



UNIVERSIDAD DE JAÉN

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE LINARES
INGENIERÍA QUÍMICA, AMBIENTAL Y DE LOS
MATERIALES

SICNOVA®

TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO, EXPLORACIÓN Y VALIDACIÓN
DE LA FABRICACIÓN ADITIVA EN
CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

PRESENTADA POR:

PABLO FERNÁNDEZ LIÉTOR

DIRIGIDA POR:

DR. D. FRANCISCO A. CORPAS IGLESIAS

DR. D. ÓSCAR H. LAGUNA ESPITIA

TUTORIZADA POR:

DRA. DÑA. M^a TERESA COTES PALOMINO

JUAN MANUEL CAPEL RODRÍGUEZ

JAÉN, JUNIO DE 2022

Resumen general de la memoria

La siguiente memoria de tesis está enfocada en la evaluación capacitiva de la tecnología de fabricación aditiva para producir microrreactores con potencial aplicación en ingeniería química.

Mediante una colaboración empresa-universidad en la que el doctorando ha podido llevar a cabo una tesis industrial, se han explorado todos los avances realizados hasta la fecha, para posteriormente replicar lo que hasta ahora venía produciéndose mediante técnicas de fabricación convencional. Con la producción de microrreactores tipo espuma regular o POCS obtenidos por fabricación aditiva, se ofrece una miniaturización controlada del proceso, a la par que un control exhaustivo en la geometría del sistema, puntos que ofrecen una gran ventaja para alcanzar una máxima eficiencia.

Los resultados de este trabajo exploratorio arrojan la posibilidad existente de recrear este tipo de sistemas mediante esta tecnología, y que, aunque existan diversas variables que controlar y los resultados disten de una eficiencia comparable a la conseguida hasta ahora, el control sobre la geometría es vital para potenciar el proceso de conversión catalítica en sistemas de reacción tales como la oxidación preferencial del CO y la metanación del CO₂.

Por ende, se abre un campo de exploración con grandes objetivos y metas, en el que, durante los años venideros, se podrán lograr sistemas de reacción deslocalizados y de máxima eficiencia, a la par que evoluciona la tecnología de fabricación aditiva y el abanico de materiales a utilizar.

Abstract

The following thesis report focuses on the capacitive evaluation of additive manufacturing technology to produce microreactors with potential application in chemical engineering.

Through a company-university collaboration in which the PhD student has been able to carry out an industrial thesis, all the advances made to date have been explored, in order to subsequently replicate what has been produced up to now using conventional manufacturing techniques. With the production of regular foam or POCS microreactors obtained by additive manufacturing, a controlled miniaturisation of the process is offered, as well as an exhaustive control of the geometry of the system, points that offer a great advantage to achieve maximum efficiency.

The results of this exploratory work show that it is possible to recreate this type of system using this technology, and that, although there are several variables to control and the results are far from an efficiency comparable to that achieved so far, control over the geometry is vital to enhance the catalytic conversion process in reaction systems such as the preferential oxidation of CO and the methanation of CO₂.

This opens up a field of exploration with great goals and targets, in which delocalised and highly efficient reaction systems can be achieved in the years to come, as additive manufacturing technology and the range of materials to be used evolves.

Índice de contenidos

Resumen general de la memoria.....	i
Abstract.....	ii
Índice de contenidos	iii
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tablas.....	xii
Índice de Gráficas	xiii
Índice de Abreviaturas.....	xv
Glosario.....	xviii
Organización de la memoria.....	xxi
Report structure and overview.....	xxii
1. Contexto industrial	1
Resumen capítulo	2
1.1 Contexto y objetivos de las entidades participantes en el PDI	3
1.1.1 Antecedentes de la empresa SICNOVA®.....	3
1.1.2 Antecedentes del grupo de investigación TEP222.....	5
1.1.3 Acuerdo TEP222 – SICNOVA®:.....	7
1.2 Propuesta estratégica de la presente tesis doctoral.....	7
1.3 Propuesta de investigación desencadenante en la presente tesis doctoral.....	8
1.4 Referencias de capítulo	10
2. Objetivos de la tesis doctoral	11
2.1 Objetivo general	13
2.2 Objetivos específicos del ámbito industrial	13
2.3 Objetivos específicos del ámbito de investigación	13

3. Introducción	15
Resumen capítulo	16
3.1 Conceptos generales de la fabricación aditiva	17
3.2 Contexto histórico de la fabricación aditiva	19
3.3 Tecnologías de fabricación aditiva actuales.....	21
3.4 Catálisis química: definición, estado actual y perspectivas de futuro	34
3.5 Aplicabilidad de la fabricación aditiva en catálisis química.....	37
3.6 Referencias de capítulo	55
4. Materiales y metodología.....	67
Resumen capítulo	68
4.1 Etapa de ideación: Diseño de reactores microestructurados	70
4.2 Etapa de fabricación: optimización del proceso de fabricación	75
4.3 Etapa de estudio y control: <i>coatings</i> y ensayos analíticos.....	82
4.4 Etapa de validación: ensayos en reacción	86
4.5 Referencias de capítulo	89
5. Resultados y discusión	94
Resumen capítulo	95
5.1 Etapa de ideación: Diseño de reactores microestructurados	96
5.2 Etapa de fabricación: optimización del proceso de fabricación	100
5.3 Etapa de estudio y control: ensayos analíticos y de adsorción	117
5.4 Etapa de validación: Ensayos de reacción.....	134
5.5 Referencias de capítulo	142
6. Conclusiones	144
Conclusiones extraídas del estudio	146
Continuación y perspectivas de futuro de esta línea de investigación	148

Anexos	150
Anexos I. Parametrización de estructuras geométricas	151
Referencias.....	153
Anexos II. Simulaciones en COMSOL de estructuras alternativas.....	154
Anexo III. Desarrollo de actividades formativas para la consecución del perfil de Ingeniero de Aplicaciones	158
1. Actividades de formación técnico-científica y de generación de conocimiento	158
2. Actividades de formación en asesoría personalizada de clientes.....	166
3. Actividades y eventos de divulgación y comerciales del sector de la fabricación aditiva	167
4. Actividades de formación como divulgador y como capacitador de personal técnico del sector de la fabricación aditiva	167
Referencias.....	169
Anexo IV. Abstracts de artículos publicados.....	170

Índice de Figuras

Figura 1.1. Instalaciones actuales de SICNOVA®, en Linares, Jaén	5
Figura 1.2. Instalaciones actuales de la Universidad de Jaén, Escuela Politécnica Superior de Linares, donde se encuentra el grupo de investigación TEP222.....	6
Figura 3.1. Concepto visual de fabricación aditiva	17
Figura 3.2. Time-Line de la fabricación aditiva	20
Figura 3.3 Esquema gráfico de las distintas técnicas de fabricación aditiva.....	23
Figura 3.4. Diferencias de acabado según tecnología de fabricación aditiva utilizada. FDM (esquina superior derecha) y SLA (esquinas inferiores). El FDM deja un entramado de líneas que es inapreciable para las tecnologías de resina polimérica... 25	
Figura 3.5. Arriba: a) Equipo de tecnología MJF, de marca HP, perteneciente a SICNOVA®.....	30
Figura 3.6. Arriba: a) Integración robótica Meltio Engine para fabricación aditiva de piezas metálicas. Abajo: b) c) Piezas metálicas obtenidas por fabricación aditiva de metal.....	32
Figura 3.7. Diagrama de energía potencial de una reacción en presencia de un catalizador. Inspirado en imagen de referencia.....	34
Figura 3.8. Evolución temporal e hitos conseguidos en catálisis.....	35
Figura 3.9. Esquema de un convertidor catalítico de un motor de combustión.....	38
Figura 3.10. Distintos tipos de microrreactores de primera generación	39
Figura 3.11. Esquema de los dispositivos catalíticos realizados mediante fabricación aditiva hasta el momento.	43

Figura 3.12. Tecnologías de fabricación aditiva más utilizadas en el desarrollo de sistemas estructurados para su aplicación en catálisis.	44
Figura 3.13. Configuraciones o geometrías más utilizadas en el desarrollo de sistemas estructurados para su aplicación en catálisis..	45
Figura 3.14 Detalle de configuración por apilamiento.....	45
Figura 3.15. Estructura porosa graduada de un sistema cúbico (izquierda). Volumen de poro creciente en sentido ascendente: a) Vista lateral; b) Vista en perspectiva. Estructura de canal con densidad variante de entrada y salida (derecha): a) Densidad equivalente; b) Densidad de entrada y salida diferente.	46
Figura 3.16. Espuma irregular (izquierda) vs. Espuma regular o POCS (derecha).....	47
Figura 3.17. Espumas isoreticulares cerradas con geometrías internas tipo pilar, tetrakaidecahédricas (kelvin) y tetraédricas.	47
Figura 3.18. Estructuras tipo POC estudiadas por distintos autores. 1) POCS conductivas a partir de resina y partículas de plata. 2) Estructuras tipo Diamante y Kelvin para el análisis tensional al aplicar fuerzas axiales. 3) Estructuras tipo POC metálicas para su posterior estudio a compresión mecánica. 4) POCS tubulares realizados con geometría diamante, para el estudio de la acumulación de líquido y pressure-drop sobre la estructura..	48
Figura 3.19. Izquierda: Diferencia entre patrones de construcción: strut-based, skeletal based (en TPMS) y sheet based (en TPMS). Derecha: Monolitos cerámicos basados en TPMS tras etapa de sinterización: 1-3) geometría CLP; 4-6) geometría Gyroid sheet-based con 4, 5, 6 mm de tamaño de celda y 0.6 mm grosor; 7-9) Gyroid strut-based con diferentes macroporosidades; 10-12) Geometría primitiva sheet-based con 4, 5, 6 mm de tamaño de celda y 0.6 mm grosor; 13-15) Geometría primitiva strut-based con diferentes macroporosidades.....	49
Figura 3.20. Ejemplos de monolitos albergando estructura de espuma iso-reticular utilizados como catalizadores estructurados: a) Monolito impreso con estructura diamante (SLM con Al ₂ O ₃). b) Monolito impreso con estructura tetraédrica (SLM con Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅). c) Diferentes monolitos impresos con estructuras variadas,	

incluidas TPMS (SLA con resinas basadas en PEG-DA). d) Monolito formado por espuma regular (FDM con C-PLA). e) Monolito impreso bajo estructura de espuma cúbica regular (DMLS con AlSi10Mg).	50
Figura 4.1 Etapas de trabajo seguidas en el desarrollo de esta tesis doctoral	69
Figura 4.2. Celdas unidad de las distintas geometrías objeto de estudio	71
Figura 4.3 Patrón de construcción del monolito final utilizado en esta tesis doctoral. Se forman discos generados por apilamiento de celdas unidad de distintas geometrías strut-based.....	73
Figura 4.4. Celda unidad, disco y monolitos Gyroid	73
Figura 4.5 a) Diseño de placas cuadradas b) y cilindros para estudio de propiedades del material y distribución de coatings sobre la superficie	74
Figura 4.6 Equipo seleccionado para estudio: FormLabs Form 2	75
Figura 4.7 Ejemplo de visualización de diseños en PreForm.	78
Figura 4.8 Resinas de FormLabs utilizadas en esta tesis doctoral.....	79
Figura 4.9 Equipo Form Wash en fase de lavado en IPA (izquierda) y una vez finalizado el proceso (derecha)	80
Figura 4.10 Equipo Form Cure previamente (izquierda) y durante la etapa de postcurado (derecha).....	81
Figura 4.11 Esquema de cocción para resina cerámica.....	82
Figura 5.1 Taponamiento de la estructura Kelvin debido al incremento del diámetro de strut (derecha).	98
Figura 5.2 Incompatibilidad espesor con tamaño de celda en sistema Gyroid	99

Figura 5.3 Discos de estructuras Cúbica Simple, Diamante y Kelvin (izquierda a derecha) y montaje en carcasa formando un dispositivo monolítico.....	103
Figura 5.4 Errores que podrían darse en la etapa de fabricación: (a) Deformación tipo campana. (b) Curvatura y agrietado. (c) Grietas surgidas directamente tras etapa de lavado en monolitos Gyroid de bajo volumen de celda	104
Figura 5.5 a) Fabricación de monolitos Gyroid de distintos volúmenes de celda, previo paso a la etapa de lavado. b) Disco Gyroid tras etapa de sinterizado. c) Monolito Gyroid tras etapa de sinterizado	106
Figura 5.6 Orientación de los discos sobre la base de impresión, apoyado por la base plana, apoyada sobre el eje Z e inclinada respectivamente (izquierda a derecha)....	108
Figura 5.7 Variación en el eje Z de las piezas cerámicas tras etapa de sinterización	111
Figura 5.8 a) Monolitos Gyroid de distintos volúmenes de celda previos a la etapa de sinterización. b) Monolitos Gyroid de distintos volúmenes de celda tras la etapa de sinterización. c) Distinción de merma entre los dos límites de volumen de celda, siendo el menor el situado a la izquierda, y el mayor situado a la derecha.....	111
Figura 5.9 Soportes optimizados para resina High Temp. Carcasa y discos CS, diamante y Kelvin	113
Figura 5.10 Soportes optimizados para discos Gyroid en resina cerámica	115
Figura 5.11 Distribución de monolitos completos Gyroid en el exterior de la base, para impresión en resina cerámica	115
Figura 5.12 Separación de fases de la resina cerámica, una más densa compuesta por el fotopolímero albergando la partícula cerámica.....	116
Figura 5.13 Análisis de microscopía térmica sobre muestra de resina polimérica High Temp	118
Figura 5.14 Esquema de deposición de Nyacol [®] sobre placa realiza con resina polimérica HT.....	120

Figura 5.15 Imágenes superficiales de placas con recubrimiento de Nyacol [®] , al 33 % (a y d), al 66 % (b y e) y al 100 % (c y f)	122
Figura 5.16 Imagen corte transversal sobre discos de geometría cúbica, diamante y kelvin, donde se exponen las distintas concentraciones de Al, O ₂ y C correspondientes al coating de Nyacol [®] y a la resina respectivamente	124
Figura 5.17 Discos pre y post impregnación en catalizador CuO-CeO ₂ , y posterior montaje del monolito final	127
Figura 5.18 Análisis SEM-EDX de óxidos metálicos de Cu y Ce, aplicado sobre el corte de las estructuras strut-based.....	128
Figura 5.19 Estructuras Gyroid y Kelvin cerámicas recubiertas de Al ₂ O ₃ , tras aplicarle microscopía electrónica de barrido	130
Figura 5.20 Taponamiento en agujero de estructura Kelvin, al usar catalizador más concentrado (CeO ₂) frente a agujero sin taponar por catalizador más diluido (Al ₂ O ₃)	132
Figura 5.21 Monolitos y discos cerámicos sometidos a washcoatings de catalizador basado en Ni-Al ₂ O ₃	133
Figura 6.1 Definición paramétrica de sistemas en COMSOL Multiphysics	155
Figura 6.2 Simulación en COMSOL de la velocidad de reacción en sistemas Gyroid	156
Figura 6.3 Simulación en COMSOL de la presión (izquierda) y fracción molar (centro y derecha) de la reacción en sistema Gyroid	157
Figura 6.4. Parametrización de material polimérico en FDM. Equipo: JCR600	160
Figura 6.5. Guía de buenas prácticas elaborada a partir del know-how generado tras pruebas de impresión y caracterización de PLA	161
Figura 6.6. Mezclado de PLA en granza y aditivo inorgánico en laboratorio, sin conseguir homogeneidad ni por extrusión (superior) ni por mezclado en síntesis (inferior)	162

Figura 6.7. Piezas impresas tras mezclado homogéneo (izquierda). Tratamiento térmico sobre probetas en distintas concentraciones de aditivo inorgánico (derecha)	163
Figura 6.8. a) Pieza tras impresión o en verde. b) Pieza 100% metálica tras etapa de sinterizado	164
Figura 6.9. Aplicación de la fabricación aditiva en medicina. Guías quirúrgicas.....	165
Figura 6.10. Aplicabilidad de la fabricación aditiva (FDM) en la planta de producción cervecera Heineken. Producción de piezas de repuesto (arriba). Aplicabilidad de la fabricación aditiva (FDM) en el sector de automoción, en Volkswagen. Herramientas de producción (abajo)	166

Índice de Tablas

Tabla 3.1. Esquema general tipos de fabricación aditiva, highlights, aplicación, materiales comunes y principales marcas.....	33
Tabla 4.1 Características técnicas del equipo FormLabs Form2.....	77
Tabla 5.1 . Limitaciones en diseño en las estructuras poliméricas strut based, en relación con el diámetro de strut	98
Tabla 5.2 Limitaciones en diseño en las estructura sheet-based cerámica Gyroid, en relación con el espesor y volumen de celda.....	100
Tabla 5.3 Limitaciones de impresión en las geometrías strut-based	101
Tabla 5.4 Estructuras strut-based óptimas asociadas a variables físicas más relevantes	102
Tabla 5.5 Limitaciones de diseño e impresión para la geometría Gyroid	105
Tabla 5.6 Superficie específica en Discos Gyroid de viabilidad máxima de fabricación	106
Tabla 5.7 Merma en carácter porcentual de la resina polimérica High Temp	109
Tabla 5.8 Merma en carácter porcentual tras etapa de sinterizado en resina cerámica de FormLabs	110
Tabla 5.9 Variación en peso tras proceso de Washcoating de Nyacol [®] al 33%, aplicando tres estrategias diferentes de tratamiento.	120
Tabla 5.10 Variación en peso (pérdida) tras aplicar simulaciones de reacción en los discos geométricos impregnados de Nyacol [®] al 33%.....	124
Tabla 6.1 Parametrización de geometrías diseñadas para este estudio	152

