada de 1 m^3, balanceada con argón; con el fin de garantizar el volumen de gas necesario y la reproducibilidad en las posteriores reacciones de síntesis de nanotubos de carbono

3.4 Síntesis y caracterización del catalizador

El catalizador utilizado fue preparado mediante el método de incorporación. La descripción general de la preparación del material se presenta en la Figura 3-2.

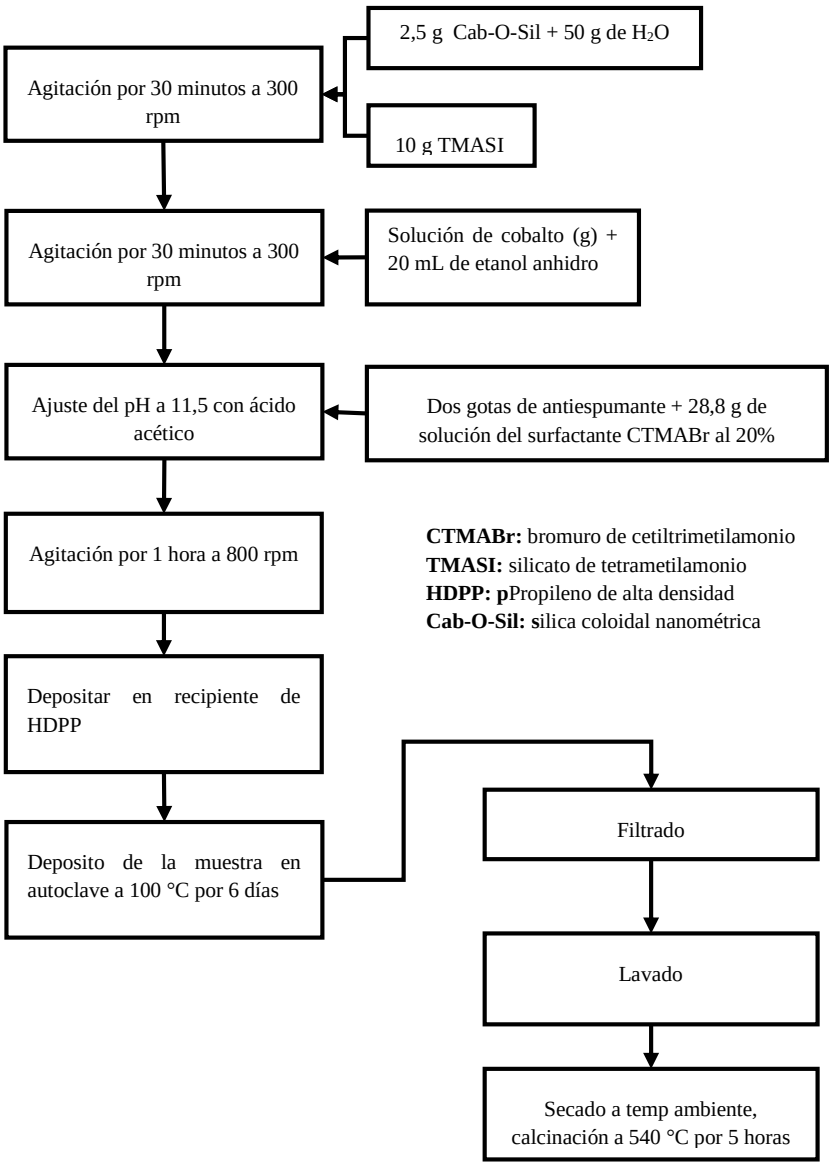


Figura 3-2. Procedimiento para la preparación del catalizador por el método de incorporación.

Con el fin de conocer las principales propiedades fisicoquímicas del catalizador tales como su estructura, pureza, área superficial, reducibilidad y estabilidad térmica, se usaron las técnicas instrumentales: difracción de rayos X (DRX), adsorción de nitrógeno (área B.E.T), reducción a temperatura programada (TPR), análisis termo gravimétrico (TGA).

El análisis de difracción de rayos X se realizó en un equipo XPert PANalytical Empyrean Series II con detector PIXcel 3D usando radiación CuKα (0.1541874 nm) modelo 2012, con paso de 0,02 ° y conteo de pasos de 58,9 s, usando 40 mA y 45 kV a ángulos bajos (1,5 ° a 10 °) por el método de polvo.

El área superficial específica se determinó aplicando el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno con un analizador Micromeritics ASAP 2020 a -196ºC. La muestra de catalizador se calentó a una rampa de 10°C /min hasta 250 °C, durante 10 h antes de las mediciones.

El análisis de reducción a temperatura programada (TPR) en 50 mL/min se realizó en presencia de H_2 al 10% a 10 °C/min hasta 900 °C y se sostuvo por 1 hora, en un equipo de quimisorción marca AutoChem II modelo 2920, para evaluar la reducción por hidrógeno de fases como óxidos.

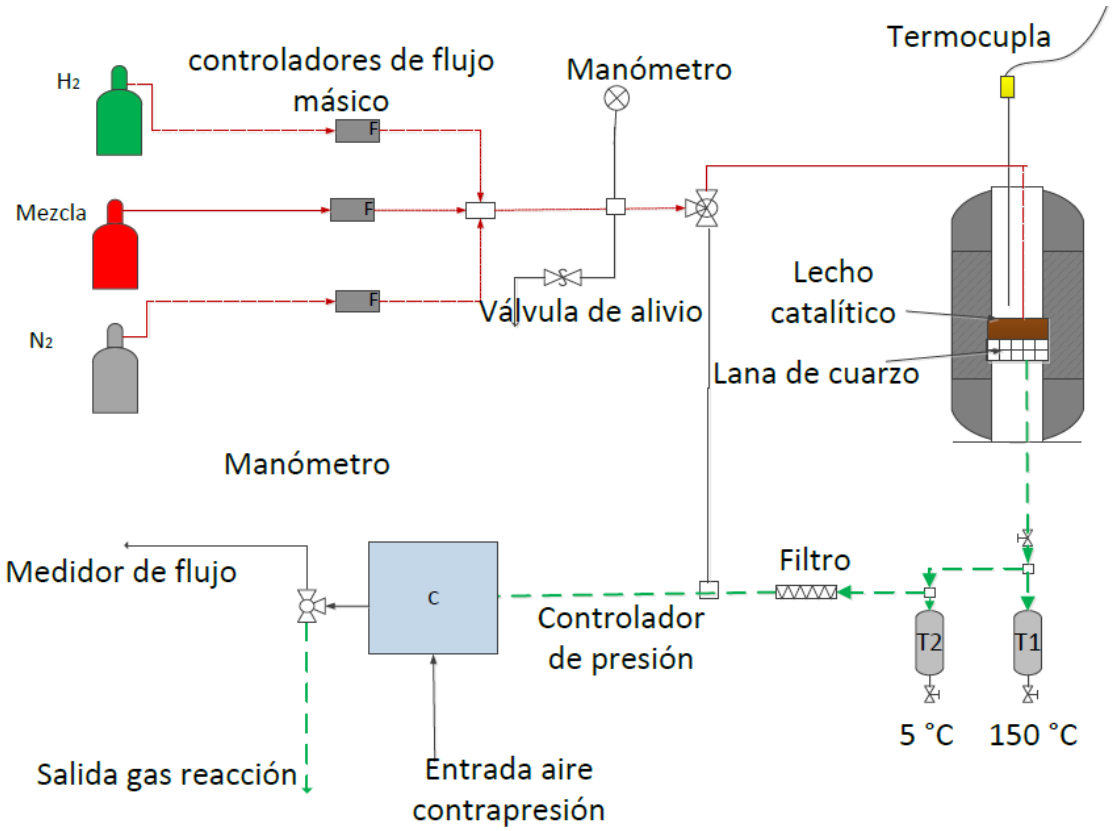
Por último, el análisis termogravimétrico se realizó a 10 °C/min hasta 800 °C y se sostuvo por 10 minutos en el equipo TA Instrument en atmósfera de O_2 al 9,8% a un flujo a 50 mL/min

.

3.5 Crecimiento de nanotubos

Para el crecimiento de los nanotubos de carbono, se pesó 20 mg del catalizador Co MCM 41 con 3% cobalto y se introdujeron en un reactor de alta presión de acero inoxidable de 50 cm de longitud x 0.9 cm de diámetro interno, de lecho fijo y flujo descendente. El montaje de reacción se muestra en la Figura 3-3. El control del flujo de los gases utilizados (H_2, N_2 y mezcla de gas de síntesis) se hizo mediante tres controladores de flujo másico marca Bronkhorst Hi-Tech; cada línea se equipó con una válvula anti-retorno.

Figura 3-3. Montaje de reacción para el crecimiento de CNT



El lecho catalítico fue sostenido empleando un tubo de cuarzo de 0.7 cm diámetro interno, 23 cm de largo y lana de cuarzo en la parte superior de este. El reactor fue calentado en un horno vertical con un sistema de calentamiento por resistencias. La temperatura se midió mediante un termopar tipo K introducido directamente en el lecho catalítico.

El sistema cuenta con dos manómetros para medir la presión antes y después del reactor. La presión se regula mediante un controlador de presión tipo “back-pressure” situado a la salida del reactor. Después del controlador de presión, la corriente de salida se encuentra a presión atmosférica. En este punto, se empleó una válvula de tres vías, la cual permite enviar el flujo de salida hacia el sistema de análisis o hacia una línea de salida en donde se hizo una medición periódica del flujo durante la reacción.

El catalizador se redujo en presencia de H_2 al 99% a una tasa de calentamiento de 10 °C/min hasta 700 °C donde se mantuvo por una hora a un flujo de 100 mL/min, luego el sistema se purgo con nitrógeno durante 10 minutos y se calentó a 10 °C/min hasta 770 °C y se procedió a introducir la mezcla de gas de la pipeta certificada que contenía la concentración de monóxido de carbono hallada en la etapa de gasificación. La reacción de crecimiento se llevó a cabo durante 7 horas. Se llevó a cabo una reacción adicional, usando una concentración de CO al 90% y una hora de reacción, con el fin de realizar un análisis comparativo entre los productos de ambas reacciones. Posteriormente, el catalizador y los productos de la reacción se recolectaron para su caracterización.

3.6 Caracterización de los nanotubos de carbono

Para la caracterización de los productos de la reacción de síntesis catalítica de nanotubos de carbono, se usaron las técnicas de análisis termogravimétrico, análisis TEM y microscopia Raman.

Para el análisis termogravimétrico se depositó entre 1 y 2 mg de muestra (lana de cuarzo con catalizador y material carbonoso) en un crisol de alumina, se calentó a 5 °C/min hasta 900 °C, en una atmósfera oxidante (O_2 al 9,8%) y un flujo de 50 mL/min, evaluándose la pérdida de peso por oxidación de la muestra. Se utilizó el mismo equipo empleado en el estudio cinético (ver sección 3.2).

El espectro Raman de los nanotubos se realizó tomando una muestra del material carbonoso formado en la reacción, y se depositó en un micro-Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo LabRAM HR Evolution de alta resolución, con un láser de 532 nm, donde se trabajó en un rango espectral entre 25 y 4000 cm^{-1}.

Las micrografías TEM se obtuvieron utilizando un instrumento Tecnai F20 Super Twin TMP. Las muestras se dispersaron en acetona y se sonicaron durante 15 minutos antes de depositar sobre una rejilla de níquel recubierta con carbono.