Índice de Gráficas

Gráfica 3.1 Artículos publicados en los últimos 7 años relacionando palabras clave: “3D printing + catalysis”. Base de datos: Scopus.	41
Gráfica 3.2. a) Patentes registradas en los últimos años relacionando catálisis y fabricación aditiva. b) Principales países relacionados con estas patentes.....	41
Gráfica 5.1 Relación entre área expuesta y diámetro de strut en las geometrías CS, Diamante y Kelvin utilizando celdas unitarias de 2 x 2 x 2 mm	97
Gráfica 5.2 Rango óptimo de trabajo, teniendo en cuenta limitaciones de diseño y fabricación en los discos strut-based	102
Gráfica 5.3 Pérdida de masa por elevación constante de temperatura de la resina polimérica High Temp	118
Gráfica 5.4 Análisis de pesada tras Washcoatings sobre placas poliméricas High Temp, con distintas concentraciones de Nyacol®	121
Gráfica 5.5 Relación entre fracción sólida del disco y carga de Nyacol®	123
Gráfica 5.6 Adsorción de catalizador CuO-CeO ₂ por cada coating realizado sobre un disco control	126
Gráfica 5.7 Número de coatings medio para estrategia de concentraciones equivalentes (azul) y escalonadas (rojo).....	126
Gráfica 5.8 Relación entre la proporción adsorbida entre el agente de reacción de base Nyacol® y las distintas geometrías estudiadas	130
Gráfica 5.9 Relación entre adsorciones entre los distintos catalizadores sobre discos cerámicos de distintas geometrías.....	131
Gráfica 5.11 Conversión de CO en función de la temperatura de los sistemas estructurados y del catalizador en polvo.	134

Gráfica 5.12 Selectividad hacia CO ₂ en función de la temperatura de los sistemas estructurados y del catalizador en polvo.	135
Gráfica 5.13 Actividad catalítica de los sistemas estructurados con carga decreciente de catalizador: Conversión de CO	137
Gráfica 5.14 Actividad catalítica de los sistemas estructurados con carga decreciente de catalizador: Selectividad	138
Gráfica 5.15 Actividad catalítica de los sistemas estructurados en la reacción de metanación: Conversión de CO ₂ en función del espesor.....	139
Gráfica 5.16 Actividad catalítica de los sistemas estructurados en la reacción de metanación: Selectividad a CH ₄ y a CO en función del espesor	141
Gráfica 6.1. Tiempo empleado por el doctorando para cada actividad empresarial ..	168

Índice de Abreviaturas

ABS: Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno

CAD: Diseño asistido por ordenador

CAE: Ingeniería asistida por ordenador

CAM: Fabricación asistida por ordenador

CDTI: Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial

CDLP: *Continuous Direct Light Processing*

CFD: *Computer Fluid Dynamics*

CNC: Control Numérico por Computadora

CO-PROX: Reacción de oxidación preferencial del CO

CS: Cúbico/a Simple

DED: *Direct Energy Deposition*

DIW: *Direct Ink Writing*

DLP: *Direct Light Processing*

DOD: *Drop on Demand*

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido

EBAM: *Electron Beam Additive Manufacturing*

EBM: *Electron Beam Melting*

EVA: Etilvinilacetato

FDM: *Fused Deposition Modeling*

HDPE: *High Density Polyethylene*

IPA: Isopropil Alcohol

LENS: *Laser Engineered Net Shape*

LMD: Deposición metálica por láser

MIM: *Metal Injection Molding*

MJF: *MultiJet Fusion*

NPJ: *Nanoparticle Jetting*

PBF: *Powder Bed Fusion*

PC: Policarbonato

PDI: Programa de Doctorado Industrial

PEI: Poliéterimida

PETG: Polietilen Tereftalato Glicol

PLA: Ácido Poliláctico

POCS: *Periodic Open Cell Structures*

RAE: Real Academia Española

R-WGS: Reacción de Reverse Water Gas Shift

SEM: Microscopía electrónica de barrido

SLA: Estereolitografía

SLM: *Selective Laser Melting*

SLS: *Selective Laser Sintering*

TFG: Trabajo de Fin de Grado

TFM: Trabajo de Fin de Máster

TG: Análisis termogravimétrico

THF: Tetrahidrofurano

TPE: Elastómero termoplástico

TPMS: Triply Periodic Minimal Surfaces

TPU: Poliuretano Termoplástico

TT: Tratamiento térmico

UV: Ultravioleta

XPS: Espectroscopía de rayos X

Glosario

Agente de reacción: Agente de carácter químico que forma parte de una reacción. En el caso de la Tesis doctoral es un término genérico utilizado para un compuesto que actúa como precursor de reacción o catalizador.

Catalizador: Sustancia que acelera el proceso de reacción o propicia la generación de un producto determinado. En el marco de esta Tesis Doctoral, el catalizador se presenta en formato polvo y está diluido en agua destilada a una concentración estipulada.

Ceramic: Término referido a la resina cerámica

Coating: Recubrimiento, en el caso de esta Tesis Doctoral de precursor o catalizador.

Diamond: Diamante (Estructura)

Disco: Pieza impresa que equivale a un tercio de un monolito, sobre la que se realizan pruebas o iteraciones de impresión, tratamientos posteriores como los *coatings* o incluso ensayos funcionales.

Estructurado: Término abreviado de Sistema Estructurado, o lo que por igual se refiere en esta Tesis Doctoral al término general: Monolito

Fabricación aditiva: Método de fabricación donde el material de construcción se deposita o adiciona capa a capa, formando un patrón pre-establecido en software CAD.

Fase verde: Estado de la pieza recién fabricada en resina cerámica, antes de aplicarle el proceso de sinterizado

Figura: En esta Tesis Doctoral, término referido a una imagen creada o editada, normalmente en Microsoft Powerpoint

FormLabs: Equipo de trabajo donde se llevan a cabo las impresiones de sistemas estructurados.

Gráfica: En esta Tesis Doctoral, término referido a la creación en Microsoft Excel de representaciones de datos de carácter visual, que ayudan a entender los resultados procedentes del estudio.

Gyroid: Tipo de geometría o estructura utilizada en esta Tesis Doctoral en sistemas estructurados de carácter cerámico, caracterizada por poseer superficies conectadas entre sí.

High Temp: Nombre comercial de la resina de carácter polimérico utilizada en esta Tesis Doctoral

Impresión 3D: Término genérico y conocido empleado para denominar a la fabricación aditiva

Kelvin: Tipo de geometría o estructura utilizada en esta Tesis Doctoral

Merma: Proceso físico de encogimiento sufrido por los discos o monolitos de carácter cerámico, una vez que se les ha aplicado una etapa de sinterizado

Micro-estructurado: Término equivalente a sistema estructurado de pequeña dimensión, donde en este caso el monolito o sistema monolítico de reacción viene dado por estructuras con una geometría estipulada

Micro-reactor: Término equivalente a monolito

Monolito: Estructura aplicada como reactor químico, o dispositivo donde ocurre una transformación química. Este término recibe múltiples denominaciones, como micro-reactor. En esta Tesis Doctoral, se explora la fabricación de Monolitos tipo POCS de pequeñas dimensiones mediante fabricación aditiva.

Nyacol: Agente precursor compuesto de alúmina o Al_2O_3

Placa: Pieza impresa en resina polimérica destinada a ensayos de recubrimiento

POCS: Periodic Open Cell Structures, término referido a monolitos de carácter espumoso que presentan una porosidad y paredes abiertas y no están embebidos en una estructura cerrada. La geometría y estructura de esta espuma está bien definida y

repetida a lo largo de todo el espacio de forma periódica, por lo que no presenta aleatoriedad ni diferentes tamaños de poro como las espumas convencionales

Sabatier: Reacción de Sabatier o metanización del CO₂

Sheet-based: Geometría basada en superficies conectadas de espesores finos (como si fuera una lámina, sheet)

Sinterización: Proceso térmico por el cual las partículas cerámicas presentes en la resina se unen entre sí para formar una estructura final

Sistema estructurado: Término referido en esta Tesis Doctoral a monolito, que, en este caso, viene dado por estructuras tipo POC o de porosidad abierta periódica

Sistema o agente precursor: Sustancia empleada en los *coatings* que sirve sistema de anclaje de una sustancia que actuará como catalizador

Slurry: Dilución de agente precursor o catalizador

Strut: Conexiones físicas entre los distintos vértices de un sistema geométrico y que forman la estructura final del mismo

Strut-based: Geometría basada en struts

Tabla: En esta Tesis Doctoral, término referido a la inclusión de una lista organizada de datos obtenidos por este estudio

Termopar: Dispositivo empleado para controlar la distribución de temperatura sobre el monolito cuando es sometido a un proceso de reacción

Washcoating: Técnica de aplicación de slurrys sobre los monolitos ampliamente utilizada en catálisis química

Wiper: Sistema agitador de la impresora FormLabs, cuya función es la de remover la resina para que no espese por la acción del tiempo.

Organización de la memoria

La presente tesis doctoral posee un enfoque y aplicabilidad industrial, ya que la misma se ha llevado a cabo en conjunción entre la Universidad de Jaén y la empresa SICNOVA®. Lejos del formato de trabajo establecido para otras tesis de carácter puramente universitario y científico, se ha decidido aplicar la siguiente distribución de la información de manera que siga un orden lógico y conciso.

En un primer apartado se expondrá el contexto histórico que rodea a ambas entidades, por qué se establece una relación entre ellas para la incorporación de doctorandos y cuáles son los beneficios y metas comunes de dicho acuerdo. De modo complementario, se definirá cómo se ha dado paso a la línea de investigación que engloba la tesis doctoral presentada.

Seguidamente, se expondrán los objetivos generales derivados del acuerdo empresa – universidad, además de los objetivos específicos que se persiguen con el estudio propuesto para este trabajo.

En la Introducción se resumirá y contextualizará toda la información que rodea al presente estudio, seguido de un apartado que expone los materiales y métodos utilizados para la consecución de los objetivos propuestos.

Por último, los apartados de resultados, discusión y conclusiones reflejarán las principales ideas extraídas de la investigación realizada, siendo complementadas con algunas ideas propuestas en Anexos, donde además se resumirán las principales actividades desempeñadas que han desembocado en el actual perfil del alumno.

Report structure and overview

This doctoral thesis has an industrial focus and applicability, as it has been carried out in conjunction between the University of Jaén and the company SICNOVA®. Far from the work format established for other theses of a purely university and scientific nature, it has been decided to apply the following distribution of the information in a logical and concise order.

In a first section, the historical context surrounding both entities will be presented, why a relationship is established between them for the incorporation of doctoral students and what are the benefits and common goals of this agreement. In a complementary way, it will define how the line of research that encompasses the doctoral thesis presented has been developed.

Next, the general objectives derived from the business-university agreement will be presented, in addition to the specific objectives pursued with the study proposed for this work.

The Introduction will summarise and contextualise all the information surrounding this study, followed by a section that sets out all the materials and methods used to achieve the proposed objectives.

Finally, the sections on results, discussion and conclusions will reflect the main ideas drawn from the research carried out, being complemented with some ideas proposed in the Annexes, where the main activities carried out that have led to the current student profile will also be summarised.

1. Contexto industrial

Resumen capítulo

En este primer capítulo se pondrán en contexto los antecedentes de SICNOVA®, compañía donde se ha realizado la Tesis Doctoral, así como los del grupo de investigación universitario asociado, Grupo TEP222, siendo ambas entidades participantes en el Programa de Doctorado Industrial (PDI). Seguidamente, se detallará la relación generada por ambas entidades y los motivos de elaborar un Programa de Doctorado en conjunto. Posteriormente, se expondrán las principales pautas establecidas para completar la etapa doctoral y que han llevado a la consecución de los objetivos previamente estipulados.

1.1 Contexto y objetivos de las entidades participantes en el PDI

1.1.1 Antecedentes de la empresa SICNOVA®

SICNOVA®¹, situada actualmente en Linares, Jaén, es una empresa fundada en el año 2007 que en sus inicios actuaba como distribuidora a nivel nacional de las principales marcas de tecnología de fabricación 3D, tanto de equipos como de materiales de producción o fungibles. Desde sus inicios eran distribuidores de las empresas Objet® y ZCorp®, las cuales fueron adquiridas en 2011 por las multinacionales Stratasys® y 3DSystems®, respectivamente. Al ser ambas compañías competencia una de la otra, SICNOVA® se vio obligada a elegir optando por 3DSystems®, incorporando a su catálogo de productos la totalidad de tecnologías de fabricación aditiva del momento. A partir de esta elección, SICNOVA® crea la primera red de tiendas físicas de fabricación aditiva a pie de calle bajo los nombres de SICNOVA3D® y Tr3sDland, con el objetivo de que el tejido industrial del país pudiera observar de primera mano las ventajas de las diferentes tecnologías y materiales para su aplicabilidad en los diferentes procesos productivos. Cada punto de venta no solo se componía de un espacio expositivo con maquinaria de última tecnología, modelos fabricados por impresión 3D o digitalizados mediante escáner 3D, sino que además se impartían de forma periódica diferentes ponencias formativas a grupos reducidos y seleccionados desde los distintos sectores profesionales afines en aquel tiempo.

En años posteriores a su creación, además de la actividad de ventas, SICNOVA® comienza a enfocarse en la generación de actividades alternativas atribuidas al conocimiento adquirido bajo la experiencia brindada por este campo en auge. Es a través de concesiones de ayudas económicas a nivel nacional (Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial, CDTI) cuando inician su propio departamento de I+D+i, a través del cual se unen al mercado de fabricación aditiva aportando su propio equipo, denominado comercialmente “JCR”, así como un sistema de control de calidad y tolerancias de piezas a nivel industrial “ClonInspector”. Esta impresora 3D cuenta con las características de lo que se conoce como “gran formato” para cubrir la necesidad de pieza grande (podría estimarse como superior a 30x30x30 cm) que, por aquél entonces, pocas impresoras 3D podían alcanzar y ya empezaba a ser indispensable para la industria. Complementariamente, con ClonInspector se estudiaban las desviaciones dimensionales de estas piezas fabricadas, actuando

ambas soluciones como un paquete para brindar a la industria un sistema de producción localizado, de gran formato y auto-validable.

Con la información generada a través de los años de experiencia y las inquietudes emergentes de clientes importantes y empresas relacionadas con el sector, comienza a generarse una relación y cooperación beneficiosa para todos, ya que se presentan soluciones a distintos retos cuyo resultado lleva a una retroalimentación entre la matriz cliente-productor-distribuidor. A raíz de estas interacciones, SICNOVA® participará en otros proyectos de investigación enfocados en la implementación y desarrollo de producto, como, por ejemplo, la creación de filamento metálico para ser utilizado en los equipos de fabricación aditiva (en colaboración con la Universidad de Castilla-La Mancha, UCLM). Se participará además en proyectos dedicados a otros sectores industriales como es el caso de la implementación de la fabricación aditiva 3D para el sector de transporte junto a la empresa Liderkit®, e incluso en proyectos relacionados con el ámbito de la medicina, como el dedicado a la implementación de la impresión 3D en estudios prequirúrgicos de hígado, pulmón y páncreas, en acuerdo con distintos hospitales a nivel nacional. En la actualidad, aunque no todas las colaboraciones estén subvencionadas, se generan cada vez más convenios y acuerdos con socios estratégicos para llevar a cabo exploración, investigación y desarrollo relacionado con el sector de la fabricación aditiva.

Es por ello que a día de hoy, tras haber consolidado relaciones comerciales a nivel internacional e incorporar nuevos socios estratégicos tanto con el perfil de proveedor como distribuidor, se da el salto a la separación de la empresa en dos líneas estratégicas:

- Línea estratégica de I+D+i (MELTIO², Directed Metal SL): se actualizan productos propios antiguos (JCR y ClonInspector) y se desarrolla, en conjunción con la empresa americana Additec®, un nuevo sistema de fabricación disruptivo, novedoso y con alto potencial, que incluye un nuevo equipo de fabricación aditiva industrial de procesamiento metálico por láser y un módulo de integración (Engine), que además pueden ser acoplados a otros módulos complementarios, como un brazo robótico y sistemas CNC.
- Línea estratégica de distribución de otras marcas: SICNOVA® (Figura 1.1) continúa la actividad de ventas con la que surgió, estableciendo relaciones con

grandes marcas de producción de equipos, como la propia MELTIO®, HP®, Ultimaker®, Formlabs®, Markforged®, BCN®, Shining3D®, entre otras, así como con fabricantes y productores de materiales poliméricos reconocidos a nivel mundial, como BASF® y Kimya®, perteneciente a Armor Group®. Estas conexiones posicionan a SICNOVA® como líder a nivel nacional, en Portugal y Latinoamérica en distribución, asesoría, venta y servicio técnico sobre el sector de fabricación aditiva o impresión 3D y sus aplicaciones, siendo referente para un gran número de sectores empresariales y para particulares.



Figura 1.1. Instalaciones actuales de SICNOVA®, en Linares, Jaén³

La creación de estas dos líneas estratégicas requiere una redistribución del personal y pone de manifiesto la necesidad de reforzar el equipo de trabajo con nuevas incorporaciones que no solo se dediquen a actividades comerciales, sino que puedan proponer y coordinar desarrollos propios y externos, lo cual requiere de un perfil técnico-científico que pueda adaptar estrategias del método científico en la exploración de nuevos escenarios en el campo de la fabricación aditiva.

1.1.2 Antecedentes del grupo de investigación TEP222

El grupo de investigación TEP222⁴, Ingeniería de Materiales y Minera, perteneciente a la Universidad de Jaén, está situado en Linares y compartió espacio en el Campus Científico-Tecnológico con la empresa SICNOVA® (Figura 1.2). Bajo la dirección del Catedrático Dr. Francisco Antonio Corpas Iglesias, este grupo acumula 18 años de trayectoria investigadora con la Ciencia de Materiales como eje principal, aplicada a distintos ámbitos como el desarrollo de materiales de construcción para su aplicación

principal en carreteras, la preservación y estudio del patrimonio geológico-minero, la valorización de residuos y la formulación de nuevos métodos de fabricación sostenibles. La proyección del grupo de investigación está basada hoy en día en la sostenibilidad y en sistemas novedosos de fabricación para maximizar la eficiencia energética y, en este sentido, la fabricación aditiva ofrece una serie de ventajas cuya aplicación resulta altamente atractiva.

Numerosos alumnos han aprendido y colaborado dentro de las líneas investigativas del grupo para poder realizar sus respectivos trabajos de fin de estudios, alumnos tanto de Grado como de Máster, y a día de hoy también se han titulado como Doctor más de 15 participantes. Además, este grupo de investigación ha realizado innumerables proyectos en conjunción con empresas y ha alcanzado grandes tasas de éxito, hecho que ha podido impulsar la incorporación de sus miembros en el ámbito empresarial debido a su formación de calidad y en vertientes actuales y competentes para la industria. Por este motivo, se crean así múltiples conexiones no solo de participación en proyectos conjuntos, sino de flujo de personal que puede hacerse hueco en empresas tan variadas del sector productivo como es el caso de Libitec®⁵, Cosentino®⁶, Liderkit®⁷, Smartmaterials®⁸, y ahora en el caso de SICNOVA®. Alinear objetivos y estrechar lazos con SICNOVA® es, por tanto, un paso importante para el grupo para ampliar su oferta formativa a través del consorcio grupo-empresa y consolidar lazos con un representante más del sector productivo.



Figura 1.2. Instalaciones actuales de la Universidad de Jaén, Escuela Politécnica Superior de Linares, donde se encuentra el grupo de investigación TEP222⁹

1.1.3 Acuerdo TEP222 – SICNOVA®:

Teniendo en cuenta que SICNOVA® y el grupo TEP222 compartían instalaciones en el mismo campus de la Escuela Politécnica Superior de Linares, buscaron la manera de incorporar personal para alinear sus intereses y desarrollar actividad conjunta. La herramienta utilizada para este fin, aportada por la Universidad de Jaén, es la financiación a empresas para incorporar personal universitario para el desarrollo de la figura de Doctor Industrial (obtenida por Mención), en las que el doctorando, perteneciente a un Programa de Doctorado de la Universidad, realizará un trabajo de investigación de manera total o parcial mediante la colaboración con una empresa pública o privada. El Plan de investigación deberá abordar un proyecto de interés empresarial, pero que a la vez pueda generar conocimiento suficiente como para desembocar en una investigación innovadora.

Bajo estas premisas, los objetivos e inquietudes tanto de SICNOVA® como los del grupo TEP222 quedan alineados, consolidando una gran estrategia en la que el grupo abre una nueva Línea de investigación e incorpora a un nuevo estudiante en el tejido empresarial, mientras que en SICNOVA® se establece un nuevo perfil que cumpla con sus necesidades en investigación y desarrollo. La clave de la estrategia conjunta entre ambas entidades reside en convertir al doctorando en la figura conocida en el sector como: Ingeniero de Aplicaciones, la cual se detallará en el siguiente apartado.

1.2 Propuesta estratégica de la presente tesis doctoral

Como vía para lograr esta colaboración y consecución del título de Doctor, el Ingeniero de Aplicaciones debe aprender y poner en práctica las capacidades de examinar, analizar, evaluar y optimizar tanto el sistema de producción como las características técnicas y de funcionalidad del objeto fabricado, y debe por tanto cumplir con las siguientes actividades:

- Actualización continua de conocimientos en el sector de fabricación aditiva
- Asesorías y formaciones a nivel interno y externo
- Seguimiento de proyectos de aplicación u optimización de la tecnología con clientes de distintos sectores
- Investigación y optimización de materiales a nivel interno y estudio de aplicabilidad de los mismos a nivel industrial

Los campos de actuación del Ingeniero de Aplicaciones se pueden aplicar a los sectores de la industria donde la fabricación aditiva tiene un alto potencial, tales como la industria productiva (bienes de consumo, transporte, química, etc.), en medicina y en el sector de la educación. En ellos, el perfil de ingeniero de aplicaciones tiene la formación y capacidad para establecer un hilo conductor entre tecnología de fabricación aditiva, material y aplicabilidad que sea capaz de satisfacer una necesidad establecida por distintos agentes, como empresas, centros de investigación y sectores industriales en general. Por ello, este perfil tiene alta carga de I+D+i, enfocado principalmente a utilizarlo como herramienta de venta.

1.3 Propuesta de investigación desencadenante en la presente tesis doctoral

Siguiendo los objetivos de SICNOVA® y el grupo de investigación TEP222, se decide atribuir al doctorando para el desarrollo de su tesis doctoral uno de los proyectos emergentes surgidos para ejercer la Ingeniería de Aplicaciones. El proyecto se centra en la fabricación, investigación y aplicación de microrreactores estructurados y fabricados mediante impresión 3D como sistemas de reacción en catálisis heterogénea. Este proyecto satisface los intereses de SICNOVA® al descubrir un nuevo sector de aplicación de la fabricación aditiva, la ingeniería química. Por parte del grupo de investigación, además de esto, se respeta también el objetivo de integrar la fabricación aditiva para producir sistemas capaces de albergar reacciones químicas a pequeña escala, de forma deslocalizada y de carácter ecológico. A raíz de esto, se propuso un proyecto prometedor a medio plazo con el que indagar y profundizar sobre esta nueva aplicabilidad de la fabricación aditiva donde se había encontrado una gran sinergia. El potencial esperado de dicho proyecto era, por tanto, alto, ya que por aquel entonces se desconocía la tecnología de fabricación idónea para ello, ni optimizaciones de pieza, ni parámetros de impresión óptimos, ni pruebas reales de que pudieran funcionar. Por ello, se estudió la viabilidad del mismo y herramientas necesarias para lograr una serie de hitos temporales que serán detallados a lo largo de esta tesis doctoral.

Fruto de este trabajo se refuerza esta nueva línea de investigación por parte del grupo, y se generan, por parte de SICNOVA® y su asesoría, resultados de alto interés y replicables para la industria química. Esta iniciativa creada, pensada para que dure en el tiempo, ha derivado en la realización de TFG y TFM relacionados con la temática y de los cuales esta tesis doctoral ha sido partícipe, y, lo más importante, ha creado y

demostrado el gran potencial que tienen las empresas y las universidades para que cooperen tanto en formación, realización de trabajos de fin de grado y máster e incorporación de personal gracias al gran valor aportado para ambas entidades. Es por ello que, por todo lo expuesto, se consolida la finalización de este proyecto de tesis industrial como trabajo que ha cumplido con creces los objetivos preestablecidos.

El contexto, sinergia, potencial y desarrollo del proyecto que enmarca esta tesis doctoral será detallado en los siguientes capítulos, siguiendo una estructura de: Objetivos, Introducción, Materiales y Metodología, Resultados y Discusión y Conclusiones.

1.4 Referencias de capítulo

- 1 SICNOVA. URL: <https://SICNOVA3d.com/>
- 2 MELTIO 3D. URL: <https://meltio3d.com/>
- 3 Instalaciones de SICNOVA. URL: <https://goo.gl/maps/uVsDRfmBpx4z74t97>
- 4 UJAEN. En: Grupo TEP222. URL: <https://www.ujaen.es/investigacion-y-transferencia/grupos-de-investigacion/ingenieria-de-materiales-y-minera>
- 5 LIBITEC. URL: <https://libitec.es/>
- 6 LIDERKIT. URL: <https://www.liderkit.com/>
- 7 COSENTINO. URL: <https://www.cosentino.com/es>
- 8 SMARTMATERIALS. URL: <https://www.smartmaterials3d.com/>
- 9 Instalaciones de Grupo TEP222. URL: <https://epsl.ujaen.es/>

2. Objetivos de la tesis doctoral

ESTUDIO, EXPLORACIÓN Y VALIDACIÓN DE LA FABRICACIÓN ADITIVA EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA
OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

2.1 Objetivo general

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral Industrial recae en la creación de sinergias industria – academia en el caso particular de la empresa SICNOVA® y la Universidad de Jaén, con la fabricación aditiva como tema central en las actividades tanto a nivel empresarial como a nivel investigativo, desarrolladas en las dos entidades.

2.2 Objetivos específicos del ámbito industrial

- Fortalecer la línea de investigación y desarrollo en la empresa SICNOVA®, aplicando la Ingeniería de Aplicaciones como consecuencia de la ejecución de la presente tesis doctoral.
- Crear un lazo de cooperación directa entre la empresa SICNOVA® con la Universidad de Jaén y la Escuela Politécnica Superior de Linares.

2.3 Objetivos específicos del ámbito de investigación

- Explorar la aplicación novedosa de la fabricación aditiva en el desarrollo de sistemas estructurados con potencial aplicación en procesos catalíticos y/o de adsorción.
- Analizar casos de estudio en los que se apliquen dispositivos generados mediante fabricación aditiva en procesos catalíticos y/o de adsorción.

3. Introducción

Resumen capítulo

En este capítulo introductorio se presentará el novedoso método de producción conocido como fabricación aditiva, donde se explorará una breve historia desde sus orígenes, estado actual, distintas tecnologías de fabricación contemporáneas y aplicabilidad de las mismas. Del mismo modo, se pondrá en contexto el conocimiento sobre catálisis química, desde sus inicios hasta la actualidad, y se plasmarán los objetivos y desarrollos realizados hasta el momento.

Posterior a la contextualización, se presentará una breve revisión de los trabajos realizados que combinan la utilización de la tecnología aditiva con la rama de conocimiento de catálisis, donde se podrá denotar una gran sinergia y potencial entre ambos campos, lo cual conlleva a detallar el trabajo de investigación que formará parte de esta tesis doctoral.

3.1 Conceptos generales de la fabricación aditiva

La fabricación aditiva (*Additive Manufacturing, AM*) es un tipo de fabricación novedoso y único que permite la obtención de estructuras altamente complejas y precisas que son difíciles de realizar utilizando métodos de fabricación tradicionales como la fundición y el mecanizado¹⁰. A lo largo de esta tesis doctoral, se utilizarán los términos fabricación aditiva e impresión 3D para definir el mismo concepto de manera general, aunque es importante destacar que el segundo término es menos preciso, pero, sin duda, es el más popular.

En un proceso típico de impresión 3D, se acumulan capas de un material (polímero, metal, cerámica o composite) de forma progresiva con el fin de crear un objeto sólido y tangible (Figura 3.1). La estructura de la pieza final impresa se consigue a través de tres pasos¹¹:

- El objeto deseado se dibuja primero mediante diseño asistido por ordenador (*Computer Aid Design, CAD*)
- La estructura se convierte en un archivo de extensión .gcode mediante un programa de corte o *slicer*, destinado a crear estas capas que se depositan una sobre la otra en el equipo de fabricación.
- Se prepara la impresora utilizando este archivo .gcode y el material específico que se quiere utilizar para dar comienzo con la fabricación y obtener así la pieza final¹².

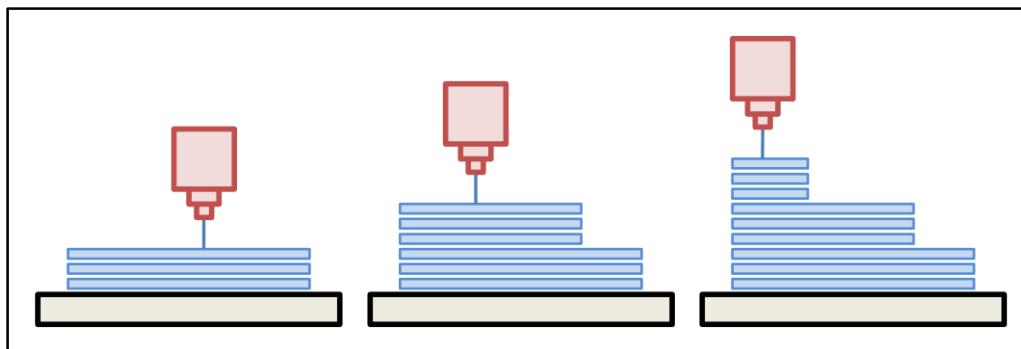


Figura 3.1. Concepto visual de fabricación aditiva

Este sistema simplificado en tres pasos permite una menor iteración del operario con el equipo, ya que no se necesita su intervención durante la producción, además del ahorro en tiempo en la preparación del mismo. Por otro lado, el hecho de fabricar un objeto capa a capa también genera una serie de ventajas en comparación con otros métodos de fabricación convencionales. Una de las más importantes es la velocidad de fabricación, ya que es posible obtener esas estructuras complejas en unas pocas horas, lo que brinda a su vez ventajas como la de verificar y validar conceptos en diseño. Otra ventaja notoria a destacar es que la impresión 3D no provoca apenas excedente de material de fabricación, ya que se construye el objeto tal y como es, capa a capa y sin restricciones geométricas, como, por ejemplo, en el sistema de producción sustractivo a través del control numérico (*Computer Numerical Control*, CNC). Por último, y no menos importante, año tras año se ha venido consolidando el desarrollo de equipos cada vez más compactos y accesibles económicamente permitiendo a esta tecnología llegar a casi cualquier usuario¹³, ofreciendo la posibilidad de fabricación personalizada tanto a nivel individual como a nivel industrial. La fabricación localizada a nivel industrial acaba reduciendo la necesidad de encargo de piezas o suministros a terceros, y, por ende, su transporte y la huella de carbono asociada¹¹, además de permitir la fabricación de productos bajo demanda¹⁴ (a pequeña y mediana escala). Además, a día de hoy, la adaptación de la tecnología ha podido incorporar materiales ampliamente utilizados en la industria, por lo que se podrían transformar en objetos funcionales conservando sus principales ventajas. Este avance ha suscitado un gran interés en diversos campos de la ciencia y la ingeniería para ampliar continuamente la variedad de materiales con los que trabajar y, por tanto, desarrollar aplicaciones personalizadas¹⁵ entre las que destacan prototipos funcionales, herramientas industriales y piezas y/o dispositivos de uso final¹¹.

Pese a las ventajas citadas hasta el momento, cabe destacar que la tecnología de la fabricación aditiva presenta algunas limitaciones. Entre ellas encontramos el carácter anisotrópico de las piezas obtenidas debido al método de fabricación por capas, quedando desfavorecida, por ejemplo, la resistencia mecánica de la pieza final en dirección perpendicular a la dirección de fabricación. Otro inconveniente es la limitación que se puede encontrar en el actual mercado de materiales, que, aunque es creciente tal y como se ha explicado, aún es insuficiente, sobre todo en materiales de carácter metálico y cerámico. Para finalizar, se debe tener en cuenta que existen también limitaciones tanto en el volumen de impresión (aunque se garantiza así un control efectivo del proceso y de la pieza final) como en volumen de producción¹³. Por

consiguiente, de momento, la fabricación aditiva no es competitiva en estos aspectos frente a la inyección de plástico o incluso el mecanizado robotizado.

A pesar de ello, las tecnologías de fabricación aditiva siguen en fase de crecimiento exponencial y, aunque no son un sustituto maduro de los métodos de fabricación convencionales, estas tecnologías van aumentando progresivamente su potencial de fabricar en masa¹⁶ e incluso facilitan la integración de dispositivos multifuncionales para cualquier aplicación a medida. Un ejemplo de esto es lo que ha logrado la empresa MELTIO®¹⁷, capaces de incorporar a sus equipos de fabricación brazos robóticos para asegurar una producción y acabado de pieza excepcional para cualquier aplicación requerida a un nivel industrial altamente demandante. Todas estas ventajas citadas permiten hoy en día analizar y tomar mejores decisiones a la hora de seleccionar un proceso de fabricación de pieza y, por tanto, ofrecer un mejor producto¹³.