4 Análisis de resultados

4.1 Caracterización de carbón

Los análisis elemental y próximo del carbón de bajo rango de Amagá se resumen en las tablas 4-1y 4-2

Tabla 4-1. Resultados de análisis próximo

Ensayo	Resultado	Unidades
Humedad Superficial	8,39	% (p/p)
Humedad Residual	9,18	% (p/p)
Humedad Total	16,80	% (p/p)
Cenizas	10,54	% (p/p)
Materia Volátil	42,15	% (p/p)
Carbono Fijo	38,13	% (p/p)
Azufre Total	0,88	% (p/p)
Poder Calorífico	5754	cal/g

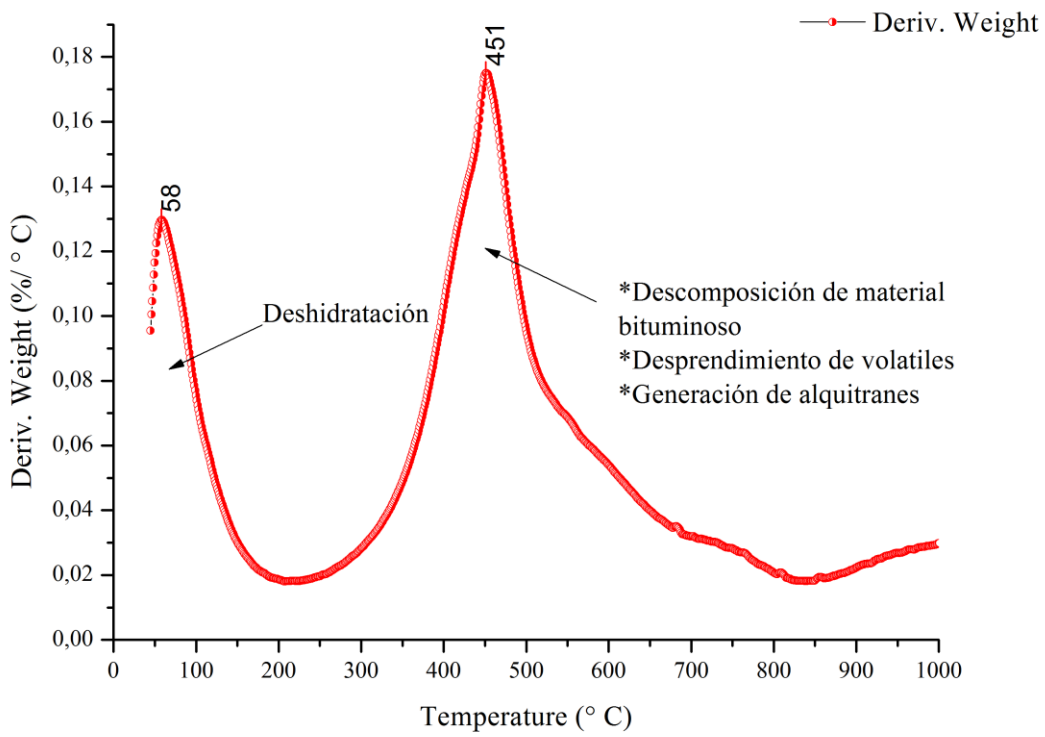
Tabla 4-2. Resultado análisis elemental

Elemento	Porcentaje (% p/p)
Carbono	58,04
Hidrogeno	4,41
Nitrógeno	1,37
Azufre	0,88

Estos resultados confirman que la muestra de carbón corresponde a un carbón de bajo rango subituminoso tipo B, por su contenido de humedad, materia volátil, y un poder calorífico menor a 5837 cal/g (10500 Btu/lb), acorde con la clasificación por rangos de la ASTM (Tabla 2-2).

Por otra parte, en el análisis TGA que se realizó a la muestra de carbón se mostraron pérdidas de peso significativas entre los 100 °C y 200 °C correspondiente a la deshidratación y entre 250 °C y 800 °C (Figura 4-1), debida a la formación de alquitranes y desprendimiento de la materia volátil, acorde a lo que se reporta en la literatura (Naidu, Aghalayam, & Jayanti, 2016), por lo que se estableció que la temperatura de pirólisis fuese a los 650 °C con el fin de no comprometer el rendimiento del carbonizado, ya que temperaturas más altas, propias de la gasificación, podrían disminuir la matriz carbonosa.

Figura 4-1. Análisis TGA de la muestra de carbón en N_2 hasta 1100 °C.



El ánalisis de la ceniza se presenta en la Tabla 4-3

Tabla 4-3. Resultados del análisis químico de la ceniza del carbón

Concentración (% p/p)							
Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2
1,42	1,48	4,85	7,11	1,90	51,09	24,41	4,55

El valor de indice de basicidad es de 2,34 lo que indica que puede existir un efecto catalítico de los metales alcalinos en la gasificación del carbonizado que puede mejorar la reactividad del mismo, el cual fue mucho mayor que los reportados por Skodras (Tran, Bui, Luengnaruemitchai, Wang, & Skreiberg, 2016) para cuatro lignitos, cuyos valores oscilaban entre 0,11 y 0,32, y cercano al valor reportado por Jing y colaboradores (Aranzazu et al., 2013) para el carbón bituminoso de Xiangyuan con un valor de 2,9.

4.2 Determinación de los parámetros cinéticos

El Análisis Termogravimétrico (TGA), es un método económico y eficaz para estudiar la cinética del proceso de desvolatilización y/o gasificación del carbón, además brinda información detallada sobre la reactividad del carbonizado y la cinética de la reacción, parámetros esenciales para el modelamiento y diseño de gasificadores y el escalamiento industrial de este proceso (Slyusarskiy, Jankovskiy, Korotkikh, & Sorokin, 2017).

Por otra parte, desde el punto de vista cinético, el proceso de gasificación del carbón y biomasa puede dividirse en dos subprocesos o etapas consecutivos: 1) desvolatilización, y 2) gasificación de carbón, como se explicó en apartados anteriores. Debido al hecho de que el segundo proceso es mucho más lento que el primero, la gasificación de carbón es el paso limitante para todo el proceso de gasificación (Aranzazu et al., 2013), razón por la cual los estudios cinéticos isotérmico y no isotérmico presentados a continuación, se centran en la gasificación del carbonizado, luego de la etapa previa de pirólisis.

4.2.1 Cinética isotérmica

El estudio bajo condiciones isotérmicas es ideal cuando se ha determinado una temperatura específica de gasificación, evitando gradientes de temperatura en la muestra. Adicionalmente, la velocidad de descomposición se obtiene resolviendo analíticamente una ecuación diferencial o integral, permitiendo una evaluación fácil de parámetros cinéticos como la energía de activación (H. Liu, 2009)

Con el fin de encontrar las condiciones del proceso que favorecieran la velocidad de reacción, se realizó un estudio cinético, a partir del cual también se determinaron los parámetros característicos para el carbón de bajo rango utilizado. Los cálculos de reactividad R vs conversión x que se realizaron para la etapa de gasificación isotérmica, se muestran en la Figura 4-2; en ellas se evidencia un aumento progresivo del valor a cada temperatura.

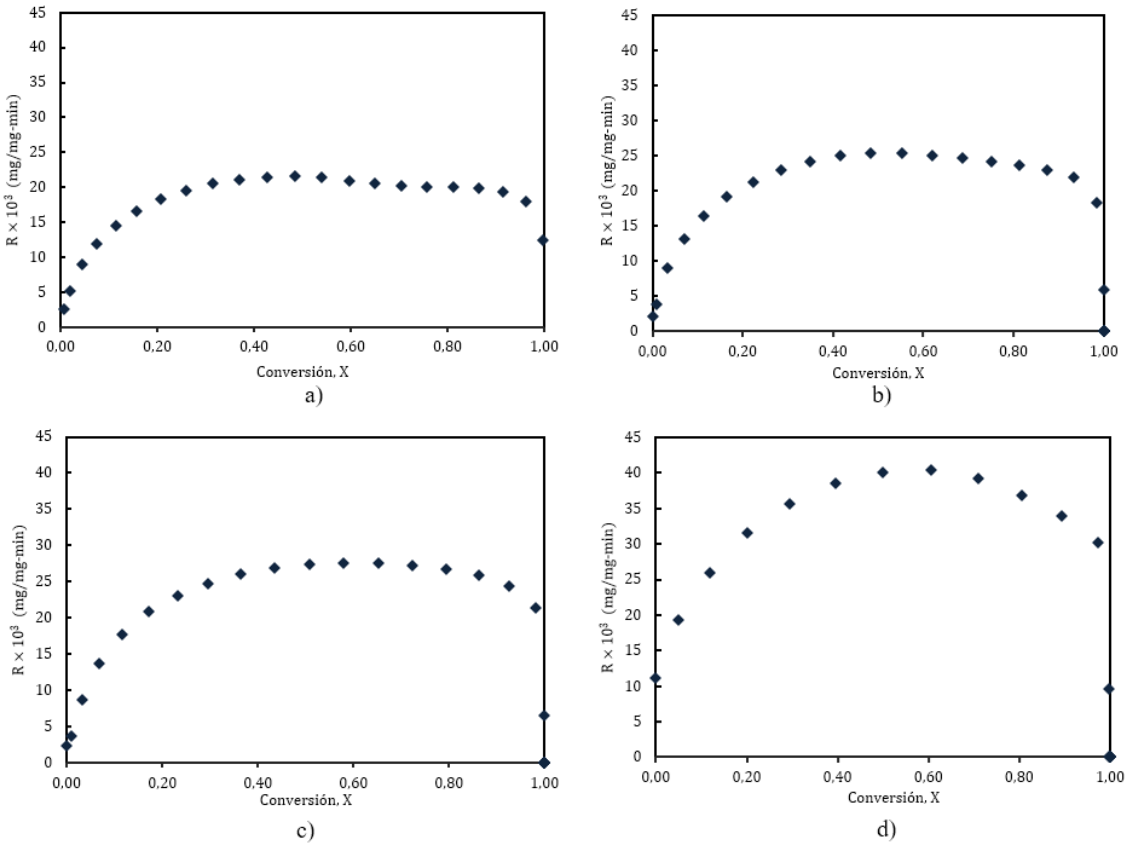


Figura 4-2. Variación de la reactividad con la conversión. a) 800 °C, b) 850 °C, c) 900 °C, d)1100 °C.

Así mismo en la Tabla 4-4, se muestran los valores de la reactividad máxima para cada temperatura¸ observamos que la R_{max} aumenta con la temperatura, y el valor de 1100 °C supera en 46,7% al máximo de la menor temperatura evaluada (800 °C), lo que sugiere que a esta condición se favorece las reacciones de gasificación relacionadas con el O_2, como agente gasificante.

Tabla 4-4. Valores de reactividad máxima para cada temperatura de gasificación

Temperatura (°C)	$R_{max} \times 10^3$ (mg/mg·min)
800	21,5
850	25,45
900	27,64
1100	40,39

Se graficó $\ln(R_{max})$contra$1/T$ formando una línea recta como se observa en la Figura 4-3, y a partir de la pendiente se halló el valor de la energía de activación.

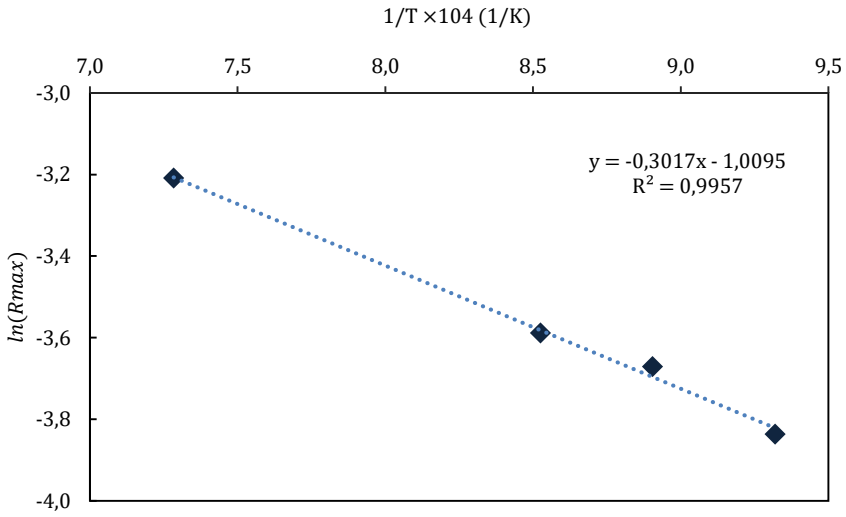


Figura 4-3. Gráfico de Arrhenius de las reactividades máximas de gasificación

El valor de la energía de activación (E_a) hallado mediante la pendiente y despejada de la ecuación 4, de la sección 3.2.1, corresponde a 25,2 KJ/mol, un valor más bajo que los reportados por Slyusarskiy (Ruiz et al., 2000) para una antracita y un carbón bituminoso, cuyos valores fueron 53,49 y 50,06 KJ/mol, respectivamente; sin embargo, muy cercano al valor de 26,38 KJ/mol reportado para un lignito en el mismo trabajo, mediante el modelo de poros aleatorios, RPM (por sus siglas en inglés). Slyusarskiy et al., evaluaron estos carbones isotérmicamente en presencia de aire a las temperaturas de 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C por TGA. Lo que podría indicar que el contenido de materia mineral en el carbón contribuye a la actividad catalítica del mismo, haciéndolo tan reactivo como el lignito evaluado por Slyusarskiy, acorde con el índice de basicidad hallado en la sección 4.1.