3.2 Contexto histórico de la fabricación aditiva

La línea de tiempo incluida en la Figura 3.2 muestra los hitos más relevantes de la historia de la fabricación aditiva, y se diferencian dos periodos concretos. Una primera etapa de los primeros grandes desarrollos que se produjeron desde los años 80 hasta el 2010, y, posteriormente, en la década más reciente de 2010 a 2020, ya que durante estos últimos diez años se ha multiplicado el número de hitos remarcables. Además, se puede distinguir si el origen de cada tecnología se produjo en un centro de investigación o gracias a una iniciativa industrial. Este análisis permite confirmar que casi la totalidad de las técnicas nacieron en entornos de investigación.

El concepto de impresión 3D fue desarrollado por Hideo Kodama a principios de la década de 1980¹⁸. Consiguió generar un objeto completo en 3D a partir de secciones transversales en 2D, formadas sucesivamente unas sobre otras, utilizando polímeros fotopolimerizables y luz ultravioleta^{18, 19}. Más tarde, en 1984, Charles Hull patentó esta tecnología llamada estereolitografía²⁰ (*Stereolithography*, SLA), y creó lo que hoy se conoce como 3DSystems®, una de las empresas de fabricación aditiva más reconocidas a nivel mundial. Esta tecnología crece cada día debido a su gran precisión y a la posibilidad de obtener piezas impresas en 3D de hasta más de un metro de tamaño²¹ con un alto nivel de detalle, lo que ha promovido el interés tanto en la

industria como en el ámbito académico debido a la posibilidad de explorar nuevas formulaciones de materiales imprimibles.

Posteriormente, Carl Deckard y Scott Crump (1988-1989) patentaron dos nuevas tecnologías de fabricación basadas en la deposición capa a capa: el sinterizado selectivo por láser²² (*Selective Laser Sintering*, SLS) y el modelado por deposición fundida²³ (*Fused Deposition Modeling*, FDM), respectivamente. El SLS funcionaba con polvo polimérico, mientras que el FDM utilizaba filamentos de polímero. Crump creó la empresa americana Stratasys®, y desde su creación ha sido líder en el mercado de la fabricación aditiva.

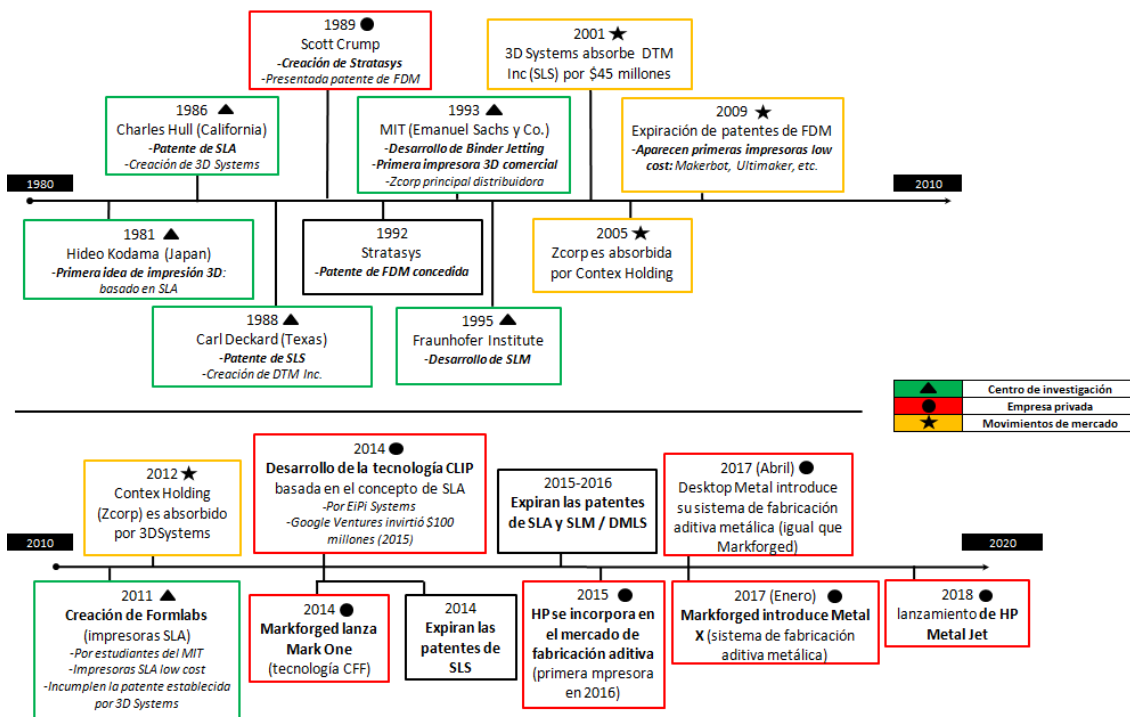


Figura 3.2. Time-Line de la fabricación aditiva

Aunque la fabricación aditiva de metales nació como concepto en 1995 bajo el nombre de Fusión Selectiva por Láser (*Selective Laser Melting*, SLM), fue en la década de 2010, con el creciente interés por dicha tecnología, cuando científicos e ingenieros trataron de incorporar nuevos materiales como metales y cerámicas que actualmente pueden ser procesados como polvos y filamento. Esto ha permitido el inicio de nuevos desarrollos en las tecnologías del metal, alcanzando el liderazgo dos empresas

(Desktop Metal® y Markforged®) que lanzaron sus prototipos de impresoras de metal en 2017.

En la actualidad, se están desarrollando métodos de fabricación aditiva industrial muy novedosos¹⁷ y las impresoras 3D de sobremesa son más asequibles que nunca y basadas distintas tecnologías²⁴, lo que confirma la omnipresencia de esta revolución. Paralelamente, los avances en materiales van de la mano de los avances en tecnología productiva, expandiendo sus límites en ámbitos de la biomedicina, construcción e ingeniería, además de conseguir una producción cada vez más rápida y más eficiente²⁵.

Es por todo esto que el concepto de fabricación aditiva pertenece actualmente al movimiento industrial Industria 4.0, el cual supone una importante transformación en cuanto a la forma de obtención de productos gracias a la digitalización de la fabricación²⁶, por lo que incita a países desarrollados a apostar por este tipo de nuevas tecnologías, motivando así a los principales sectores de la industria a cambiar sus estrategias actuales y utilizar la fabricación aditiva como complemento, o incluso como sustitución, de los métodos de fabricación tradicionales²⁷. Por ello, actualmente, los principales sectores industriales como el aeronáutico, el automovilístico, el industrial productivo de bienes de consumo, el médico, incluso el ámbito educativo^{28, 29} están interesados en estas nuevas tecnologías de producción.

3.3 Tecnologías de fabricación aditiva actuales

En la actualidad existe un amplio abanico de técnicas de fabricación aditiva (Figura 3.3) que, combinadas con la creciente disponibilidad de materiales de impresión, hace cada vez más complicado establecer una clasificación bien diferenciada por tipo y material de fabricación. A pesar de ello, a día de hoy se sigue manteniendo una clasificación general de las técnicas de impresión 3D en seis grandes grupos, que en esta tesis doctoral serán nombrados como familias o tecnologías de fabricación aditiva, y que tienen en cuenta algunos aspectos comunes que se esquematizan gráficamente y se incluyen en la Tabla 3.1. Además de la clasificación de las tecnologías y sus diferentes técnicas asociadas, se presentan algunos aspectos destacados, así como las aplicaciones más conocidas, los materiales más utilizados y cuáles son las marcas líderes en el mercado. A continuación se realiza una breve

descripción de los aspectos más relevantes de cada una de las técnicas de impresión incluidas en las diferentes familias de fabricación aditiva.

3.3.1 Tecnología de Extrusión

Las tecnologías de extrusión hacen pasar un material a través de una boquilla que se deposita sobre una base de construcción. La boquilla sigue una trayectoria predeterminada, construyendo así capa a capa.

a. *Fused Deposition Modeling (FDM, modelaje por deposición fundida)*

También conocida como FFF (*Fused Filament Fabrication*, fabricación de filamento fundido), es la técnica de impresión 3D más utilizada y la más conocida. La técnica FDM³⁰ construye piezas utilizando bobinas de material termoplástico sólido, que se presenta en forma de filamento, el cual es empujado a través de una boquilla caliente donde es fundido. La impresora mueve continuamente la boquilla (dirección XY) depositando el material fundido en lugares precisos siguiendo una trayectoria predeterminada. Cuando el material es enfriado se comienza a solidificar, pudiendo así construir la pieza capa a capa.

b. *Direct Ink writing (DIW, escritura directa de tinta)*

El DIW³¹ (también conocido como *robocasting*) es otro proceso de impresión basado en la extrusión. A diferencia del proceso FDM, durante el proceso DIW el material se extruye directamente sin fundirse ni solidificarse. El material, por tanto, debe tener una baja viscosidad para mantener su fluidez mientras se extruye por la boquilla. Sin embargo, después de la extrusión, es necesaria una alta viscosidad para que el material mantenga su forma en la base de impresión. Por lo tanto, la mayoría de los materiales utilizados para este proceso son fluidos pseudoplásticos, como lodos cerámicos, polímeros, tintas sol-gel y biomateriales.

El proceso DIW tiene las ventajas de ser fácil de operar, tener un precio relativamente razonable y poder utilizar una amplia gama de materiales. La desventaja del DIW es que normalmente se utiliza un disolvente en la tinta de impresión, por lo que suelen ser necesarios pasos adicionales de postratamiento como el secado y la sinterización.

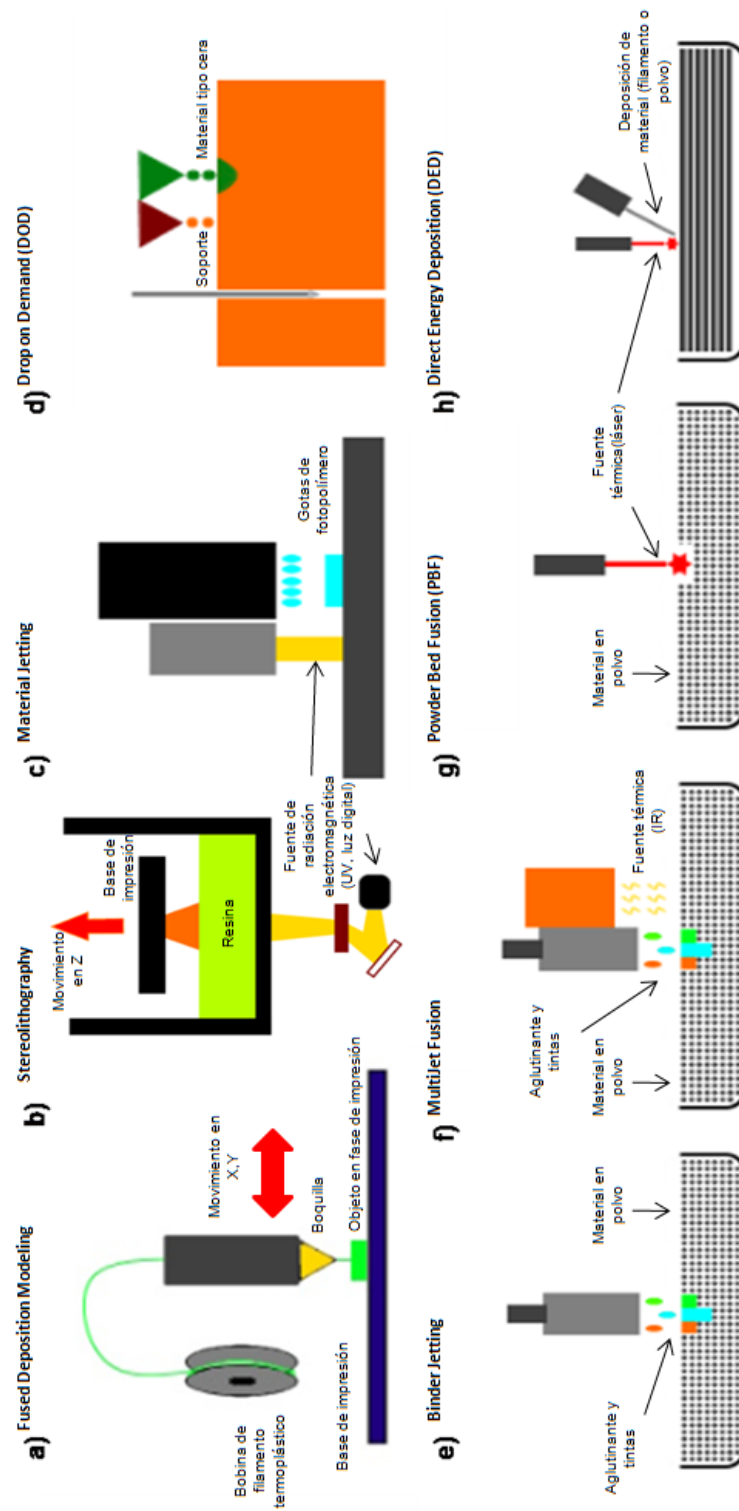


Figura 3.3 Esquema gráfico de las distintas técnicas de fabricación aditiva

La extrusión de material es una forma rápida y rentable de producir prototipos de plástico. Los sistemas industriales de FDM también pueden producir prototipos funcionales y herramientas productivas a partir de materiales de ingeniería, pero esta tecnología tiene algunas limitaciones de precisión dimensional y es muy anisotrópica.

3.3.2 Tecnología de Fotopolimerización

La fotopolimerización se produce cuando un polímero termoestable (resina) se expone a la luz de una longitud de onda específica (normalmente ultravioleta, UV) y sufre una reacción química para convertirse en un sólido.

a. *Stereolithography (SLA, estereolitografía)*

En la estereolitografía¹⁰, la plataforma de construcción se sumerge en un baño donde se encuentra la resina termoestable que recibe los haces de un láser ultravioleta cuya fuente de emisión se encuentra en el interior de la máquina, el cual mapea un área transversal (capa) correspondiente a un diseño a través del fondo del tanque solidificando el material. Una vez que la capa ha sido mapeada y solidificada por el láser, la plataforma se levanta y deja fluir una nueva capa de resina por debajo de la pieza. Este proceso se repite capa por capa para producir una pieza sólida. A continuación, las piezas se suelen lavar con alcohol isopropílico (IPA) y se curan posteriormente con una fuente de luz UV para mejorar sus propiedades mecánicas y resistencia térmica debido al entrecruzamiento extra de sus cadenas poliméricas al recibir esta radiación.

b. *Direct Light Processing (DLP, procesamiento de luz directa)*

El DLP³⁰ sigue un método casi idéntico de producción de piezas en comparación con el SLA. La principal diferencia es que el DLP se emplea una pantalla de proyección de luz digital para proyectar una sola imagen de cada capa simultáneamente, lo que permite que el DLP logre tiempos de impresión más rápidos en comparación con el SLA.

c. *Continuous Direct Light Processing (CDLP, procesamiento continuo de luz directa)*³²

El Procesamiento Continuo de Luz Directa (CDLP) (también conocido como Producción de Interfaz Líquida Continua o CLIP), produce piezas exactamente de la misma manera que el DLP. Sin embargo, se basa en el movimiento continuo de la placa de construcción en la dirección Z (eje vertical). Esto permite tiempos de construcción más rápidos, ya que la impresora promueve pausas para separar la pieza de la placa de construcción después de producir cada capa, como ocurre con SLA y DLP.

Los procesos de polimerización de resinas son excelentes para producir piezas con detalles finos y con un acabado superficial suave. Esto los hace ideales para la joyería, el moldeo por inyección de baja tirada y aplicaciones en el sector dental y médico¹⁵. Sin embargo, la principal limitación encontrada es la fragilidad de las piezas producidas. En la siguiente figura (Figura 3.4), se podrán apreciar visualmente piezas fabricadas en estas tecnologías citadas hasta ahora.



*Figura 3.4. Diferencias de acabado según tecnología de fabricación aditiva utilizada. FDM (esquina superior derecha) y SLA (esquinas inferiores)*³³. *El FDM deja un entramado de líneas que es inapreciable para las tecnologías de resina polimérica*

3.3.3 Material Jetting (Deposición de material por goteo)

El Material Jetting se compara a menudo con el proceso de inyección de tinta 2D. Los fotopolímeros, los metales o la cera que se curan o endurecen cuando se exponen a luz ultravioleta o a temperaturas elevadas pueden utilizarse para la construcción de piezas mediante esta tecnología. Además, la naturaleza del proceso de inyección permite la impresión multimaterial, siendo esta capacidad utilizada a menudo para imprimir soportes solubles durante la fase de construcción.

a. *Material Jetting*³⁰⁻³⁴

La técnica Material Jetting dispensa un fotopolímero desde cientos de boquillas diminutas situadas dentro de un cabezal de impresión para construir una pieza capa por capa. Esto permite que las operaciones de inyección de material depositen el material de construcción de forma rápida y lineal en comparación con otras tecnologías de deposición puntual que siguen una trayectoria para completar el área transversal de una capa. A medida que las gotas se depositan en la plataforma de construcción, se curan y solidifican mediante luz UV. Los procesos de inyección de material requieren de soporte, que a menudo se imprime simultáneamente durante la construcción con un material soluble que se retira fácilmente durante la etapa de postproceso.

b. *Nanoparticle Jetting (NPJ, Jetting de nanopartículas)*³⁰⁻³⁴

El jetting de nanopartículas utiliza un líquido, que contiene nanopartículas metálicas o nanopartículas de soporte, cargado en la impresora como un cartucho y rociado en la bandeja de construcción en forma de gotas que van formando capas. Las altas temperaturas en el interior de la envoltura de construcción hacen que el líquido se evapore, dejando tras de sí las piezas con carácter metálico.

c. *Drop on Demand (DOD, goteo “a demanda”)*¹¹

Las impresoras de tecnología DOD tienen dos cabezales de impresión: uno para depositar los materiales de construcción (normalmente un líquido similar a la cera) y otro para el material de soporte soluble. Al igual que las técnicas tradicionales de fabricación aditiva, las impresoras DOD siguen una trayectoria predeterminada y

depositan el material de forma puntual para construir el área de la sección transversal de un componente. Estas máquinas también emplean un dispositivo cortante que roza el área de construcción después de cada capa para garantizar una superficie perfectamente plana antes de imprimir la siguiente. La tecnología DOD se utiliza normalmente para producir patrones "similares a la cera" para aplicaciones de fundición a la cera perdida y fabricación de moldes.

La tecnología de Material Jetting es ideal para prototipos realistas debido a que produce excelentes detalles, un alto grado de precisión y un acabado de superficie suave, además de permitir al diseñador imprimir en varios colores y materiales en una sola impresión. Los principales inconvenientes de las tecnologías de inyección de material son su elevado coste y las frágiles propiedades mecánicas de los fotopolímeros activados por UV.

3.3.4 Binder Jetting (Aplicación de aglutinante)

La inyección de aglutinante sobre un lecho de polvo tiene como fin adherirlo entre sí para construir una capa de la pieza final. Estas capas se unen entre sí para formar el sólido completo.

a. *Binder Jetting*¹⁰

Los materiales en polvo son de base cerámica (por ejemplo, vidrio o yeso) o metálica (por ejemplo, acero inoxidable). El cabezal de impresión se mueve sobre la plataforma de construcción depositando gotas de aglutinante, imprimiendo cada capa de forma similar a como las impresoras 2D imprimen la tinta sobre el papel. Cuando se completa una capa, el lecho de polvo se desplaza hacia abajo y se extiende una nueva capa de polvo sobre el área de construcción. Después de la impresión, las piezas requieren de un postproceso adicional antes de que estén listas para su uso. A menudo se añade un agente infiltrante para mejorar las propiedades mecánicas de las piezas. Este infiltrante suele ser un adhesivo de cianoacrilato, en el caso de la cerámica, o de bronce, en el caso de los metales.

El *Binder Jetting* a base de cerámica es ideal para aplicaciones que requieran estética y validación de forma, como modelos arquitectónicos, embalajes, verificación ergonómica, moldes para fundición en arena, etc. Sin embargo, no es adecuado para

prototipos funcionales, ya que las piezas son muy frágiles. Las piezas metálicas obtenidas por *Binder Jetting* pueden utilizarse como componentes funcionales y son más rentables económicamente que las piezas metálicas de SLM o DMLS (se detallarán a continuación), pero tienen peores propiedades mecánicas.

3.3.5 Powder Bed Fusion (PBF, Fusión de Capas de Polvo)

Las tecnologías de fabricación aditiva basadas en PBF producen una pieza sólida utilizando una fuente térmica que induce la fusión (sinterización o fusión) entre las partículas de un polvo de plástico o metal capa por capa. Las principales variaciones en las tecnologías PBF provienen de las diferentes fuentes de energía, por ejemplo, láseres o haces de electrones, y de los polvos utilizados en el proceso, como plásticos o metales.

a. *Selective Laser Sintering (SLS, Sinterización Selectiva por Láser)*³⁰⁻³⁴

La SLS produce piezas sólidas de plástico utilizando un láser a través de finas capas de material en polvo, capa a capa. El proceso comienza extendiendo una capa inicial de polvo sobre la plataforma de construcción. La sección transversal de la pieza es escaneada y sinterizada por el láser, solidificándola. A continuación, la plataforma de construcción desciende una capa de espesor y se aplica una nueva capa de polvo encima. El resultado de este proceso es un componente completamente envuelto en polvo no sinterizado. La pieza se extrae del polvo, se limpia y queda lista para su uso o para su posterior procesamiento.

b. *Selective Laser Melting y Direct Metal Laser Sintering (SLM, DMLS)*³⁰⁻³⁴

Ambas técnicas citadas producen piezas mediante un método similar al SLS. La principal diferencia es que el SLM y el DMLS se utilizan en la producción de piezas metálicas. El SLM consigue una fusión completa del polvo, mientras que el DMLS calienta el polvo hasta temperaturas cercanas a la fusión hasta que se fusionan químicamente, utilizando así menos energía. El DMLS sólo funciona con aleaciones (aleaciones de níquel, Ti_6Al_4V , etc.), mientras que el SLM puede utilizarse con metales de un solo componente, como el aluminio. A diferencia del SLS, el SLM y el DMLS requieren estructuras de soporte para compensar las altas tensiones residuales

generadas durante el proceso de construcción. Esto ayuda a limitar la probabilidad de deformación.

c. *Electron Beam Melting (EBM, fusión por haz de electrones)*³⁰⁻³⁴

La técnica EBM utiliza un haz de alta energía en lugar de un láser para inducir la fusión entre las partículas de un polvo metálico. Un haz de electrones enfocado recorre una fina capa de polvo provocando la fusión y solidificación localizada en un área transversal específica. Los sistemas de haz de electrones producen menos tensiones residuales en las piezas, lo que se traduce en una menor distorsión y una menor necesidad de anclajes y estructuras de soporte. Además, la EBM utiliza menos energía y puede producir capas a un ritmo más rápido que la SLM y el DMLS, pero las propiedades finales, el tamaño de las partículas de polvo, el grosor de las capas y el acabado superficial suelen ser de menor calidad. La EBM también requiere que las piezas se produzcan en vacío y el proceso sólo puede utilizarse con materiales conductores.

d. *Multi Jet Fusion (MJF, Fusión Multibocanilla)*³⁰

Esta tecnología es esencialmente una combinación de las tecnologías SLS y Material Jetting. Un carro con bocanillas que albergan tintes (similares a las bocanillas utilizadas en las impresoras 2D de sobremesa) pasa por la zona de impresión, depositando un agente de fusión sobre una fina capa de polvo de plástico. Al mismo tiempo, se imprime un agente de detallado que inhibe la sinterización a partir del borde de la pieza. A continuación, una fuente de energía infrarroja de alta potencia pasa por el lecho de impresión y sinteriza las zonas en las que se dispensó el agente de fusión, dejando el resto del polvo intacto. El proceso se repite hasta que todas las piezas están completas. La empresa HP, conocida por sus impresoras 2D, es la desarrolladora de esta tecnología 3D.

Las tecnologías PBF basadas en polímeros ofrecen una gran libertad de diseño, ya que no es necesario soporte en algunas de ellas, lo que permite la fabricación de formas complejas. Tanto las piezas de PBF de metal como las de plástico suelen tener una resistencia y rigidez muy elevada y unas propiedades mecánicas comparables o, a veces, incluso mejores que las del material a granel. Existe una amplia gama de métodos de postprocesamiento, lo que significa que las piezas de PBF pueden tener

un acabado muy suave y, por esta razón, se utilizan a menudo para fabricar productos finales. Las limitaciones del PBF suelen girar en torno a la rugosidad de la superficie y la porosidad interna de las piezas tal y como se imprimen, su contracción o distorsión durante el procesamiento y los retos asociados a la manipulación y eliminación del polvo. En la siguiente figura (Figura 3.5) se detallará el equipo y acabado de las piezas de las técnicas basadas en polvo.



Figura 3.5. Arriba: a) Equipo de tecnología MJF, de marca HP, perteneciente a SICNOVA®²⁴
Abajo: Piezas impresas en tecnologías de fabricación aditiva basadas en polvo³⁵. Pieza
impresa en MJF (b) y SLS (c)

3.3.6 Direct Energy Deposition (DED, Deposición Directa de Energía)

La siguiente familia¹⁰ engloba técnicas destinadas a crear piezas mediante la fusión de material en polvo a medida que se deposita. Se utiliza principalmente con polvos metálicos o filamento y suele denominarse deposición metálica.

a. *Laser Metal Deposition*¹⁷ (LMD, “Deposición de metal fundido por láser”)

Este proceso actúa fundiendo mediante láseres el material metálico que se va depositando simultáneamente, tanto en formato de polvo como de filamento. Es capaz

de combinar diferentes materiales, siendo el proceso de intercambio de material automático, rápido y limpio.

b. Laser Engineered Net Shape (LENS, “Red construida por láser”)

El método LENS³⁰ utiliza un cabezal de deposición, que consiste en un cabezal láser, boquillas dispensadoras de polvo y tubos de gas inerte, para fundir el polvo a medida que es expulsado para construir una pieza sólida capa a capa. El láser crea una zona de fusión en la zona de construcción y el polvo se pulveriza en esta sección, donde se funde y luego se solidifica. El sustrato suele ser una placa metálica plana o una pieza existente a la que se le añade material (por ejemplo, para su reparación).

c. Electron Beam Additive Manufacturing (EBAM, fabricación aditiva por haz de electrones)¹⁰

La EBAM se utiliza para crear piezas metálicas utilizando polvo o alambre de metal, soldadas mediante un haz de electrones como fuente de calor. Los haces de electrones, que producen piezas de forma similar a los LENS, son más eficientes que los láseres y operan bajo vacío.

Las tecnologías DED se utilizan exclusivamente en la fabricación aditiva de metales. La naturaleza del proceso hace que sean ideales para reparar o añadir material a componentes existentes, como los álabes de las turbinas. La dependencia de estructuras de soporte densas hace que la DED no sea ideal para producir piezas desde cero. En la Figura 3.6 se mostrarán gráficamente piezas metálicas construidas mediante esta metodología.

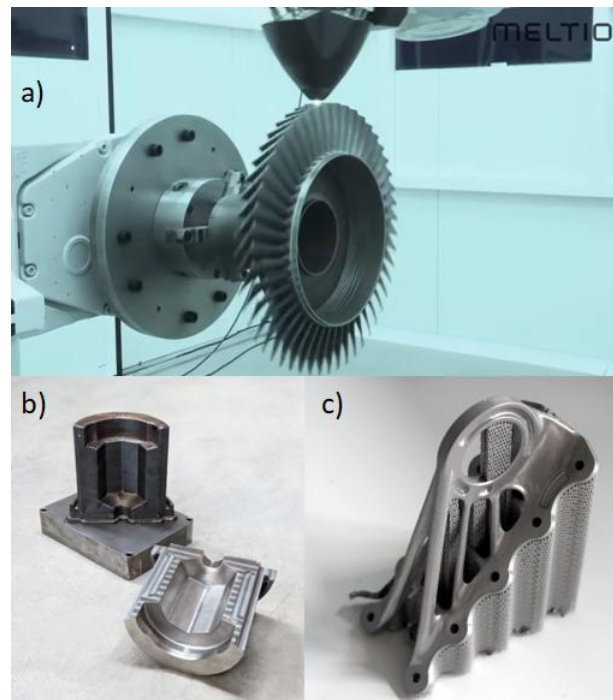


Figura 3.6. Arriba: a) Integración robótica Meltio Engine para fabricación aditiva de piezas metálicas³⁶. Abajo: b)³⁷ c)³⁸ Piezas metálicas obtenidas por fabricación aditiva de metal

ESTUDIO, EXPLORACIÓN Y VALIDACIÓN DE LA FABRICACIÓN ADITIVA EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA
INTRODUCCIÓN

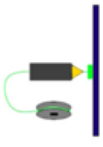


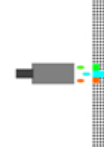
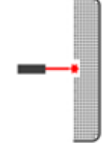
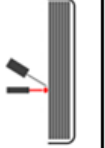
Familia	Figura esquemática	Resumen	Aplicaciones	Materiales comunes	Principales marcas
Extrusión		-Asequible -Fácil de usar -Prototipado rápido -Diferentes tipos de materiales	-Desarrollo de producto -Plantillas y herramientas -Pieza final -Biomateriales	-PLA -ABS -TPU -Polímeros reforzados con fibra de carbono -Geles	-Stratasys -Ultimaker -Markforged -MELTIO -Makerbot -BCN
Estereolitografía		-Alto grado de detalle -Piezas pequeñas -Superficie suave -Variedad de propiedades -Rápida fabricación	-Desarrollo de producto -Sector dental -Sector joyería -Piezas funcionales	-Resinas acrílicas con diferentes propiedades	-FormLabs -3D Systems -Carbon3D
Material Jetting		-Impresión Multi-Material -Prototipado realista -Múltiples colores	-Desarrollo de producto -Prototipado	-Polímeros -Acero inoxidable -Cerámicas -Ceras	-3D Systems -Stratasys -Solidescape -XJet
Binder Jetting		-Materiales cerámicos -Materiales metálicos -Prototipado -Moldes	-Desarrollo de producto -Prototipado -Verificación de diseño -Moldes	-Silice -PMMA -Acero inoxidable	-3D Systems -ExOne
Powder Bed Fusion		-Alta resistencia mecánica -Piezas poliméricas y metálicas -Capacidad de producir pieza final	-Producto final -Fabricaciones de tirada corta	-Acero inoxidable -Ti -Aleaciones de Ni -PA	-HP -EOS -Stratasys -3D Systems
Direct Energy Deposition		-Fabricación de piezas metálicas -Componentes de reparación	-Pieza final -Reparación de piezas existentes	-Acero inoxidable -Ti -Aleaciones de Ni -Cu	-MELTIO -Optomec

Tabla 3.1. Esquema general tipos de fabricación aditiva, highlights, aplicación, materiales comunes y principales marcas

3.4 Catálisis química: definición, estado actual y perspectivas de futuro

La destacada evolución de la industria química durante el siglo XX fue propiciada por una serie de relevantes acontecimientos geopolíticos y globales combinados con las décadas más prolíficas en cuanto a avances tecnológicos de la historia del hombre. Y es la catálisis dentro de esta industria química, un pilar fundamental del rápido crecimiento del sector energético, de los combustibles, farmacéutico, de los polímeros y otros más a gran escala. Se conoce que hoy en día entre un 15 y un 20% de todas las actividades económicas a nivel industrial dependen de la industria química³⁹, y alrededor del 90% de todos los productos que esta produce requiere de, al menos, un proceso catalítico⁴⁰, siendo esta actividad capaz de generar más de 900 billones de dólares en productos a nivel mundial⁴¹.

Pero, ¿a qué hace referencia el término catálisis? Catálisis es un término referido, según la RAE, al incremento de la velocidad de una reacción en presencia de una sustancia que actúa como catalizador⁴². A nivel general, en una reacción tipo, la mezcla de dos reactivos A y B da como producto P. El uso del catalizador propicia la formación de producto de esa reacción disminuyendo la energía necesaria para que se forme, promoviendo estados de transición de menor energía, y por tanto disminuyendo la barrera cinética, tal y como se muestra en la Figura 3.7.

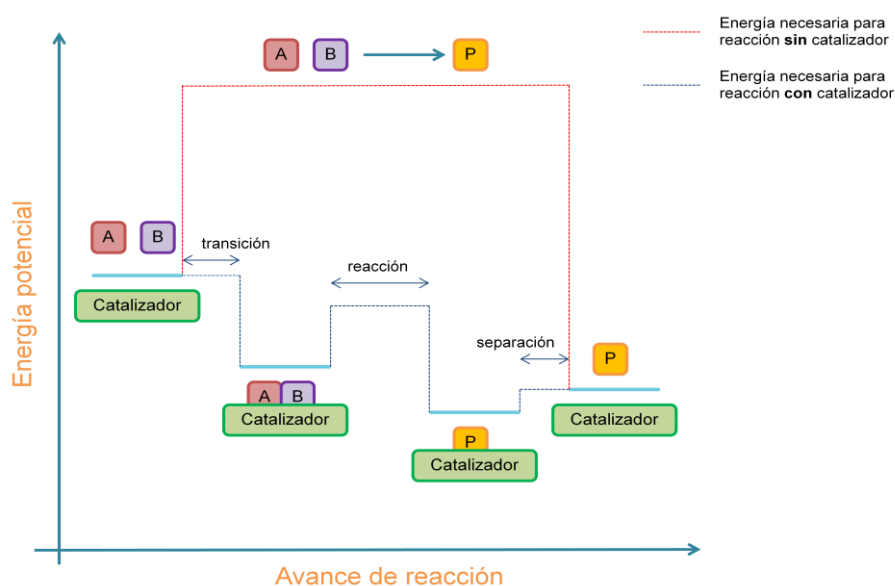


Figura 3.7. Diagrama de energía potencial de una reacción en presencia de un catalizador.
Inspirado en imagen de referencia⁴³.

En una reacción multiproducto se puede incluso aumentar la selectividad hacia alguno de ellos en comparación con las condiciones normales de reacción, gracias a la acción de un catalizador. Es importante recalcar que el catalizador no reacciona con el producto, (aunque hay excepciones, como por ejemplo en la hidrólisis de los ésteres en medio básico, donde el catalizador es un reactivo y por tanto se va consumiendo⁴⁴), ya que provoca el aumento de velocidad de reacción de forma bidireccional⁴⁵.