4.2.2 Cinética no-isotérmica

Los estudios cinéticos isotérmicos presentan la desventaja de puede llegarse a una conversión global considerable de la muestra sin alcanzar la temperatura predefinida del análisis y no permite conocer la temperatura a la cual inicia la reacción, por lo que la termogravimetría no isotérmica es más precisa para determinar los parámetros cinéticos y resuelve las limitaciones del método isotérmico (Abrokwah, Deshmane, & Kuila, 2016; Bhoware & Singh, 2007; Chen et al., 2004b, 2007; Jentys, Pham, Vinek, Englisch, & Lercher, 1996; Vrålstad, Øye, Stöcker, & Sjöblom, 2007). Por lo que adicional al estudio isotérmico, en esta sección se evalúa la energía de activación (E_a) mediante dos métodos Ozawa– Flynn–

Wall (OFW) y el modelo de Vyazovkin, descritos en la metodología y los resultados de los mismos se describen a continuación.

En la Tabla 4-5, se muestran las distintas energías de activación halladas para los métodos OFW y Vyazovkin, usando las ecuaciones 5 y 6, para la gasificación a 9.8% O_2

Tabla 4-5. Energías de activación halladas para los métodos OFW y Vyazovkin para la gasificación a 9.8% O_2

x (%)	OFW			Vyazovkin		
	Pendiente	E_a(KJ/mol)	R^2	Pendiente	E_a(KJ/mol)	R^2
0,2	-5848,7	106,4	0,999	-15561	129,4	0,994
0,3	-4956,2	90,2	0,992	-13572	112,8	0,994
0,4	-4470,8	81,3	0,994	-12510	104,0	0,996
0,5	-4202,5	76,5	0,994	-11939	99,3	0,996
0,6	-4016,7	73,1	0,992	-11556	96,1	0,994
0,7	-3870,3	70,4	0,990	-11264	93,6	0,994
0,8	-3792,1	69,0	0,986	-11129	92,5	0,991
Promedio		**81,0**			**104,0**	

La energía de activación hallada con el método OFW de 81 KJ/mol, es más baja que el promedio reportado por Liu (Parvulescu & Su, 2001; Vrålstad et al., 2007) para una antracita con un valor de 141,8 KJ/mol y para carbón bituminoso de 127,6 Kj/mol, lo que significaría un menor recurso energético para realizar este proceso con el carbón de bajo rango seleccionado en este estudio.

Para el método de Vyazovkin Liu, reportó un valor de 127,6 KJ/mol en la antracita y 120,3 Kj/mol para el carbón bituminoso, lo cual está por encima de la energía de activación de 104 Kj/mol que se halló para dicho carbón. Lo anterior, está acorde con lo que establece la literatura en relación a que la reactividad del carbón disminuye conforme aumenta el rango del mismo (Zhao, Lu, Whittaker, Millar, & Zhu, 1997).

4.3 Producción de monóxido de carbono

Como se mencionó en el apartado 3.3, las pruebas de gasificación estuvieron dirigidas a maximizar la composición de CO a presión atmosférica en las temperaturas evaluadas. Los resultados de los ensayos a diferentes temperaturas de gasificación se muestran en la Figura 4-4

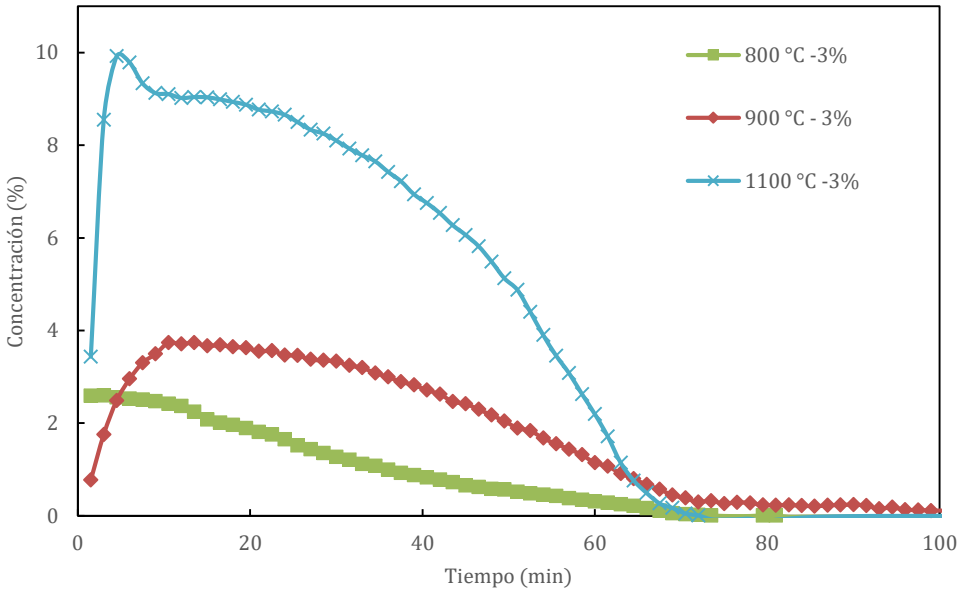


Figura 4-4. Concentración de CO a diferentes temperaturas de gasificación con 3% de O_2

Se observa que la concentración de monóxido de carbono fue más alta a 1100 °C, lo cual está en concordancia con lo hallado en el estudio cinético realizado previamente, donde la reactividad aumentó con la temperatura. Por lo anterior se escogió 1100 °C, como la temperatura para la gasificación del carbón.

Posteriormente, se procedió a evaluar diferentes concentraciones del agente gasificante a la temperatura escogida (1100 °C) (Figura 4-5), manteniendo la tasa equivalente de gasificación (E.R.) por debajo de 0,5 para evitar la reacción de competencia de la formación del CO_2. Los valores de E.R se presentan en la Tabla 4-6.

Tabla 4-6. Tasa equivalente de gasificación para diferentes concentraciones

Concentración de oxigeno (%)	Tasa equivalente (E.R)
0,8	0,04
1,5	0,07
5	0,23
9,8	0,46

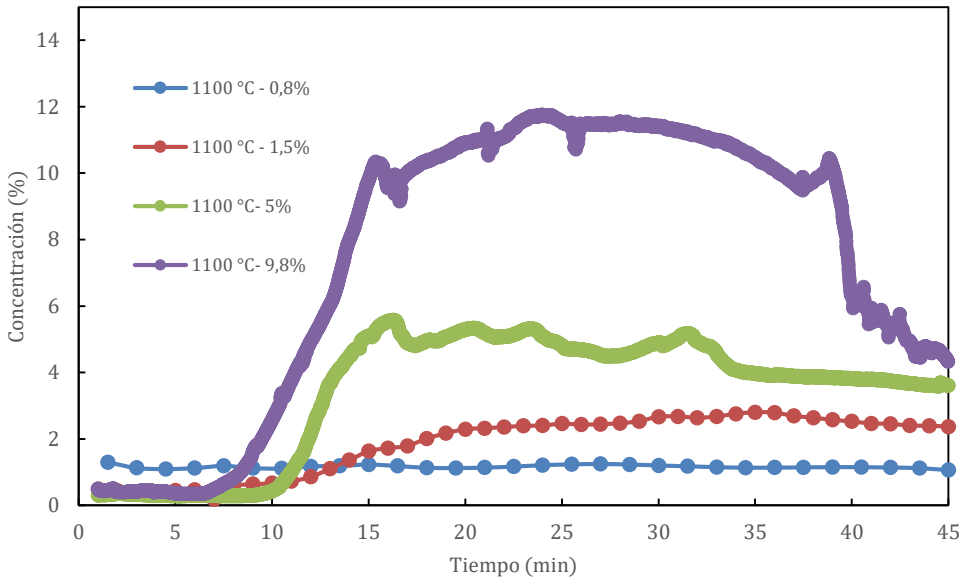


Figura 4-5. Evaluación de la gasificación a 1100 °C a diferentes concentraciones de O_2

La mayor composición de CO se obtuvo a una concentración de 9,8 % de O_2, por lo que esta fue escogida como la composición de la mezcla de trabajo para el proceso de síntesis catalítica de nanotubos de carbono.. Para estar seguros de la reproducibilidad de estos resultados, se realizó replica por duplicado de estas últimas condiciones, obteniendo los mismos resultados.

La concentración promedio de los gases de salida a esta condición se muestra en la Tabla 4-7.

Tabla 4-7. Concentración de los productos de gasificación a 9,8 % de O_2 y 1100 °C

Gas	Concentración (%)
CO	11,75
CO_2	1,4
CH_4	0,12
H_2	0,72
O_2	0,062

Para facilitar el trabajo en el laboratorio, se compró una mezcla gaseosa certificada por la empresa Cryogas S.A. que tuviera la misma composición obtenida en el proceso de gasificación. La composición

de la mezcla de gases certificada usada en el crecimiento de los nanotubos de carbono, presenta la composición de la Tabla 4-8

Tabla 4-8. Composición de la mezcla de gases certificada elaborada

Gas	Concentración (%)
CO	11,50
CO_2	1,34
CH_4	0,13
H_2	0,70

4.4 Caracterización del catalizador

Una vez obtenida la mezcla gaseosa que servirá como fuente de carbono para la síntesis de los CNT, se procedió a escoger el catalizador idóneo para la activación de la molécula de CO. Como se presentó en el estado del arte (sección 2.4), el cobalto es uno de los metales más utilizados para la reacción de desproporción del monóxido de carbono, y es usual encontrarlo soportado en sílices mesoporosas como la MCM-41 (Abrokwah et al., 2016). Por tal motivo se decidió sintetizar la fase 3% Co/MCM-41 por el método expuesto en la sección 3.4.

Una vez sintetizado el catalizador, este fue calcinado en atmósfera de aire a 540 °C por 5 horas con el fin de remover todo el material orgánico presente en los precursores de la síntesis.

4.4.1 Análisis de difracción de rayos X (DRX)

El difractograma de la muestra calcinada MCM-41 con 3% de cobalto presentado en la Figura 4-8, muestra a 2,5 °, el pico de difracción característico de los materiales mesoporosos siliceos tipo MCM-41 (Figura 4-6), materiales con una disposición hexagonal de sus canales cilíndricos (Bhoware & Singh, 2007),

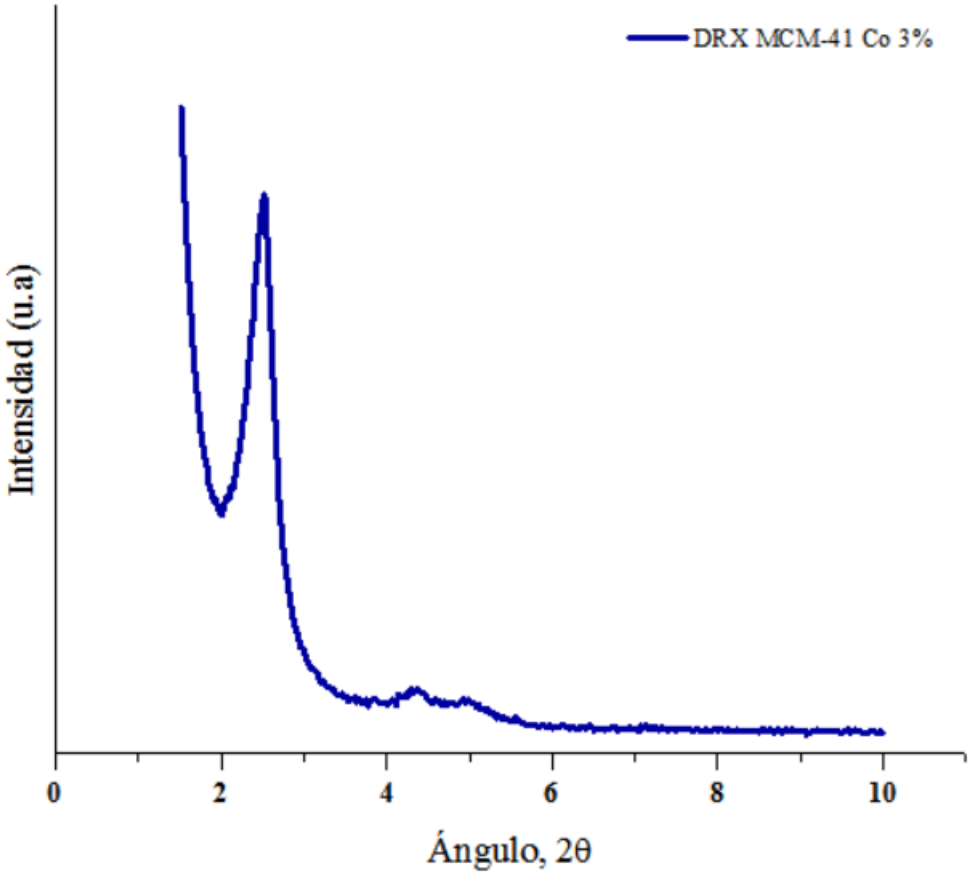


Figura 4-6. Difractograma del catalizador MCM-41 3%Co calcinado

4.4.2 Caracterización termogravimétrica (TGA)

El perfil de TGA presentado en la Figura 4-7 se puede observar que se presentó una pérdida de peso total de solo el 4,06%; el primer evento mostrado por la derivada del peso contra la temperatura, que se presenta entre los 23 °C y los 100 °C, puede atribuirse a la perdida de agua y/o CO_2 fisisorbida, así mismo el pico con el máximo en 336, 54 °C podría atribuirse a la combustión de las especies carbonosas remanentes (Todorova et al., 2008) de los precursores. Lo anterior indica que hubo una efectiva calcinación de la muestra y una estabilidad térmica en el rango evaluado.

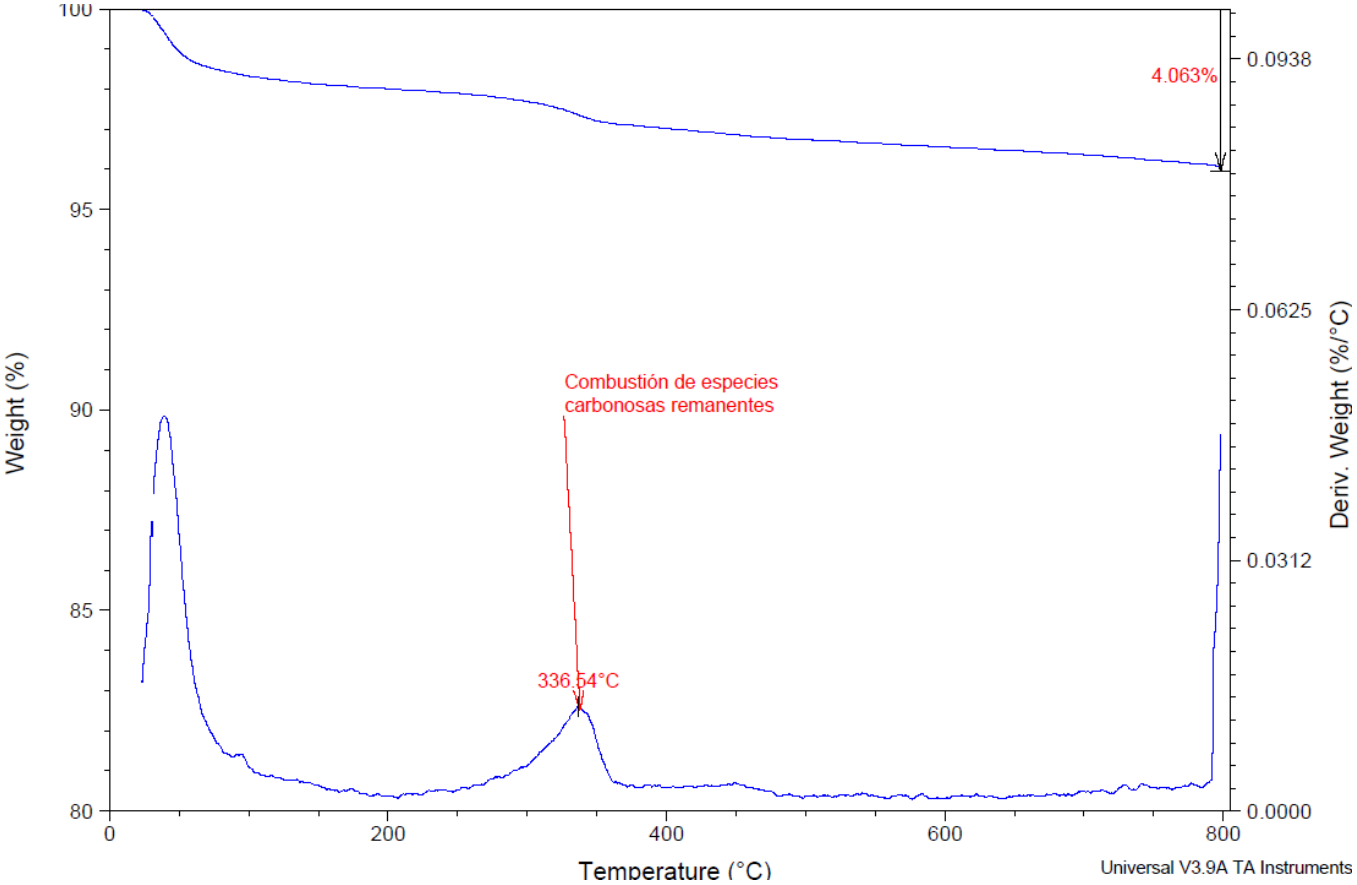


Figura 4-7. Perfil de TGA para el catalizador MCM-41 (3% Co)

4.4.3 Adsorción de nitrógeno

Debido a la importancia del área superficial en la actividad de los catalizadores, se realizó un análisis de esta propiedad empleando adsorción-desorción de N_2 a -196 °C bajo las condiciones descritas en el apartado metodológico (Modelo BET). En la Figura 4-9 se muestra el tipo de isoterma de adsorción obtenido para el catalizador y en la Tabla 3-5 son presentados los valores de área superficial del mismo.

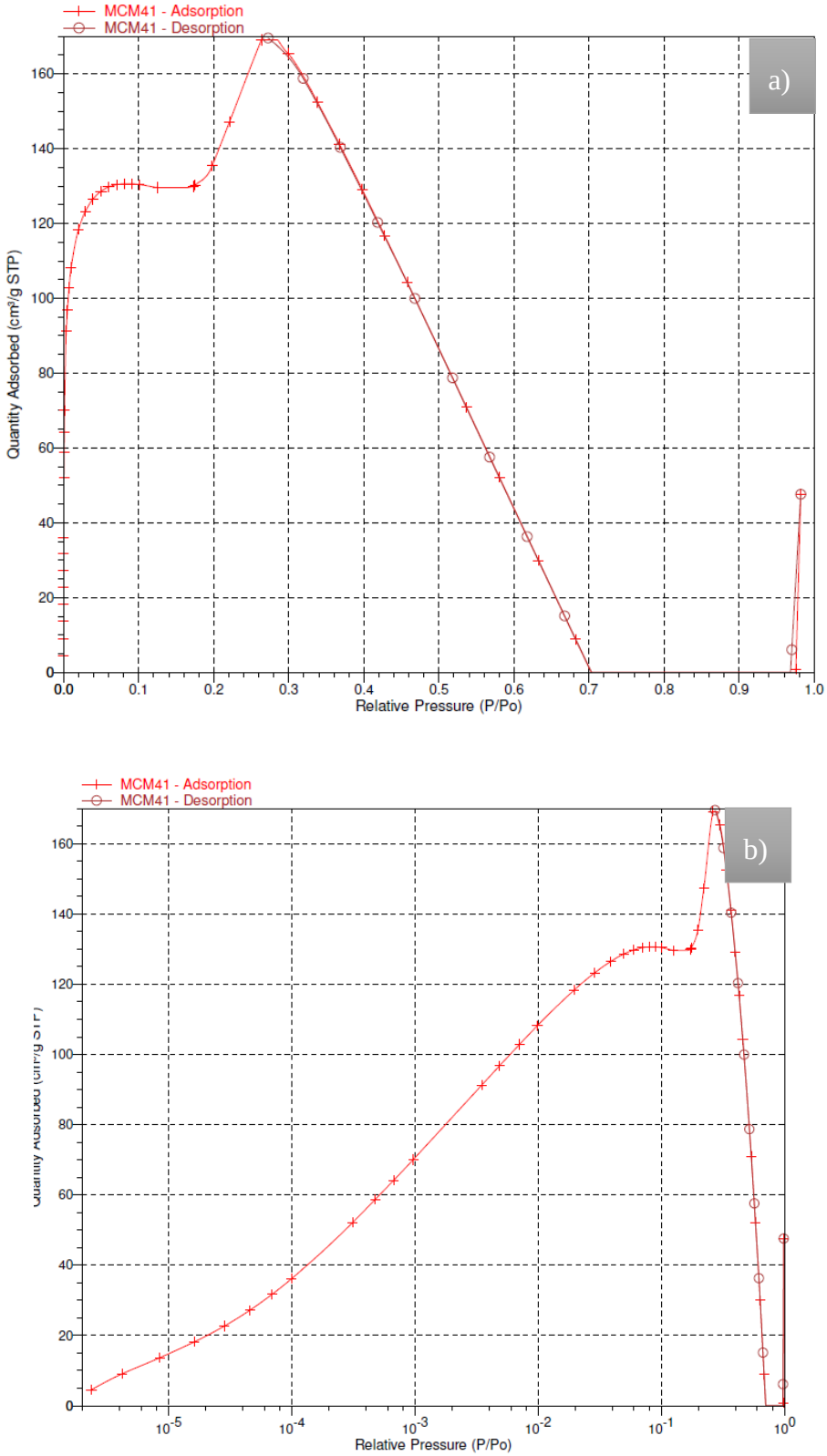


Figura 4-8. Isoterma de adsorción/desorción del catalizador MCM-41 (3% Co). a) Isoterma lineal b) Isoterma en escala logarítmica.

En la Figura 4-9 a) se puede observar que la isoterma no corresponde completamente a la clasificación Tipo I y Tipo IV de la IUPAC, sin embargo, el punto de inflexión a presión relativa de (P / P_0 = 0-0.2) representa la terminación de la cobertura monocapa por N_2 – adsorbato, características de microporos a bajas presiones del gas. Por otra parte, el consumo en la adsorción de N_2 desde P / P_0 = 0.2-0.3 corresponde a la condensación de N_2 dentro de los mesoporos en la estructura del MCM-41 (Parvulescu & Su, 2001). Lo que indica que la muestra de catalizador presenta una textura mixta de microporos y mesoporos.

Por otra parte, el valor reportado para el área superficial BET del catalizador fue de 516.6 m^2/g, que se encuentra por debajo de lo reportado por Bhoware (Nasibulin et al., 2006; Ying Tian et al., 2011) donde las áreas superficiales estuvieron entre 700 – 1073 m^2/g, para diferentes cantidades de cobalto (0.95 - 2, 10 %) en el MCM-41 sintetizado, así mismo ocurre con el valor de 990 m^2/g y 905 m^2/g reportado por Todorova (Huang, Zhang, Zhao, & Wei, 2009) y Parvulescu (Ying Tian et al., 2011) para catalizadores MCM-41 sintetizados por método hidrotérmico con 3,23% y 3,6% de cobalto respectivamente. El volumen de poro es de 0.06 cm^3/g, mucho más bajo que el 0.642 cm^3/g reportado Parvulescu, lo que representa una menor capacidad de adsorción con respecto a estos.

4.5 Caracterización de los nanotubos de carbono

Una vez obtenido el material carbonoso en el reactor de alta presión se procedió a caracterizarlo para saber qué tipo de estructura tenia y confirmar la existencia o no de CNT en el producto de la reacción. Los resultados de caracterización se presentan a continuación.

4.5.1 Análisis termogravimétrico

En la Figura 4-10, se muestran los resultados del análisis termogravimétrico para las muestras carbonosas de las reacciones con la mezcla de gases (MG) y con CO al 90% (MC).