El desarrollo del conocimiento sobre catálisis comenzó con un enfoque puramente empírico, pero la comprensión real de los principios de los procesos catalíticos no comenzó hasta mediados del siglo XX. Esto fue gracias, entre otras cosas, al descubrimiento de técnicas de caracterización con las que estudiar los fenómenos en la superficie de los materiales, como la espectroscopia de infrarrojos o la espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) que, de hecho, motivaron el campo de estudio de la ciencia de las superficies. En la actualidad, el desfase entre los resultados empíricos y su comprensión desde el punto de vista teórico sigue siendo importante, como afirmaron Chorkendorff y Niemantsverdriet (véase la Figura 3.8)⁴⁶.

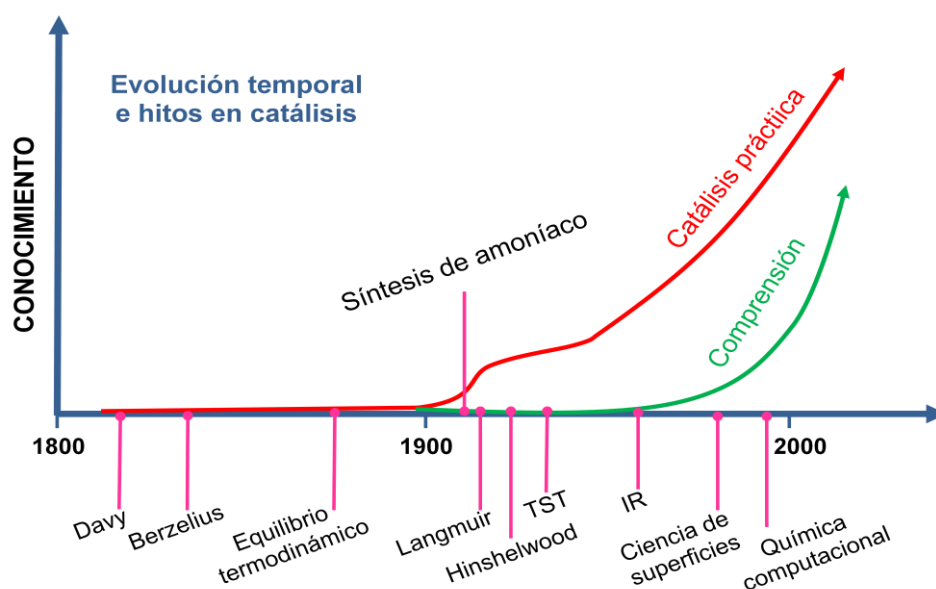


Figura 3.8. Evolución temporal e hitos conseguidos en catálisis⁴⁶

A pesar de ello, actualmente se conoce que las reacciones químicas susceptibles de ser catalizadas generalmente se dan en fase líquida o fase gaseosa, y el catalizador puede estar en la misma fase de los actores de la reacción, o no. En el caso en que el catalizador, reactivos y productos de un proceso estén en la misma fase, se considera

un proceso homogéneo o catálisis homogénea, mientras que cuando el catalizador se presenta en una fase distinta a la de productos y reactivos, se considera un proceso heterogéneo o catálisis heterogénea.

Un ejemplo de catálisis homogénea sería la producción de ácido acético a partir de la carbonilación del metanol⁴⁷. El ácido acético es un producto interesante en la industria química, ya que actúa como medio para la producción de compuestos químicos y monómeros, puede actuar como disolvente y también puede ser utilizado en el ámbito médico y alimentario⁴⁸.

En el caso de catálisis heterogénea, un claro ejemplo a nivel industrial es la preparación del polietileno de alta densidad (HDPE), utilizado ampliamente en envases, el cual se obtiene a partir de la reacción de polimerización Ziegler-Natta, donde un catalizador de Ti-Al en fase sólida entra en contacto con gas etileno (C_2H_4)⁴⁹.

Si bien existen otros tipos de actividad catalítica como la que se da a nivel biológico (conocida como enzimática), las que provocaron la revolución industrial fueron las aplicadas a la obtención de productos, tanto homogéneas como heterogéneas. En el presente, una de las metas a nivel global en el ámbito de la industria química es la potenciación y uso de fuentes de energía y combustibles renovables para así encontrar alternativas viables y rentables al petróleo. No sólo se busca minimizar el uso del petróleo porque se trata de un recurso finito, sino también porque su uso como principal fuente de energía tiene un efecto considerablemente negativo sobre el medio ambiente. En consecuencia, se ha definido como una prioridad para los próximos años reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y así comenzar a frenar los efectos del cambio climático^{50,51}. El problema de las fuentes de energía alternativas es que su eficiencia es todavía baja comparada con la de las fuentes tradicionales, lo que afecta a su rentabilidad y, por tanto, frena su incorporación al mercado. Otro de los principales retos de la industria actual, por tanto, es conseguir procesos de alta eficiencia energética, minimizando la demanda de combustible (independientemente de su origen) y reduciendo las pérdidas por disipación, es decir, promoviendo procesos adiabáticos en los que se maximice la reutilización de la energía. El concepto de reutilización de la energía está en consonancia con una de las estrategias que se han propuesto hoy en día para adaptar la industria a un escenario menos contaminante. Se trata de transformar el modelo productivo lineal en uno circular que maximice la eficiencia con la que se utilizan todos los recursos, no sólo la energía, sino

también los propios residuos, reduciendo así la generación de los mismos. En esta estrategia, conocida como Economía Circular, se potencia enormemente el reciclaje de las materias primas para reducir la explotación de los recursos. Dumesic J., referente profesional en el campo de la ingeniería química^{52,53} afirma: “*la catálisis es de vital importancia para la economía mundial, permitiendo convertir materiales base en productos químicos y combustibles de alto valor de una manera económica, eficiente y medioambientalmente benigna*”⁵⁴. En su caso, aplicaba el concepto de economía circular mediante la valorización de residuos, utilizando biomasa como fuente de combustible.

3.5 Aplicabilidad de la fabricación aditiva en catálisis química

La eficiencia energética de un proceso catalítico está directamente relacionada con las propiedades del catalizador y de la eficacia del contacto entre este y los reactivos. Esto es un tema sensible en catálisis heterogénea porque la coexistencia de fases en estados distintos limita el transporte de materia y energía, de ahí que la superficie activa del catalizador juegue un rol importante.

En un catalizador en polvo con tamaños de partícula a nivel micrométrico se puede alcanzar un área expuesta importante favoreciendo la exposición de la fase activa. Sin embargo, es preferible que el polvo esté soportado en una estructura sólida⁵⁵ (aunque en ocasiones, el sistema estructural puede llegar a constituirse con el propio catalizador) que permita la fácil extracción del catalizador una vez acabe la reacción, garantizando la mínima inversión de recursos en esta etapa de separación. No obstante, la estructuración del catalizador supone una nueva reducción de su exposición superficial que puede limitar el contacto con los reactivos.

Para garantizar un óptimo contacto y una mejor relación superficie / volumen, se plantean estrategias como que la estructura de este soporte presente canales estrechos para forzar al gas o al líquido reactivo a pasar por las paredes del mismo, el cual estará impregnado con este polvo milimétrico en disolución. Con este concepto en mente, surgen los dispositivos comúnmente conocidos como catalizadores estructurados, que no son más que la combinación del compuesto activo depositado en la superficie de una geometría específica, y es el claro ejemplo utilizado en motores de combustión desde 1975, donde los productos gaseosos de combustión se convierten en una mezcla en la que se intenta minimizar su toxicidad⁵⁶ (Figura 3.9).

Cuando los canales se encuentran a nivel milimétrico, este tipo de estructurados se conocen también como reactores de microcanales, microrreactores o monolitos.

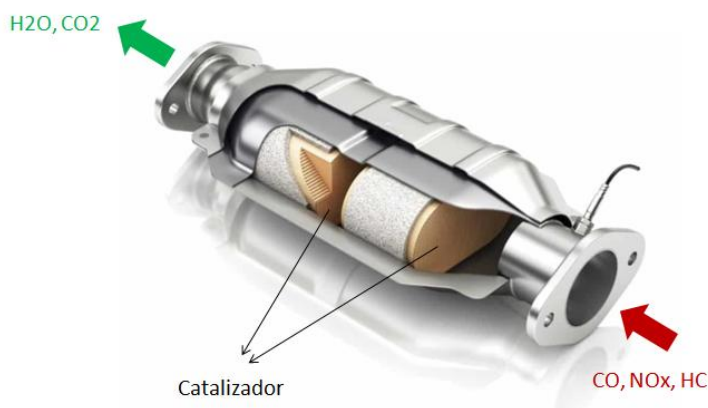


Figura 3.9. Esquema de un convertidor catalítico de un motor de combustión⁵⁷.

Los reactores de microcanales pueden generarse tanto a escala de laboratorio^{58,59} como a escala industrial⁶⁰, tal y como se ha visto en el caso del sector automovilístico. Pero, cuanto más pequeño sea el lugar donde se produce el proceso, mayor será el control que se pueda hacer sobre su eficiencia y esto no tendría por qué suponer una reducción del volumen de producto generado⁶¹, ya que los reactores de microcanales consiguen mejorar prestaciones catalíticas y aumentar la eficiencia energética en el proceso de reacción. Esto es debido a que las fuerzas de capilaridad y viscosidad dominan por encima de las fuerzas de inercia y gravitacionales, dando lugar a la formación de flujos estructurados según la geometría del canal. El control de estos flujos de carácter estructurado aporta una serie de significantes ventajas como ^{62, 63, 64}.

- Menor pérdida de masa y calor durante el proceso
- Mejor control de temperatura a través del dispositivo
- Menor número de caminos de difusión para moléculas e iones
- Mejora en la seguridad debido a la miniaturización del proceso
- Transferencia de calor y masa mucho más efectiva
- Control del tiempo de residencia y, por tanto, mayor control en selectividad

Esta serie de beneficios pueden englobarse dentro del término “intensificación de procesos”. De modo complementario, la naturaleza modular de los sistemas estructurados está basada en la réplica de unidades que simplifican de forma considerable el escalado del proceso y favorece el acoplamiento de los

microrreactores a sistemas de producción deslocalizados. Esto último es crucial para adoptar este tipo de estrategias catalíticas en escenarios poco convencionales donde aún no existe la infraestructura requerida⁶⁵. Por este motivo, a lo largo de las últimas décadas se han desarrollado distintos tipos de microrreactores estructurados, conocidos como la “primera generación” (ver Figura 3.10).

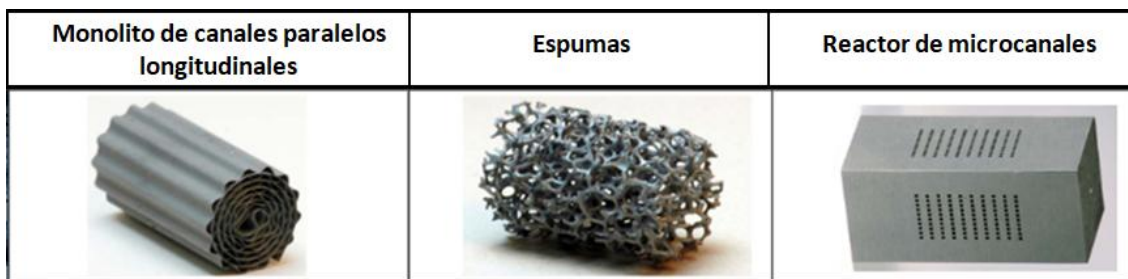
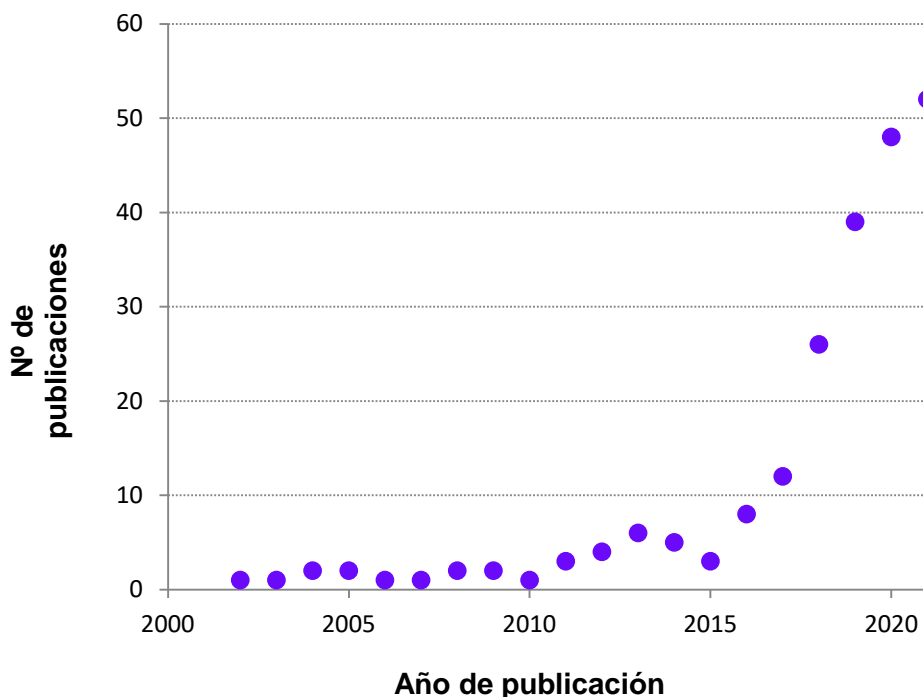


Figura 3.10. Distintos tipos de microrreactores de primera generación⁶⁶

El primer caso situado a la izquierda de la figura se construye a través de una lámina corrugada, la cual es doblada sobre sí misma. Esto genera una serie de canales longitudinales que provocan un flujo laminar y evitan un descenso de presión (pressure drop en inglés) en el sistema, favoreciendo así el contacto fluido – catalizador de forma continuada incrementando por tanto la eficiencia de reacción. El caso central son espumas, formadas por gas a presión sobre metal fundido, el cual posee previamente un agente espumante. Esta geometría aleatoria propicia un flujo turbulento y una transferencia radial mejorada de masa y temperatura debido a un óptimo contacto fluido – catalizador generado por un tiempo de exposición más prolongado, lo que conlleva a mejores rendimientos de reacción, pero por contrapartida se generan diferencias de presión a lo largo del dispositivo por este mismo motivo y por la irregularidad de los poros, siendo un sistema difícil de controlar por su aleatoriedad. Los reactores de microcanales se hacen a través de soldadura de placas metálicas sobre los que se han realizado surcos. Este tipo de reactores favorece una presión sostenida, un óptimo contacto reactivo-catalizador ya que, aunque el flujo sea laminar, al ser la escala micrométrica, se va a forzar el contacto entre ambos y de modo complementario se consigue un excelente control de temperatura⁶⁶. Hasta el momento se ha desarrollado lo que se conoce como la primera generación de microrreactores, y existen casos exitosos a escala de laboratorio de desarrollo y aplicación de prototipos para procesos como el reformado de metanol⁶⁷, la síntesis de Fischer-Tropsch^{68, 69} y la oxidación CO en presencia de H₂ (CO-PROX)⁷⁰⁻⁷⁵. También hay empresas como Velocys, IMM, Karlsruhe FZK, Heatric, Corning, Degussa/Evonik, Alfa Laval, Chart, y

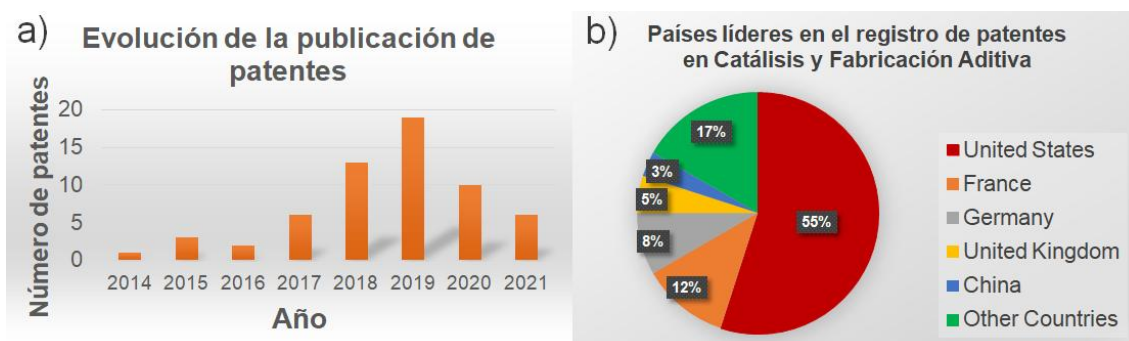
Compact GTL, que han consolidado aplicaciones exitosas con sistemas microestructurados para reacciones multifásicas. Paralelamente, se continúa con el avance para estrechar la brecha de acuerdo a la meta establecida de reducción del cambio climático, persiguiendo producir reactores microestructurados capaces de utilizar combustibles renovables y productos de valor añadido mediante procesos sostenibles con la máxima productividad, gracias a una mínima inversión energética y económica y una mínima huella de CO₂.