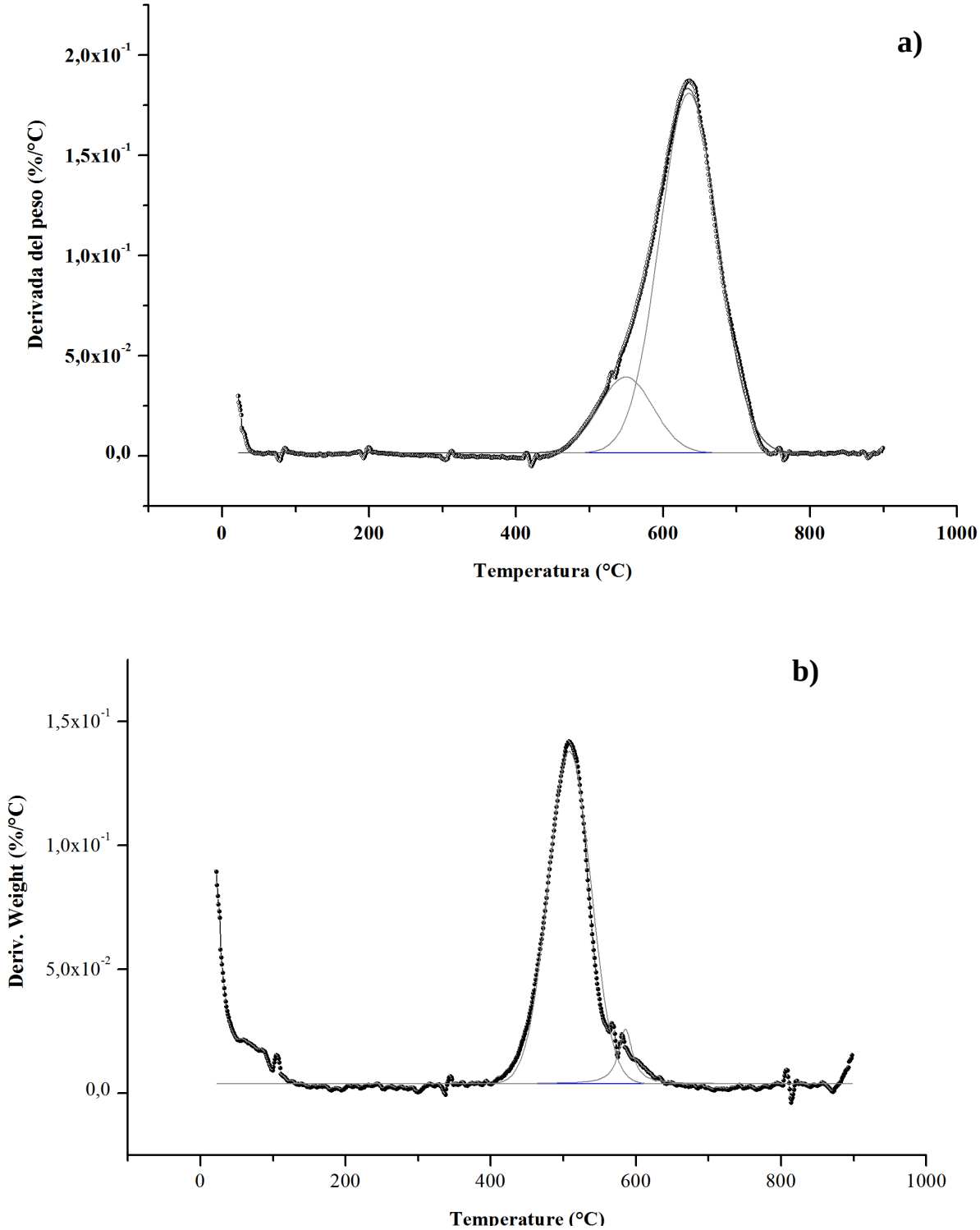


Figura 4-9. Derivadas del peso en el análisis del TGA de las muestras de la síntesis de CNT con a) MG, b) MC

En ambos termogramas se observa que la primera pérdida de masa ocurre desde temperatura ambiente hasta los 100 °C, lo cual puede atribuirse a la remoción de agua y/o CO_2 fisisorbidos en el material.

Se observa en la Figura 4-12 a) un evento entre los 549 y 750 °C se atribuye a la oxidación del material carbonoso formado. Adicionalmente, la derivada de la pérdida de peso presenta un máximo para un evento exotérmico a los 636 °C, lo que indica un buen grado de grafitización del material carbonoso. La presencia de otros eventos solapados da cuenta de la presencia de diferentes estructuras carbonosas o de posibles nanoestructuras defectuosas.

En la Figura 4-12 b) se observa igualmente una gran pérdida de masa entre los 425 y 625 °C que se atribuye igualmente a la oxidación del carbono. Este evento tiene un máximo en la derivada del TGA de 507 °C.

La diferencia entre las temperaturas finales de oxidación de ambas gráficas podría deberse a que la muestra producida a partir de la mezcla (MG) presenta un mejor grado de grafitización que la de la reacción con CO al 90% (MC), esto podría explicarse a partir del rol del CO_2 presente en la mezcla para el crecimiento de los nanotubos de carbono, que fue estudiado por Tian y Nasibulin (Li et al., 2008) (Dresselhaus, Dresselhaus, Saito, & Jorio, 2005), en la desproporción del CO, usando hierro como catalizador, donde explicaban que a un determinado rango de concentración de CO_2, influía la selectividad y control del diámetro de los nanotubos de pared simple formados y así mismo disminuía la temperatura de síntesis. Se cree que esto se deba a que el CO_2 actúa como agente de oxidación selectivo en los átomos de carbono más reactivos de la curvatura de la lámina de grafeno donde se lleva a cabo la nucleación en el catalizador (Domingo & Santoro, 2007).

Li, plantea (Abrokwah et al., 2016) que el CO_2 juega un papel en la síntesis de nanotubos de pared simple, en dos sentidos: ayuda a evitar la formación de residuo carbonoso amorfo, a partir de la reacción inversa de Boudouard, y puede disociarse en los cluster del catalizador y servir como intermediario para mejorar la efectividad en el crecimiento de los nanotubos de pared simple.

Finalmente, el residuo de ambos análisis (77,53% y 84,71%) corresponde al catalizador y a la lana de cuarzo presentes en el reactor.

4.5.2 Espectroscopia Raman

En la Figura 4-11, podemos observar una micrografía de una de las muestras carbonosas analizadas con una magnitud de 10 X.

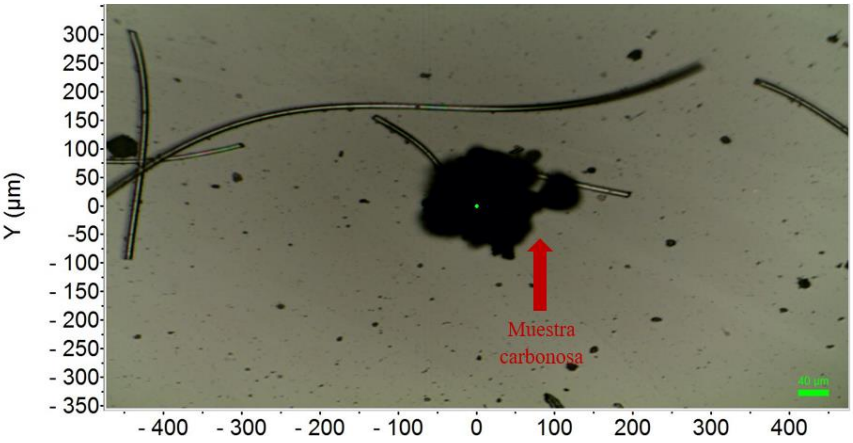


Figura 4-10. Micrografía de la muestra carbonosa analizada por Raman a 10 X

En la Figura 4-12 se presenta el espectro Raman de la muestra obtenida con la mezcla (MG)

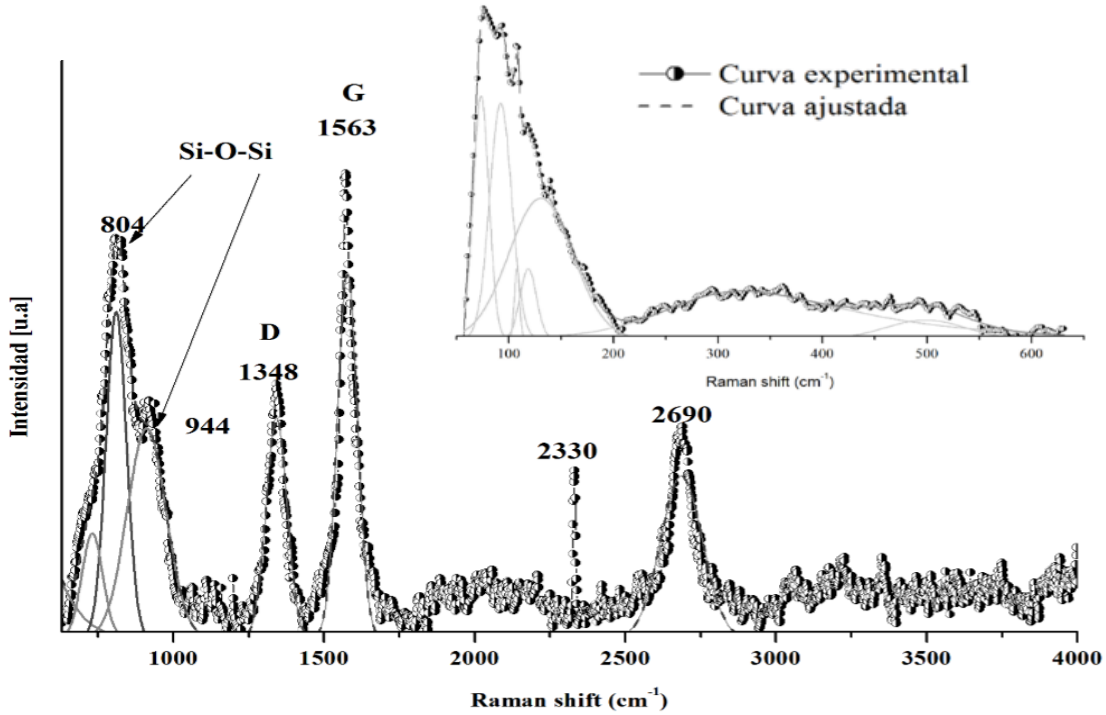


Figura 4-11. Espectro Raman de los CNT de la muestra MG

En el espectro Raman de la muestra carbonosa MG (Figura 4-14) se observa una banda de baja frecuencia < 200 cm^{-1}, característica de nanotubos de carbono de pared simple (Dresselhaus et al., 2005; López-Lorente et al., 2014; Miyata, Mizuno, & Kataura, 2011), correspondiente al modo respiratorio en dirección radial o RBM por sus siglas en inglés y que tiene una dependencia inversamente lineal con el diámetro de los nanotubos (López-Lorente et al., 2014). Así mismo, se observa una banda a ~1348 cm^{-1} denominada como banda D, que indica desordenes en la hibridación sp^2 de los átomos de carbono.

La banda G a ~ 1563 cm^{-1} se debe al estiramiento tangencial C-C (stretching mode), mientras que el espectro Raman de segundo orden de los nanotubos a los 2330 cm^{-1} y la banda G´a los 2690 cm^{-1} se atribuyen al doble proceso de resonancia que implica dos fotones sobre la dispersión de Raman en el espesor del grafeno en dos dimensiones.

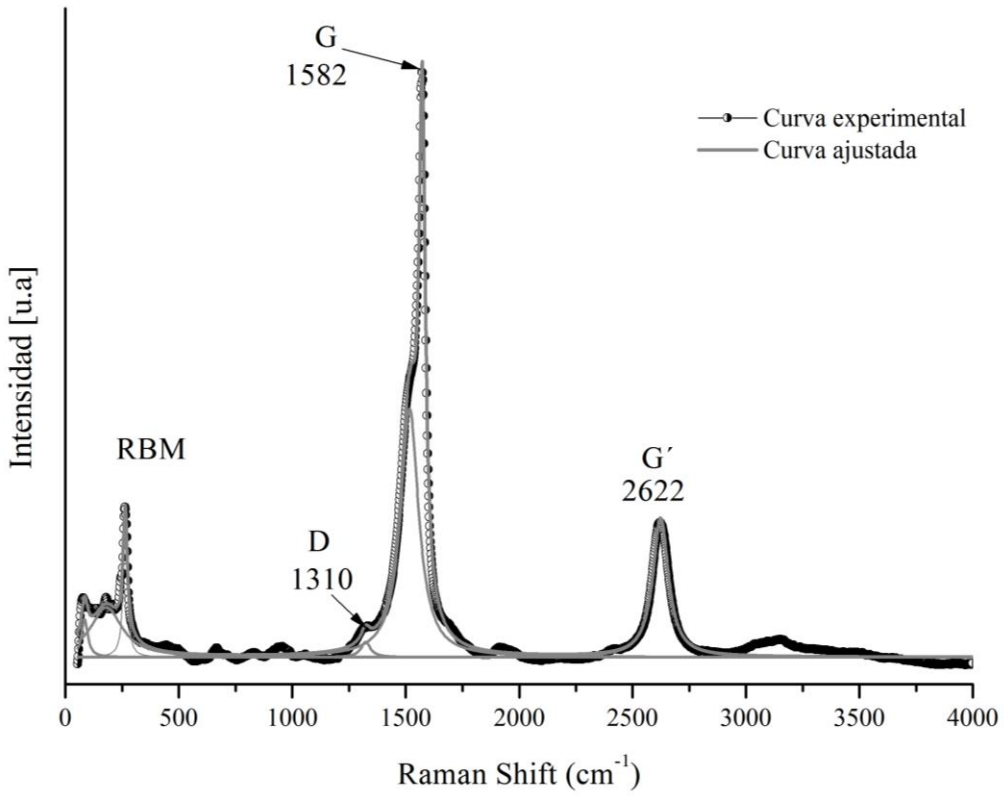
Por otra parte, los picos que se observan a los 804 cm^{-1} y 944 cm^{-1}, son característicos de las vibraciones de estiramiento, flexión simétrica y asimétrica del enlace Si-O-Si (López-Lorente et al., 2014) respectivamente, pertenecientes al soporte de sílica que contenía al catalizador.

Por último, la relación de intensidad de las bandas G y D (I_G/I_D) se ha utilizado para discutir la pureza de nanotubos de carbono (Wender, 1976). Cuando la banda D refleja principalmente las impurezas

carbonosas en una muestra, la relación de intensidad de la banda G / D se convierte en un buen índice de pureza para los nanotubos de pared simple. Por otra parte, cuando hay menos impurezas de carbono en la muestra, la relación de intensidad de banda G / D puede usarse para discutir defectos de los nanotubos (Shinn, 1996). En este caso, se usa la relación (I_G/I_D) como índice de pureza debido a que el espectro se realizó sobre el sólido prístino que contenían los nanotubos, sin ningún tipo de pretratamiento o dispersión previa en etanol por lo que podía contener material carbonoso amorfo. El valor obtenido para I_G/I_D = 1,8; muy cercano a los valores reportados por López-Lorente (Shinn, 1984) para muestras de nanotubos de pared simple en un sólido carbonoso sin tratar, que fueron: 1; 1,4; 3,4 y 11. Lo cual indica que el material presenta un buen grado de pureza teniendo en cuenta la ausencia de pretratamiento, el cual podría realizarse y así evaluar los defectos estrictamente estructurales que pudiesen presentar los nanotubos de pared simple sintetizados, con el fin de confirmar los resultados del TGA que indican un alto grado de grafitización de la muestra.

Por otra parte, en la Figura 4-13, se observa el espectro Raman de la muestra MC. La muestra presenta el perfil característico de nanotubos de pared simple, con una serie de bandas por debajo de los 300 cm^{-1} atribuida al modo RBM; un pico correspondiente a la banda G a los ~ 1582 cm^{-1}, el sobretono G´ a los ~ 2622 cm^{-1}, y la banda D poco pronunciada ~ 1310 cm^{-1}, por lo que se cree que el material contiene una alto de grafitización y pureza, lo cual contrasta con lo observado en el análisis por TGA, donde la muestra MC presentó una temperatura más baja de oxidación; esto sugiere que la pureza y calidad de grafitización no es homogénea en todo el material sintetizado.

Figura 4-12. Espectro Raman de la muestra MC

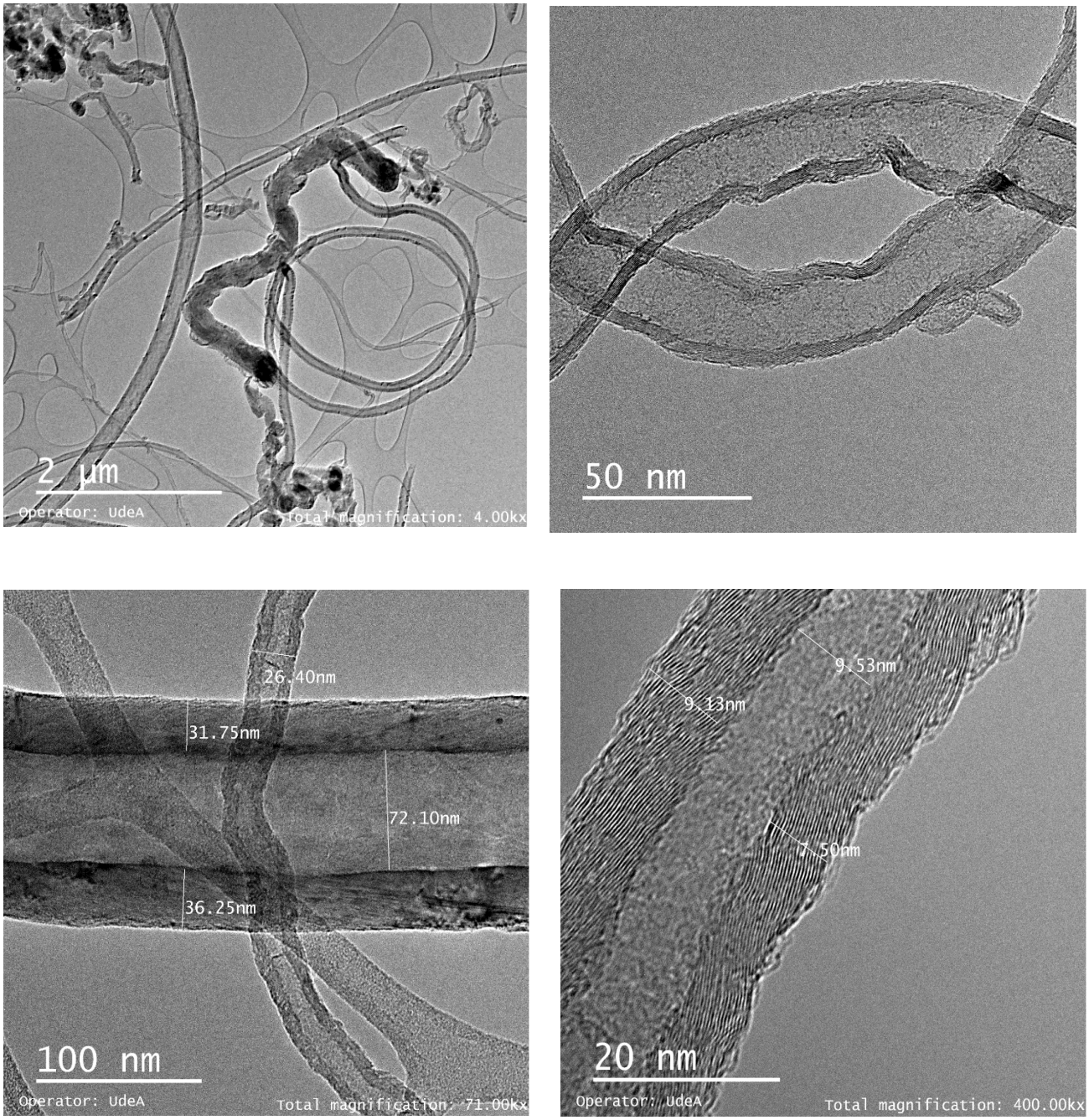


4.5.3 Análisis TEM

Las micrografías TEM presentas en la Figura xxx, evidencian la formación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) durante la reacción de desproporción del monóxido usando cobalto como catalizador.

Los nanotubos de carbono observados presentan diametros internos entre 9.5 – 72,1 nm y diámetros externos entre 26 – 140 nm.

Figura 4-13. Micrografias TEM para nanotubos de carbono.



5 Conclusiones

Un carbón de Amagá clasificado como subbituminoso tipo B, fue sometido a un proceso de gasificación variando los parámetros de temperatura y concentración de agente gasificante, evaluando la concentración de CO en los productos gaseosos, mediante espectrometría de masas. La mejor composición del gas en función del mayor porcentaje del monóxido de carbono fue: CO (11,75 %), CO_2 (1,4%), CH_4 (0,12 %) y H_2 (0,72 %), usando O_2 al 9,8% como agente gasificante a una temperatura de 1100 °C, temperatura a la cual se ve favorecida termodinámicamente las reacciones de oxidación del carbón en presencia de oxígeno.

Adicionalmente en el estudio cinético isotérmico se observó que la reactividad del carbón fue proporcional a la temperatura, obteniéndose un valor máximo de 40, 39 (mg/mg·min) a los 1100 °C. La energía de activación (E_a) hallada fue de 25,2 KJ/mol, se considera que la materia mineral presente puede tener una influencia catalítica en las reacciones de gasificación. En el estudio cinético no-isotermico se obtuvo valores de la energía de activación de 81 KJ/mol y 104 KJ/mol, para los modelos de Ozawa– Flynn–Wall (OFW) y Vyazovkin respectivamente

Usando los productos de gasificación del carbón fue posible sintetizar los nanotubos de carbono usando cobalto al 3% soportado en un material mesoporoso (MCM-41) como catalizador. Los análisis de espectroscopía Raman sugieren la formación de nanotubos de carbono, lo cual es confirmado mediante microscopia TEM, y los resultados de TGA muestran un buen grado de grafitización con temperaturas de oxidación de 613°C.

En la reacción de síntesis de los CNT, el CO fue la fuente precursora de carbono, mediante la desproporción de la molécula. Así mismo, se cree que la concentración CO_2 presente en la mezcla ayudó a evitar la formación de residuo carbonoso amorfo y defectos estructurales sobre el nanomaterial, teniendo en cuenta la reacción inversa de Boudouard, donde reaccionaría con los átomos de carbono depositados en el catalizador que presenten enlaces con electrones no apareados o colgantes (danglings bonds), ubicados en la curvatura de las paredes en formación del nanotubo, haciendo un efecto de grabado químico sobre la nanoestructura en formación.

En evidencia de lo anterior, se deduce que el carbón de bajo rango de Amagá puede ser valorizado utilizándolo como materia prima en la gasificación, para la obtención de un gas o mezcla de gases que puedan ser una fuente de carbono (en este caso CO), que haga factible la síntesis catalítica de nanotubos de carbono.

Bibliografía

Abrokwah, R. Y., Deshmane, V. G., & Kuila, D. (2016). Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *425*, 10–20. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.09.019

Aguilar, L. (1989). *Carbón de Amagá : ensayos de gasificación catalizada y reflexiones sobre su gasificación comercial / Lidilia Aguilar*. Colombia [s.n.], 1989. Retrieved from http://ezproxy.unal.edu.co/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cat02704a&AN=unc.000502201&lang=es&site=eds-live

Alcca Quispe, F. (2005). Estructura y síntesis de nanotubos de carbono. Retrieved May 12, 2015, from http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/monografias/Basic/alcca_qf/contenido.htm

Alexander Star, *, Jean-Christophe P. Gabriel, Keith Bradley, and, & Grüner†, G. (2003). Electronic Detection of Specific Protein Binding Using Nanotube FET Devices. https://doi.org/10.1021/NL0340172

Ansón Casaos, A. (2005). Nanotubos de carbono: Estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía.