Pese al éxito de la primera generación de microrreactores, se han identificado márgenes de mejora considerables en cuanto a la flexibilidad y versatilidad de los diseños que, de lograrse, potenciarían los beneficios de dichos dispositivos, tales como la seguridad, el rendimiento y la eficiencia de reacción⁷⁶. A esta desventaja se le suma el elevado coste de fabricación y el margen de mejora creciente en cuanto a volumen de catalizador utilizado por unidad de volumen estructural⁶¹. El escenario de una nueva revolución industrial (Industria 4.0) que estamos viviendo en la actualidad seguramente contribuirá de forma significativa a solventar esta necesidad, ya que se espera que dicha revolución cambie los paradigmas dentro de muchos de los sectores productivos tradicionales. Además, la esencia de esta revolución, que es la inteligencia artificial, favorece la retroalimentación entre la práctica y la teoría⁷⁷. A día de hoy la incorporación de herramientas de simulación de reacción, como la Dinámica Fluídica Computacional o en inglés Computational Fluid Dynamics, CFD, y la incorporación de nuevos sistemas de fabricación como es la fabricación aditiva, abre un abanico de posibilidad de estudios sistemáticos en diseño y producción, dando lugar así a un campo de investigación bastante amplio y prometedor en el diseño de nuevos microrreactores. Este campo de investigación tan novedoso lleva pocos años de exploración, y tiene como fin el de poder alcanzar la máxima eficiencia y versatilidad en cuanto a sistemas estructurados realizados mediante fabricación aditiva, y es que, dada la libertad que esta aporta en cuanto a diseño, iteración y disponibilidad de materiales de estudio, surge una sinergia excepcional con este campo de la ingeniería química. Tanto es así que a partir del año 2014 el número de publicaciones sobre este tema crece exponencialmente hasta día de hoy, tal y como se aprecia en la Gráfica 3.1 Artículos publicados en los últimos 7 años relacionando palabras clave: “3D printing + catalysis”. Base de datos: Scopus. Modificado de review con referencia 78.



Gráfica 3.1 Artículos publicados en los últimos 7 años relacionando palabras clave: “3D printing + catalysis”. Base de datos: Scopus. Modificado de review con referencia 78.

Tal y como se puede apreciar, existe un crecimiento notable que se ve ligeramente suavizado debido al periodo de pandemia. En este año 2022 hasta la fecha, hay ya más de 40 artículos publicados, símbolo de que en este año se podría superar en número las publicaciones de años anteriores. Cabe destacar que no solo se produce un aumento en el número de artículos, sino también en el número de patentes registradas dentro de este nuevo campo, siendo el momento álgido entre 2018 y 2020 (ver Gráfica 3.2).



Gráfica 3.2. a) Patentes registradas en los últimos años relacionando catálisis y fabricación aditiva. b) Principales países relacionados con estas patentes

Este aumento de actividad en la aplicación de la fabricación aditiva en catálisis fue detectada y analizada en la fase de exploración inicial de esta temática y motivó la realización de una revisión profunda que se presenta como uno de los productos más importantes de esta tesis, dado que no existe, de momento, un análisis tan exhaustivo que combine información sobre artículos científicos y patentes⁷⁸.

Entre estas publicaciones revisadas se han encontrado también otras revisiones muy completas⁷⁹⁻⁸² que han servido de inspiración a muchos investigadores, ya que dan un punto de vista detallado de una serie de prometedoras aplicaciones en sistemas catalíticos impresos. Destacando algunos conceptos e ideas extraídos, el vínculo entre la catálisis y fabricación aditiva para generar intensificación de procesos catalíticos es detallado por Parra-Cabrera et al.⁸² en su exhaustiva revisión sobre las tecnologías de impresión 3D aplicadas en este campo. Propusieron que las principales oportunidades para integrar intensificación de procesos químicos y fabricación aditiva se encuentran principalmente en las reacciones de flujo continuo⁸³ que emplean catálisis heterogénea. En el caso de Hurt et al.⁷⁹, se refuerza la idea de implementar la fabricación aditiva en catálisis heterogénea (aunque bien podría extrapolarse a la catálisis en general) y está basada en dos motivaciones fundamentales ya explicadas en este capítulo: la reducción de escala de los reactores como un enfoque sostenible para producir productos químicos bajo demanda in situ y, en segundo lugar, también se basa en minimizar el impacto ambiental al tiempo que se maximice la eficiencia energética. A pesar de ser un reto muy difícil y considerablemente costoso, la gran versatilidad que ofrece la fabricación aditiva puede permitir lograr el cambio gradual que requieren las grandes industrias, sin que ello suponga diseñar y construir sus instalaciones desde cero. Como puede deducirse, estas dos motivaciones coinciden plenamente con los principios de la intensificación de procesos. Por lo tanto, se refuerza con estas publicaciones la idea de que la fabricación aditiva puede aportar múltiples beneficios a la industria química a través de su integración con la catálisis.

Un elemento diferenciador de la revisión generada a partir de la exploración previa para esta tesis⁷⁸ es la propuesta de una clasificación de los distintos tipos de dispositivos catalíticos en cuya obtención se puede aplicar la fabricación aditiva, gracias a la identificación de casos particulares y estrategias definidas para combinar catálisis e impresión 3D. Dicha clasificación se presenta en la Figura 3.11.

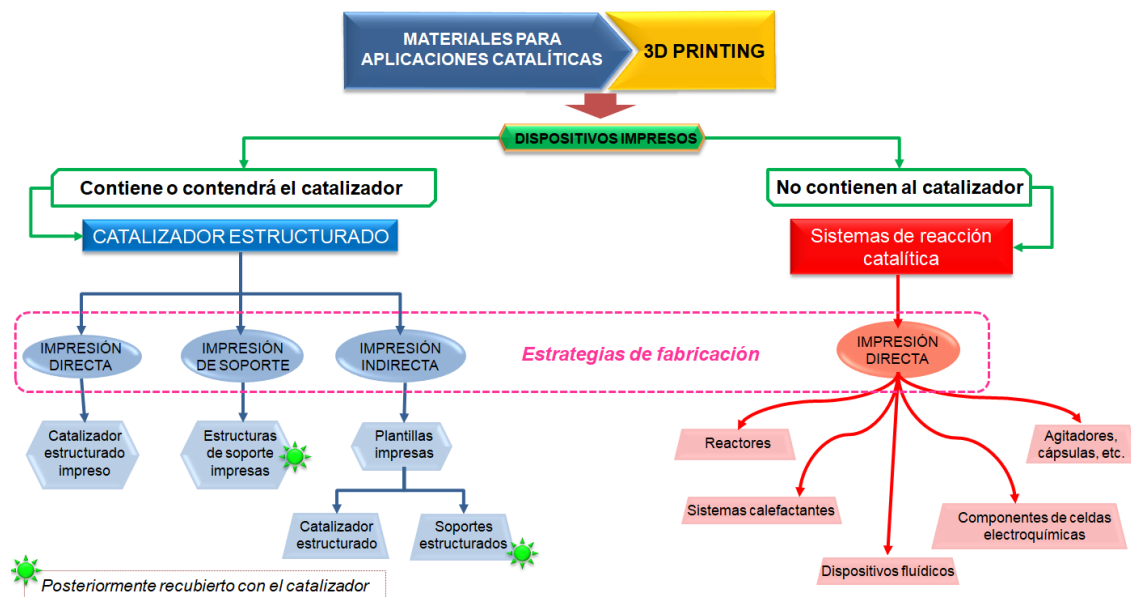


Figura 3.11. Esquema de los dispositivos catalíticos realizados mediante fabricación aditiva hasta el momento.

En este esquema se destacan dos grandes familias de dispositivos: los sistemas estructurados y los sistemas de reacción catalítica para los que se ha propuesto el término “*catalytic reactionware*”. En el caso de los estructurados, el catalizador forma parte de la pieza final, por lo que participa de manera directa en el proceso catalítico. Por otro lado, la familia *catalytic reactionware* hace referencia a dispositivos impresos que sirven para llevar a cabo en ellos algún proceso de reacción, pero no están constituidos por el catalizador. Se trata de sistemas que ayudan al proceso por su geometría, pero no desde su aportación directa de fases activas en la reacción. Diversos ejemplos podrían ser reactores, sistemas calefactantes (heaters), dispositivos fluidicos, cápsulas, agitadores y celdas electroquímicas

En la familia de los estructurados, se hace una distinción en función de si el dispositivo catalítico se imprime directamente con el catalizador como material base, si el sistema estructurado es impreso como mero soporte al que se adhiere posteriormente el catalizador, o si se utiliza la fabricación aditiva como medio indirecto para la obtención de sistemas estructurados más complejos, de matriz metálica o cerámica, principalmente.

Tras hacer esta distinción general, desde la empresa y el equipo de investigación donde se está desarrollando esta tesis doctoral se decidió profundizar en la búsqueda

de los soportes estructurados por todas las ventajas que acarrea la “miniaturización”, tal y como se ha visto con anterioridad, y además por ser un campo por explotar debido a la gran versatilidad y libertad en diseño para fabricación que aporta la aditiva.

Es sabido que la creación de sistemas estructurados impresos depende de varios aspectos como el método de impresión, la geometría de la estructura a fabricar, la naturaleza de los materiales de impresión, las condiciones en las que se evaluará el dispositivo impreso, el diseño de la solución catalítica, entre otros. Respecto al proceso de impresión, tal y como se ha explicado anteriormente, la pieza final se fabrica mediante un procedimiento por capas, lo que genera sólidos cuyas propiedades tienden a ser anisótropas, como es reportado por algunos autores. Esto podría ser un inconveniente cuando las piezas están sometidas a esfuerzos mecánicos en una dirección desfavorable durante la consolidación, como en las reacciones con alta presión. Pese a ello, existe una aceptable diversificación en el número y tipos de métodos de impresión utilizados para la creación de sistemas estructurados, aunque hay algunos que son claramente más utilizados que otros, como las tecnologías DIW, FDM, SLA y SLM, tal como se aprecia en la Figura 3.12. La mayor aplicación de estas técnicas se debe principalmente a que ya existe una cierta madurez tanto en el desarrollo de la misma como en los materiales imprimibles.

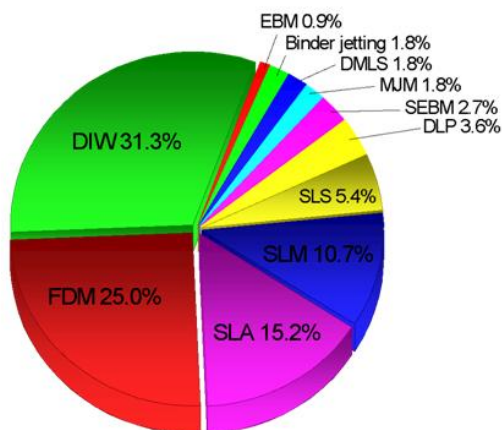


Figura 3.12. Tecnologías de fabricación aditiva más utilizadas en el desarrollo de sistemas estructurados para su aplicación en catálisis. Figura extraída de referencia 78.

Sorprendentemente, pese a la gran versatilidad en cuanto a diseño ofrecida por la tecnología, se encuentra que, a día de hoy, la mayoría de trabajos que producen sistemas catalíticos estructurados utilizan una geometría por apilamiento, tal y como se puede apreciar en la Figura 3.13.

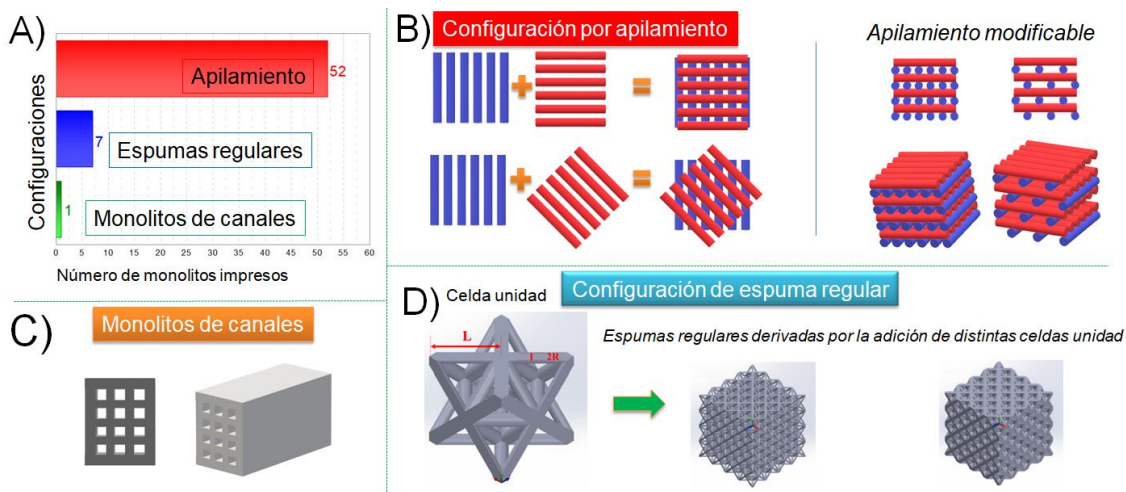


Figura 3.13. Configuraciones o geometrías más utilizadas en el desarrollo de sistemas estructurados para su aplicación en catálisis. Figura extraída de referencia 78.

En los sistemas estructurados por apilamiento, un conjunto de volúmenes cilíndricos paralelos se disponen uno encima de otro alternando direcciones, formando así una red que genera una serie de huecos⁸⁴ (Figura 3.14). Este apilamiento puede ser modificado alterando el número de volúmenes cilíndricos, alternando direcciones, densidades, etc.

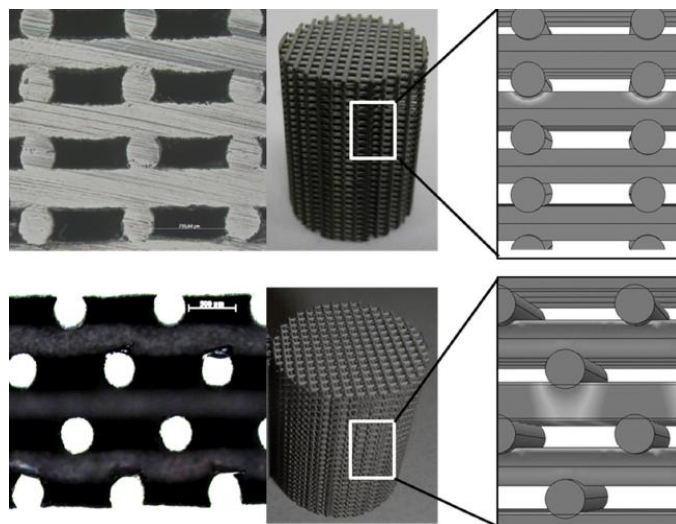


Figura 3.14 Detalle de configuración por apilamiento. Figura extraída de referencia 84.

Estas variaciones también se pueden aplicar tanto a espumas regulares, ya que también se puede dar el caso de la modificación de las dimensiones del patrón de repetición o celda unidad, sea del tipo que sea, permitiendo generar sistemas con

mayor o menor densidad de poros. El tamaño de los poros puede ser regular en toda la longitud de la estructura, pero también es posible diseñar sistemas con una porosidad variable orientada hacia uno de los ejes en los que se proyecta la estructura, como se observa en el ejemplo de espuma estudiado por Sheithauer et al.⁸⁵ y la réplica que realizaron Davó-Quiñonero et al.⁸⁶ utilizando monolitos de canales de densidad variable, tal y como se presenta en la Figura 3.15. También incluso pueden darse situaciones en la que el diseño de cada capa compuesta por distintas celdas unidad pueda girarse una sobre la otra, creando así tortuosidad entre las conexiones para incrementar tiempos de residencia del fluido⁸⁷.

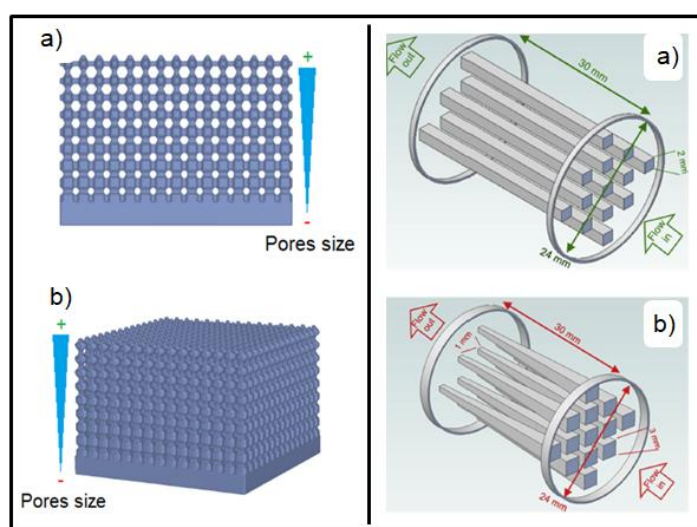


Figura 3.15. Estructura porosa graduada de un sistema cúbico (izquierda). Volumen de poro creciente en sentido ascendente: a) Vista lateral; b) Vista en perspectiva. Reproducido de Ref.85. Estructura de canal con densidad variante de entrada y salida (derecha): a) Densidad equivalente; b) Densidad de entrada y salida diferente. Reproducido de Ref. 86

Extrayendo las ideas mostradas en la Figura 3.13, se concluye que aún existe un número de estudios bajo para los sistemas más prometedores como son las espumas regulares⁸⁸ (ver Figura 3.16). Y es que, optimizando los patrones geométricos de los que derivan estas espumas y conociendo el comportamiento del fluido a través del dispositivo final generado, se podría iterar repetidas veces con el diseño y la fabricación hasta conseguir unas condiciones de reacción óptimas, siendo este el verdadero potencial de las mismas.