Aranzazu, L. M. M., Muñoz, P. V. C., Giraldo, J. M. C., Gaviria, G. H., González, A. F. R., & Mantilla, J. I. C. (2013). Modelos cinéticos de degradación térmica de polímeros: una revisión. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, *12*(23), 113–129. Retrieved from http://revistas.udem.edu.co/index.php/ingenierias/article/view/701/868

ASTM. (2012). ASTM D388 - 12 Standard Classification of Coals by Rank. Retrieved October 3, 2014, from http://www.astm.org/Standards/D388.htm

Bhoware, S. S., & Singh, A. P. (2007). Characterization and catalytic activity of cobalt containing MCM-41 prepared by direct hydrothermal, grafting and immobilization methods. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *266*(1), 118–130. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.09.031

Bo Zheng, †, Chenguang Lu, †, Gang Gu, †, Alexander Makarovski, ‡, Gleb Finkelstein, ‡ and, & Jie Liu*, †. (2002). Efficient CVD Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Surfaces Using Carbon Monoxide Precursor. https://doi.org/10.1021/NL025634D

Buratti, C., Barbanera, M., Bartocci, P., & Fantozzi, F. (2015). Thermogravimetric analysis of

the behavior of sub-bituminous coal and cellulosic ethanol residue during co-combustion. *Bioresource Technology*, *186*, 154–162. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.041

Chen, Y., Ciuparu, D., Lim, S., Yang, Y., Haller, G. L., & Pfefferle, L. (2004a). Synthesis of uniform diameter single-wall carbon nanotubes in Co-MCM-41: effects of the catalyst prereduction and nanotube growth temperatures. *Journal of Catalysis*, *225*(2), 453–465. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.022

Chen, Y., Ciuparu, D., Lim, S., Yang, Y., Haller, G. L., & Pfefferle, L. (2004b). Synthesis of uniform diameter single-wall carbon nanotubes in Co-MCM-41: effects of the catalyst prereduction and nanotube growth temperatures. *Journal of Catalysis*, *225*(2), 453–465. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.022

Chen, Y., Ciuparu, D., Lim, S., Yang, Y., Haller, G. L., & Pfefferle, L. (2004c). Synthesis of uniform diameter single wall carbon nanotubes in Co-MCM-41: effects of CO pressure and reaction time. *Journal of Catalysis*, *226*(2), 351–362. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.06.006

Chen, Y., Wei, L., Wang, B., Lim, S., Ciuparu, D., Zheng, M., … Pfefferle, L. D. (2007). Low-Defect, Purified, Narrowly (n , m)-Dispersed Single-Walled Carbon Nanotubes Grown from Cobalt-Incorporated MCM-41. *ACS Nano*, *1*(4), 327–336. https://doi.org/10.1021/nn700106c

Ciuparu, D., Chen, Y., Lim, S., Yang, Y., Haller, G. L., & Pfefferle, L. (2004). Mechanism of cobalt cluster size control in Co-MCM-41 during single-wall carbon nanotubes synthesis by CO disproportionation. *The Journal of Physical Chemistry B*, *108*(40), 15565–15571.

Ciuparu, D., Haider, P., Fernández-García, M., Yuan Chen, †, Sangyun Lim, †, Gary L. Haller, † and, & Pfefferle†, L. (2005). X-ray Absorption Spectroscopic Investigation of Partially Reduced Cobalt Species in Co−MCM-41 Catalysts during Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes. https://doi.org/10.1021/JP052243P

Corona-Esquivel, R., Tritlla, J., Benavides-Muñoz, M., Piedad-Sánchez, N., & Ferrusquía-Villafranca, I. (2006). Geología, estructura y composición de los principales yacimientos de carbón mineral en México. *Boletín de La Sociedad Geologica Mexicana*, *LVII*(4), 141–160. Retrieved from http://www.geociencias.unam.mx/~alaniz/SGM/Centenario/58-1/(5)Corona.pdf

Dai, H. (2002). Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, *500*(1), 218–241.

Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1996). Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, *260*(3–4), 471–475. https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00862-7

Danafar, F., Fakhru'l-Razi, A., Salleh, M. A. M., & Biak, D. R. A. (2009). Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes—A review. *Chemical Engineering Journal*, *155*(1–2), 37–48. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.052

De Jong, K. P., & Geus, J. W. (2000). Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews*, *42*(4), 481–510.

Domingo, C., & Santoro, G. (2007). Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono. *Óptica Pura Y Aplicada*, *40*(2).

Dragos Ciuparu, *, Yuan Chen, Sangyun Lim, Gary L. Haller, A., & Pfefferle, L. (2003). Uniform-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes Catalytically Grown in Cobalt-Incorporated MCM-41. https://doi.org/10.1021/JP036453I

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, *409*(2), 47–99. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.10.006

Du, P., Shi, Y., Wu, P., Zhou, Y., & Cai, C. (2007). Rapid functionalization of carbon nanotube and its electrocatalysis. *Frontiers of Chemistry in China*, *2*(4), 369–377. https://doi.org/10.1007/s11458-007-0070-0

Ebbesen, T. W. (1996). *Carbon nanotubes: preparation and properties*. CRC press.

Elliott, M. A. (ed. . (1981). Chemistry of coal utilization. Second supplementary volume. Retrieved from http://www.osti.gov/scitech/biblio/6001785

Escudero, M. R. (2011). Nanotecnología y medicina | Biotecnología. Retrieved July 4, 2017, from https://biotecnologia.fundaciontelefonica.com/2011/01/26/nanotecnologia-y-medicina/

Fernandez, D. P. (2000). Gasificación del carbón. In *Centrales térmicas*. redsauce. Retrieved from http://files.pfernandezdiez.es/CentralesTermicas/PDFs/17CT.pdf

Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1995). Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, *243*(1–2), 49–54. https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00825-O

Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1995). Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, *243*(1), 49–54.

Haenel, M. W. (1992). Recent progress in coal structure research. *Fuel*, *71*(11), 1211–1223. https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90046-Q

Hafner, J. H., Bronikowski, M. J., Azamian, B. R., Nikolaev, P., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., … Smalley, R. E. (1998). Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal

particles. *Chemical Physics Letters*, *296*(1–2), 195–202. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01024-0

Higman, C., & van der Burgt, M. (2003). *Gasification*. *Gasification*. Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-075067707-3/50014-0

Hu, S., Man, C., Gao, X., Zhang, J., Xu, X., & Che, D. (2013). Energy analysis of low-rank coal pre-drying power generation systems. *Drying Technology*, *31*(11), 1194–1205.

Huang, J., Zhang, Q., Zhao, M., & Wei, F. (2009). Process intensification by CO2 for high quality carbon nanotube forest growth: Double-walled carbon nanotube convexity or single-walled carbon nanotube bowls? *Nano Research*, *2*(11), 872–881. https://doi.org/10.1007/s12274-009-9088-6

Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, *354*(6348), 56–58. https://doi.org/10.1038/354056a0

Irfan, M. F., Arami-Niya, A., Chakrabarti, M. H., Wan Daud, W. M. A., & Usman, M. R. (2012). Kinetics of gasification of coal, biomass and their blends in air (N2/O2) and different oxy-fuel (O2/CO2) atmospheres. *Energy*, *37*(1), 665–672. https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.10.032

Jentys, A., Pham, N. H., Vinek, H., Englisch, M., & Lercher, J. A. (1996). Synthesis and characterization of mesoporic materials containing highly dispersed cobalt. *Microporous Materials*, *6*(1), 13–17. https://doi.org/10.1016/0927-6513(95)00079-8

Jing, X., Wang, Z., Zhang, Q., Yu, Z., Li, C., Huang, J., & Fang, Y. (2013). Evaluation of CO 2 Gasification Reactivity of Different Coal Rank Chars by Physicochemical Properties. *Energy & Fuels*, *27*(12), 7287–7293. https://doi.org/10.1021/ef401639v

Jorio, A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2007). *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications* (Vol. 111). Springer Science & Business Media.

Journet, C., & Bernier, P. (1998). Production of carbon nanotubes. *Applied Physics*, 1–9.

Kabe, T., Ishihara, A., Qian, E. W., Sutrisna, I. P., & Kabe, Y. (2004). *Coal and Coal-Related Compounds: Structures, Reactivity and Catalytic Reactions* (Vol. 18). Elsevier. Retrieved from http://books.google.com/books?id=WarVqeXuJQkC&pgis=1

Kam, N. W. S., O'Connell, M., Wisdom, J. A., & Dai, H. (2005). Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *102*(33), 11600–5. https://doi.org/10.1073/pnas.0502680102

Kitiyanan, B., Alvarez, W. E., Harwell, J. H., & Resasco, D. E. (2000). Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts. *Chemical Physics Letters*, *317*(3–5), 497–503. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01379-2

Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, M. G., Peng, S., Cho, K., & Dai, H. (2000). Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science*, *287*(5453). Retrieved from http://science.sciencemag.org/content/287/5453/622

Kumar, M., & Ando, Y. (2010). Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *10*(6), 3739–3758. https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2939

Li, Z., Xu, Y., Ma, X., Dervishi, E., Saini, V., Biris, A. R., … Dai, H. (2008). CO2 enhanced carbon nanotube synthesis from pyrolysis of hydrocarbons. *Chemical Communications*, *433*(28), 3260. https://doi.org/10.1039/b803465f

Liu, H. (2009). Combustion of Coal Chars in O 2 /CO 2 and O 2 /N 2 Mixtures: A Comparative Study with Non-isothermal Thermogravimetric Analyzer (TGA) Tests. *Energy & Fuels*, *23*(9), 4278–4285. https://doi.org/10.1021/ef9002928

Liu, X., Sun, H., Chen, Y., Lau, R., & Yang, Y. (2008). Preparation of large particle MCM-41 and investigation on its fluidization behavior and application in single-walled carbon nanotube production in a fluidized-bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, *142*(3), 331–336. https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.04.035

López-Lorente, A. I., Simonet, B. M., Valcárcel, M., Sharma, A. L., Kaur, I., Bharadwaj, L. M., … Lee, Y. H. (2014). Raman spectroscopic characterization of single walled carbon nanotubes: influence of the sample aggregation state. *The Analyst*, *139*(1), 290–298. https://doi.org/10.1039/C3AN00642E

Lorena Montes Fonseca, S., & Iña Mora, A. P. (2009). Aplicaciones médicas de los nanotubos de carbono: Nanovacunas, administración de fármacos y terapias génicas. *Synthesis*, *Abril-Juni*, 1–5. Retrieved from http://www.uach.mx/extension_y_difusion/synthesis/2009/10/05/aplicaciones_medicas_de_los_nanotubos_de_carbon.pdf

Lucas, C., Szewczyk, D., Blasiak, W., & Mochida, S. (2004). High-temperature air and steam gasification of densified biofuels. *Biomass and Bioenergy*, *27*(6), 563–575. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.08.015

Mathews, J. P., & Chaffee, A. L. (2012). The molecular representations of coal – A review. *Fuel*, *96*, 1–14. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.025

Ministerio de minas y energía. (2017). Anexo Minas. In *Memorias al congreso de la Republica 2016 - 2017*.

Miyata, Y., Mizuno, K., & Kataura, H. (2011). Purity and Defect Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy. *Journal of Nanomaterials*, *2011*, 1–7. https://doi.org/10.1155/2011/786763

Moscoso Cabello, R. A. (2015). Electrodos modificados con nanotubos de carbono y nitrocompuestos. Retrieved from http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/137908

Naidu, V. S., Aghalayam, P., & Jayanti, S. (2016). Evaluation of CO2 gasification kinetics for low-rank Indian coals and biomass fuels. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *123*(1). https://doi.org/10.1007/s10973-015-4930-4

Nasibulin, A. G., Brown, D. P., Queipo, P., Gonzalez, D., Jiang, H., & Kauppinen, E. I. (2006). An essential role of CO2 and H2O during single-walled CNT synthesis from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, *417*(1–3), 179–184. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.022

Nasibulin, A. G., Moisala, A., Brown, D. P., & Kauppinen, E. I. (2003). Carbon nanotubes and onions from carbon monoxide using Ni(acac)2 and Cu(acac)2 as catalyst precursors. *Carbon*, *41*(14), 2711–2724. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00333-6

Nikolaev, P., Bronikowski, M. J., Bradley, R. K., Rohmund, F., Colbert, D. T., Smith, K. ., & Smalley, R. E. (1999). Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, *313*(1–2), 91–97. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01029-5

Oboirien, B. O., Burton, S. G., Cowan, D., & Harrison, S. T. L. (2008). The effect of the particulate phase on coal biosolubilisation mediated by Trichoderma atroviride in a slurry bioreactor. *Fuel Processing Technology*, *89*(2), 123–130. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.019

Ocampo Orozco, A. (2003). *Gasificación del carbón : tecnología limpia / Alonso Ocampo Orozco*. Medellín [s.n.], 2003. Retrieved from http://ezproxy.unal.edu.co/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cat02704a&AN=unc.000605190&lang=es&site=eds-live

Ohashi, T., Kato, R., Ochiai, T., Tokune, T., & Kawarada, H. (2012). High quality single-walled carbon nanotube synthesis using remote plasma CVD. *Diamond and Related Materials*, *24*, 184–187. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.01.014

Osman, H., Jangam, S. V, Lease, J. D., & Mujumdar, A. S. (2011). Drying of low-rank coal (LRC)—a review of recent patents and innovations. *Drying Technology*, *29*(15), 1763–1783.

Osorio López, J. E. (1991). *Estudio de gasificación del carbón de Amagá / Jorge Eduardo Osorio López*. Colombia [s.n.], 1991. Retrieved from

http://ezproxy.unal.edu.co/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cat02704a&AN=unc.000490995&lang=es&site=eds-live

Paolo Bertoncello, Jonathan P. Edgeworth, Julie V. Macpherson, * and, & Unwin*, P. R. (2007). Trace Level Cyclic Voltammetry Facilitated by Single-Walled Carbon Nanotube Network Electrodes. https://doi.org/10.1021/JA073360W

Paradise, M., & Goswami, T. (2007). Carbon nanotubes – Production and industrial applications. *Materials & Design*, *28*(5), 1477–1489. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.03.008

Parvulescu, V., & Su, B.-L. (2001). Iron, cobalt or nickel substituted MCM-41 molecular sieves for oxidation of hydrocarbons. *Catalysis Today*, *69*(1), 315–322. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00384-4

Qintana, R. R. B., Villegas, G. I. R., Wilson, A. M. M., & Mundo, R. R. S. (2008). Nanotubos de carbono y bionanotecnología. *Interciencia: Revista de Ciencia Y Tecnología de América*, *33*(5), 331–336.

Qiu, J., An, Y., Zhao, Z., Li, Y., & Zhou, Y. (2004). Catalytic synthesis of single-walled carbon nanotubes from coal gas by chemical vapor deposition method. *Fuel Processing Technology*, *85*(8–10), 913–920. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.11.033

Qiu, J., Li, Q., Wang, Z., Sun, Y., & Zhang, H. (2006). CVD synthesis of coal-gas-derived carbon nanotubes and nanocapsules containing magnetic iron carbide and oxide. *Carbon*, *44*(12), 2565–2568. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.030

Qiu, J., Li, Y., Wang, Y., & Li, W. (2004). Production of carbon nanotubes from coal. *Fuel Processing Technology*, *85*(15), 1663–1670. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.12.010

Queipo, P., Nasibulin, A. G., Jiang, H., Gonzalez, D., & Kauppinen, E. I. (2006). Aerosol Catalyst Particles for Substrate CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chemical Vapor Deposition*, *12*(6), 364–369.

Ramos, D. A., Rodríguez, L. I., Barrera, M., Agámez, Y. Y., & Díaz, J. de J. (2010). Licuefacción catalítica directa de carbones. Efecto de la temperatura. *Revista Colombiana de Química*, *39*(1), 131–139. Retrieved from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-28042010000100010&lng=en&nrm=iso&tlng=es

Ren, Z., Lan, Y., & Wang, Y. (2012). *Aligned Carbon Nanotubes: Physics, Concepts, Fabrication and Devices*. Springer Science & Business Media. Retrieved from http://books.google.com/books?id=LuBLAKEhBYgC&pgis=1

Rinzler, A. G., Hafner, J. H., Nikolaev, P., & Lou, L. (1995). Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire. *Science*, *269*(5230), 1550.

Robertson, J. (2004). Realistic applications of CNTs. *Materials Today*, *7*(10), 46–52.

Rodríguez Perdigón, L. A. (2014). Viabilidad técnica para producción de biogás a partir de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos–FORSU.

Ruiz, W., Pérez, O., & Mondragón, F. (2000). Cinética de la gasificación de semicoque del carbón de Titiribí en CO2, H2O y CO2-H2O. In *V Congreso Nacional de Ciencia y Técnología del Carbón. Valledupar, Colombia*.

Sakawa, M., Sakurai, Y., & Hara, Y. (1982). Influence of coal characteristics on CO2 gasification. *Fuel*, *61*(8), 717–720.

Sangyun Lim, Dragos Ciuparu, Yuan Chen, Lisa Pfefferle, A., & Haller*, G. L. (2004). Effect of Co-MCM-41 Conversion to Cobalt Silicate for Catalytic Growth of Single Wall Carbon Nanotubes. https://doi.org/10.1021/JP0466385

Scott, A. C. (2002). Coal petrology and the origin of coal macerals: a way ahead? *International Journal of Coal Geology*, *50*(1–4), 119–134. https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00116-7

Serio, M. A., Hamblen, D. G., Markham, J. R., & Solomon, P. R. (1987a). Kinetics of volatile product evolution in coal pyrolysis: experiment and theory. *Energy & Fuels*, *1*(2), 138–152. https://doi.org/10.1021/ef00002a002

Serio, M. A., Hamblen, D. G., Markham, J. R., & Solomon, P. R. (1987b). Kinetics of volatile product evolution in coal pyrolysis: experiment and theory. *Energy & Fuels*, *1*(2), 138–152. https://doi.org/10.1021/ef00002a002

Shah, K. A., & Tali, B. A. (2016). Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *41*, 67–82. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.013

Shinn, J. H. (1984). From coal to single-stage and two-stage products: A reactive model of coal structure. *Fuel*, *63*(9), 1187–1196. https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90422-8

Shinn, J. H. (1996). Visualization of complex hydrocarbon reaction systems. *Preprints of Papers, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, *41*(CONF-960376--).

Signorini, R., Zerbetto, M., Meneghetti, M., Bozio, R., Maggini, M., De Faveri, C., … Scorrano, G. (1996). Optical limiting properties of soluble fullerene derivatives for incorporation in sol?gel materials. *Chemical Communications*, (16), 1891. https://doi.org/10.1039/cc9960001891

Skodras, G., & Sakellaropoulos, G. . (2002). Mineral matter effects in lignite gasification. *Fuel Processing Technology*, *77*, 151–158. https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00063-2

Slyusarskiy, K. V., Jankovskiy, S. A., Korotkikh, A. G., & Sorokin, I. V. (2017). Coal char oxidation kinetics in air medium (p. 20014). https://doi.org/10.1063/1.4973030

Solomon, P. R., Fletcher, T. H., & Pugmire, R. J. (1993). Progress in coal pyrolysis. *Fuel*, *72*(5), 587–597. https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90570-R

Solomon, P. R., Serio, M. A., & Suuberg, E. M. (1992). Coal pyrolysis: Experiments, kinetic rates and mechanisms. *Progress in Energy and Combustion Science*, *18*(2), 133–220. https://doi.org/10.1016/0360-1285(92)90021-R

Speight, J. G. (2012). *The Chemistry and Technology of Coal, Third Edition*. CRC Press. Retrieved from http://books.google.com/books?id=UWAWLUk4nJIC&pgis=1

Su, M., Zheng, B., & Liu, J. (2000). A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. *Chemical Physics Letters*, *322*(5), 321–326. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00422-X

Takarada, T., Tamai, Y., & Tomita, A. (1985). Reactivities of 34 coals under steam gasification. *Fuel*, *64*(10), 1438–1442. https://doi.org/10.1016/0016-2361(85)90347-3

Teichmüller, M., & Teichmüller, R. (1967). Chapter 8 Diagenesis of Coal (Coalification). In *Developments in Sedimentology* (Vol. 8, pp. 391–415). https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)70847-1

Teichmüller, M., & Teichmüller, R. (1979). Chapter 5 Diagenesis of Coal (Coalification). In *Developments in Sedimentology* (Vol. 25, pp. 207–246). https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)71074-4

Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., … Smalley, A. T. R. L. P. N. H. D. P. P. J. R. C. X. Y. H. L. S. G. K. A. G. R. D. T. C. G. E. S. D. T. J. E. F. and R. E. (1996). Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science-AAAS-Weekly Paper Edition*, *273*(5274), 483–487. Retrieved from http://www.jstor.org/stable/2890513

Thomas, J. 1927-, & Damberger, H. H. . 1933-joint author. (1976). Internal surface area, moisture content, and porosity of Illinois coals : variations with coal rank. Urbana : Illinois State Geological Survey,. Retrieved from https://www.ideals.illinois.edu/handle/2142/43027

Thostenson, E. T., Ren, Z., & Chou, T.-W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, *61*(13), 1899–1912. https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X

Tian, Y. J., Zhang, Y. L., Yü, Q., Wang, X. Z., Hu, Z., Zhang, Y. F., & Xie, K. C. (2004). Effect of catalysis on coal to nanotube in thermal plasma. *Catalysis Today*, *89*(1–2), 233–236. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.11.032

Tian, Y., Timmermans, M. Y., Partanen, M., Nasibulin, A. G., Jiang, H., Zhu, Z., & Kauppinen, E. I. (2011). Growth of single-walled carbon nanotubes with controlled diameters and lengths by an aerosol method. *Carbon*, *49*(14), 4636–4643. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.036

Tian, Y., Zhang, Y., Wang, B., Ji, W., Zhang, Y., & Xie, K. (2004). Coal-derived carbon nanotubes by thermal plasma jet. *Carbon*, *42*(12–13), 2597–2601. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.042

Todorova, S., Pârvulescu, V., Kadinov, G., Tenchev, K., Somacescu, S., & Su, B.-L. (2008). Metal states in cobalt- and cobalt–vanadium-modified MCM-41 mesoporous silica catalysts and their activity in selective hydrocarbons oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, *113*(1), 22–30. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.047

Tran, K.-Q., Bui, H.-H., Luengnaruemitchai, A., Wang, L., & Skreiberg, ?yvind. (2016). Isothermal and non-isothermal kinetic study on CO2 gasification of torrefied forest residues. *Biomass and Bioenergy*, *91*, 175–185. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.05.024

UPME. (2004). *La Cadena del Carbón en Colombia*. Retrieved from http://www1.upme.gov.co/publicaciones-mineria/la-cadena-del-carbon

Vélez, J. F., Chejne, F., Valdés, C. F., Emery, E. J., & Londoño, C. A. (2009). Co-gasification of Colombian coal and biomass in fluidized bed: An experimental study. *Fuel*, *88*(3), 424–430. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.018

Vrålstad, T., Øye, G., Stöcker, M., & Sjöblom, J. (2007). Synthesis of comparable Co-MCM-48 and Co-MCM-41 materials containing high cobalt contents. *Microporous and Mesoporous Materials*, *104*(1), 10–17. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.06.006

Wang, H., Wang, B., Quek, X.-Y., Wei, L., Zhao, J., Li, L.-J., … Chen, Y. (2010). Selective Synthesis of (9,8) Single Walled Carbon Nanotubes on Cobalt Incorporated TUD-1 Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(47), 16747–16749. https://doi.org/10.1021/ja106937y

Wang, L., Feng, S., Zhao, J., Zheng, J., Wang, Z., Li, L., & Zhu, Z. (2010). A facile method to modify carbon nanotubes with nitro/amino groups. *Applied Surface Science*, *256*(20), 6060–6064. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.120

Ward, C. R. (1984). *Coal geology and coal technology*. Blackwell Scientific Publications. Retrieved from http://books.google.com.co/books/about/Coal_geology_and_coal_technology.html?id=VY4yAAAAMAAJ&pgis=1

Wender, I. (1976). Catalytic Synthesis of Chemicals from Coal. *Catalysis Reviews*, *14*(1), 97–

129. https://doi.org/10.1080/03602457608073408

Yakobson, B. I., & Smalley, R. E. (1997). Fullerene Nanotubes: C 1,000,000 and Beyond: Some unusual new molecules—long, hollow fibers with tantalizing electronic and mechanical properties—have joined diamonds and graphite in the carbon family. *American Scientist*, 324–337.

Yuliang, A. N., Xia, Y., CHENG, S., & Xin, G. E. N. (2006). Carbon nanotube prepared from carbon monoxide by CVD method and its application as electrode materials. *Rare Metals*, *25*(6), 73–76.

Zapata Benabithe, Z., Rojas Rodríguez, D. A., Arenas Castiblanco, E., Chejne Janna, F., Londoño Giraldo, C., & Pérez Schile, J. D. (2005). Activated carbon production from subbitumiouns coal in fluidized bed reactors by autothermal process. *Dyna*, *72*(147), 47–56.

Zhao, X. S., Lu, G. Q., Whittaker, A. K., Millar, G. J. and, & Zhu, H. Y. (1997). Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using 29Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. https://doi.org/10.1021/JP971366+