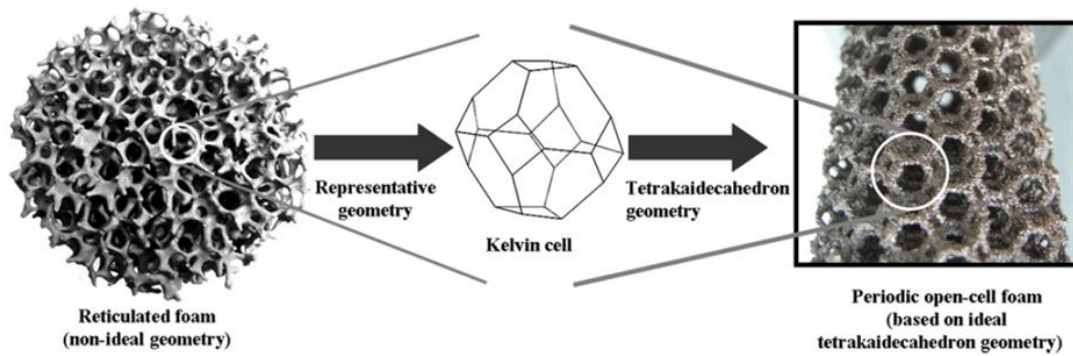


Figura 3.16. Espuma irregular (izquierda) vs. Espuma regular o POCS (derecha). Reproducido de referencia 88.

Estos patrones de repetición se suelen inspirar en formas encontradas en la naturaleza, como los tipos de redes de Bravais o en estructuras superiores generadas a partir de combinaciones de éstas, como las estudiadas por Al-Ketan et al.^{89, 90}. Estas espumas de porosidad controlada pueden darse en un dispositivo final cerrado (lo que comúnmente se conoce como monolito) o bien encontrarse sin cerrar, denominándose por lo tanto: Estructura celular periódica abierta (Periodic Open Cell Structure, POCS). En el caso de Li et al.⁹¹ hicieron pruebas de espumas iso-reticulares cerradas con diferentes celdas unidad a partir de una pasta fenólica, tal y como se muestra en la Figura 3.17.

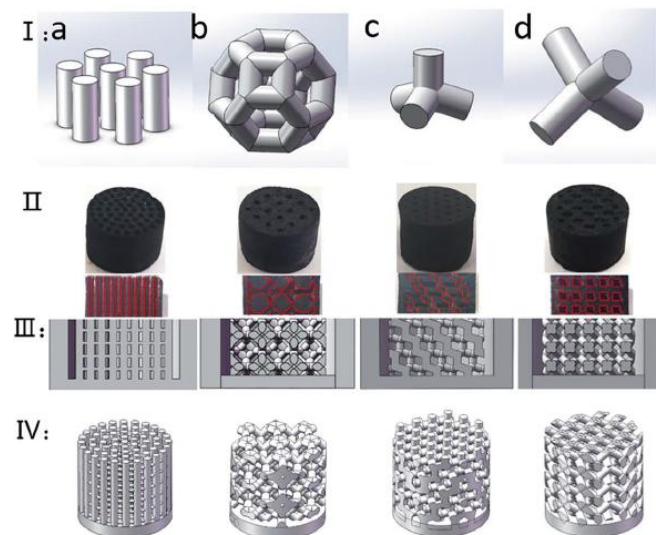


Figura 3.17. Espumas isoreticulares cerradas con geometrías internas tipo pilar, tetraikadekahédricas (kelvin) y tetraédricas. Reproducido de referencia 91.

Distintos autores han estudiado el caso de las POCS. En el caso de Fantino para estudiar propiedades conductivas en piezas realizadas con una mezcla de resina y partículas de plata⁹², Zheng y Al-Ketan et al.^{93,90} analizando las distintas propiedades mecánicas en diversas estructuras tipo POC, y Lämmermann y el uso de POCS de estructura diamante para estudiar la acumulación de líquidos en la estructura y poder así validarla como candidata a generar intensificación de procesos catalíticos⁹⁴. En la siguiente figura (Figura 3.18) se puede apreciar gráficamente los resultados más relevantes de estos autores.

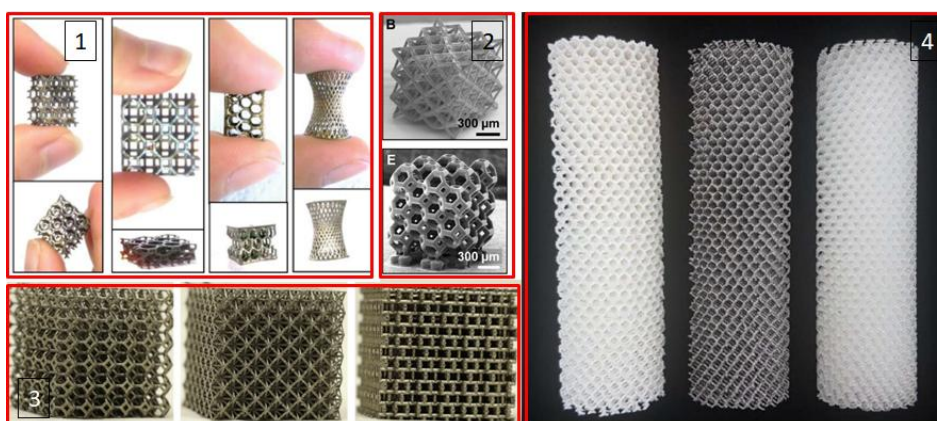


Figura 3.18. Estructuras tipo POC estudiadas por distintos autores. 1) POCS conductivas a partir de resina y partículas de plata. Reproducido de referencia 92. 2) Estructuras tipo Diamante y Kelvin para el análisis tensional al aplicar fuerzas axiales. Reproducido de referencia 93. 3) Estructuras tipo POC metálicas para su posterior estudio a compresión mecánica. Reproducido de referencia 90. 4) POCS tubulares realizados con geometría diamante, para el estudio de la acumulación de líquido y pressure-drop sobre la estructura. Reproducido de referencia 94.

Las investigaciones de Al-Ketan et al., recalcan la importancia del control en diseño, ya que una geometría óptima y controlada en espumas regulares aporta resistencia mecánica mejorada al paso del fluido y presión generada en el sistema, favoreciendo así el intercambio de energía, generando menos *pressure drop* (caída repentina de presión) y todo ello favorece la intensificación del proceso^{89,90}. En su caso, establece una clasificación en cuanto al patrón utilizado como unidad de repetición (a la que podemos denominar celda unidad) en el diseño iso-reticular. Como norma general, este patrón está englobado en una configuración tridimensional de simetría cúbica y presenta una topología basada en “barras” conectadas, *strut-based*, como en todos los ejemplos vistos anteriormente (Figuras 3.16 a 3.20). Cuando el material base y la

densidad relativa son fijadas, las propiedades mecánicas de las estructuras celulares dependen sobre todo de la arquitectura de la celda unidad. Hoy en día las investigaciones se están esforzando en encontrar la topología de celda más óptima que pueda aportar las mejores propiedades mecánicas con la menor cantidad de material posible empleada para así maximizar la ratio resistencia / superficie. Este es el caso de las conocidas estructuras celulares con arquitecturas matemáticamente definidas, TPMS (*triply periodic minimal surface*), que son geometrías complejas que minimizan el área superficial en una conexión espacial, y que pueden ser replicadas en el espacio periódicamente formando una celda unidad, y de ahí una estructura final. Estas estructuras han sido utilizadas en distintas disciplinas de la ingeniería, como en la ingeniería tisular y la ingeniería estructural (aportando beneficios como óptimas conductividades térmicas y eléctricas), en la atenuación y transmisión acústica regulable, entre otras. Las TPMS pueden ser generadas bien engrosando la superficie mínima para crear estructuras celulares conocidas como *sheet-based* (como planos con cierto grosor conectados entre sí, simulando una hoja doblada) o bien solidificando el volumen que engloba la superficie mínima, generando así estructuras celulares conocidas como *skeletal-based*^{89,90} (base de “esqueleto”). Algunos ejemplos se muestran en la Figura 3.19.

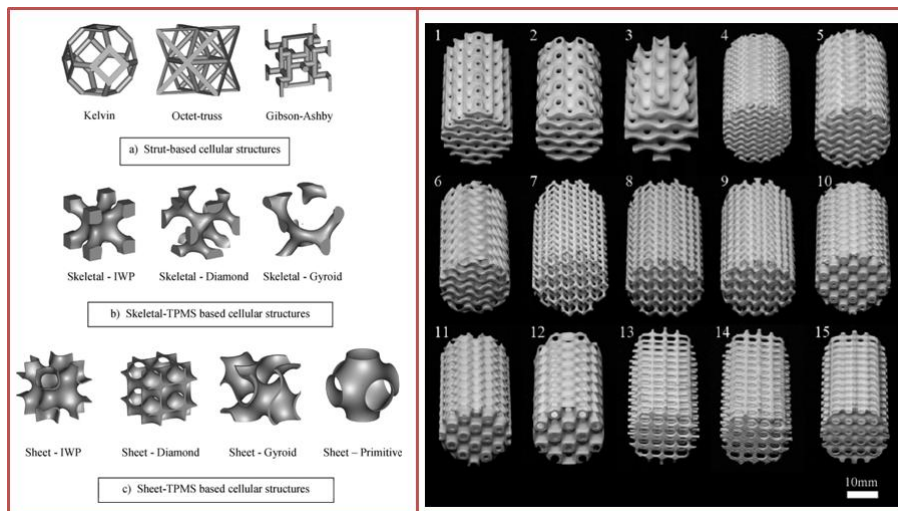


Figura 3.19. Izquierda: Diferencia entre patrones de construcción: *strut-based*, *skeletal based* (en TPMS) y *sheet based* (en TPMS). Derecha: Monolitos cerámicos basados en TPMS tras etapa de sinterización: 1-3) geometría CLP; 4-6) geometría Gyroid *sheet-based* con 4, 5, 6 mm de tamaño de celda y 0.6 mm grosor; 7-9) Gyroid *strut-based* con diferentes macroporosidades; 10-12) Geometría primitiva *sheet-based* con 4, 5, 6 mm de tamaño de celda y 0.6 mm grosor; 13-15) Geometría primitiva *strut-based* con diferentes macroporosidades. Reproducido de referencias 89, 90.

Tal y como se introdujo anteriormente, este autor y su equipo se dedicaron a validar las propiedades mecánicas precisamente de las TPMS en sistemas impresos en materiales metálicos y cerámicos, pero no realizó ensayos catalíticos sobre ellas, sólo enunció su posible potencial. Actualmente, existen muy pocos estudios en los que se hayan obtenido resultados experimentales de reacciones catalíticas utilizando catalizadores estructurados con diseños complejos y bien controlados, sin llegar más allá del mero establecimiento de su adecuado potencial como sistema catalítico estructurado. Esto no disminuye la contribución de este tipo de trabajos, simplemente muestra que se trata de un escenario en desarrollo basado en la hipótesis de que una configuración de espuma iso-reticular puede ser muy prometedora para favorecer procesos catalíticos basados en las ventajas de las formas bien controladas. Los diseños de partida y las respectivas impresiones de dichos trabajos se presentan en la Figura 3.20.

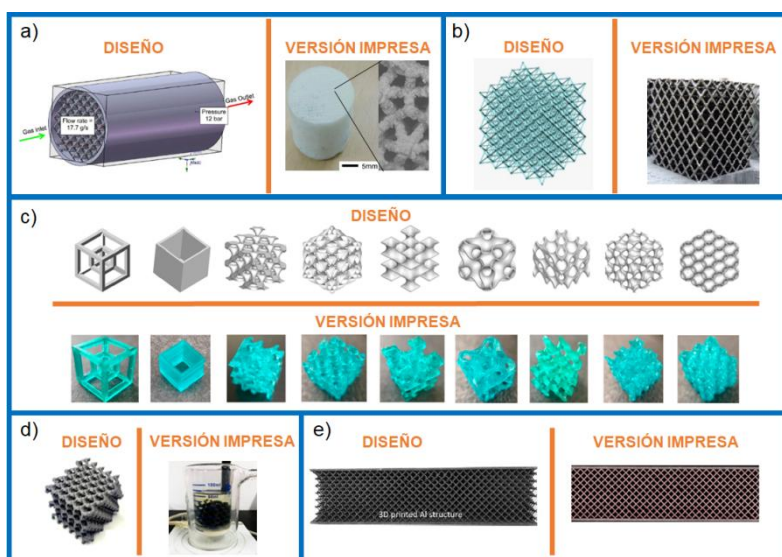


Figura 3.20. Ejemplos de monolitos albergando estructura de espuma iso-reticular utilizados como catalizadores estructurados: a) Monolito impreso con estructura diamante (SLM con Al_2O_3). Reproducido desde Ref.95; b) Monolito impreso con estructura tetraédrica (SLM con $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$). Reproducido desde Ref.96; c) Diferentes monolitos impresos con estructuras variadas, incluidas TPMS (SLA con resinas basadas en PEG-DA). Reproducido desde Ref.97; d) Monolito formado por espuma regular (FDM con C-PLA). Reproducido desde Ref.98; e) Monolito impreso bajo estructura de espuma cúbica regular (DMLS con $AlSi10Mg$). Reproducido desde Ref.99

El primer caso es el reportado por Essa et al.⁹⁵, donde se utilizó un diseño que albergaba estructuras de geometría diamante (Figura 3.20.a) el cual fue establecido

como una configuración óptima por medio de simulaciones CFD. Los dispositivos se imprimieron en Al_2O_3 mediante SLM y posteriormente se generó un recubrimiento superficial con MnOx. Los dispositivos se probaron en la reacción de descomposición del H_2O_2 y mostraron un mejor rendimiento en comparación con el dispositivo formado por gránulos de alúmina recubiertos con MnOx. Además, se detectaron bajas caídas de presión.

Posteriormente, Yang et al.⁹⁶ informaron de la impresión de diferentes estructuras (no solo configuraciones de espuma iso-reticular) utilizando vidrio metálico y tecnología SLM. En este caso, los autores establecieron que, en función de los diseños fabricados, se conseguían diferentes fracciones de fase amorfa tras los procesos de impresión, y que las estructuras complejas (Figura 3.20.b) eran adecuadas para ser tratadas con el fin de obtener una estructura porosa mili/nano jerárquica, que presentaba excelentes propiedades catalíticas en la degradación del naranja de metilo.

Más recientemente, Manzano et al.⁹⁷ informaron de un estudio exhaustivo en el que se adaptó completamente una impresora comercial basada en el principio de SLA (FormLabs® Form 1) para probar sus propias formulaciones imprimibles. Para ello, los autores modificaron la plataforma de construcción y los tanques de resina con el objetivo de maximizar la eficiencia del análisis de las diferentes formulaciones. Se consiguieron con éxito varias estructuras impresas en resinas basadas en PEG-DA (Figura 3.20.c), y algunas de ellas que incluían Cu dentro de la formulación, se probaron en la oxidación con alcohol bencílico. Los resultados experimentales permitieron establecer relaciones lineales entre el área superficial impresa en 3D, la hidrofobicidad superficial y el rendimiento del catalizador. Por lo tanto, este es el primer caso en el que un control estricto de la geometría permite comparar la actividad catalítica con otras variables que dependen de la forma.

También se ha informado de dispositivos catalíticos con diseños avanzados para aplicaciones catalíticas de enzimas inmovilizadas. Este es el caso de Ye et al.⁹⁸ que utilizaron C-PLA para producir dispositivos catalíticos mediante FDM con diferentes formas (Figura 3.20.d), y tras tratamientos de funcionalización con solución de piraña, ácido peracético y un agente de acoplamiento de silano, las estructuras presentaron altas áreas superficiales específicas y una abundancia de grupos activos. Esta modificación superficial permitió el anclaje de cuatro tipos de enzimas y los dispositivos modificados se probaron en la síntesis de amoxicilina y lactosucrosa. A

partir de estos resultados, se perfila un escenario especial denominado bioimpresión, que confirma que los soportes de inmovilización de enzimas impresos en 3D ofrecen una solución prometedora para construir una plataforma sencilla, de bajo coste y lo suficientemente flexible como para albergar diversas enzimas y reactores para aplicaciones industriales. Además, los autores destacaron que los siguientes pasos incluirían el crecimiento del número de grupos tensioactivos en la superficie para lograr una mayor carga de enzimas y aumentar la estabilidad enzimática mediante la adición de agentes protectores. De modo complementario, señalaron que el uso de la bioimpresión en 3D para la inmovilización de enzimas termoestables tiene un enorme potencial, especialmente para el uso de reacciones en cascada afinando la secuencia de reacción mediante la colocación de módulos con diferentes actividades catalíticas.

Por último, Lind et al.⁹⁹ presentaron un informe pionero sobre la producción de una espuma cúbica iso-reticular (Figura 3.20.e) mediante DMLS, utilizando $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$ como material imprimible y Pt como catalizador. La alta estabilidad química de dicho sustrato cerámico fue adecuada para el ensayo del monolito en la oxidación de NO a NO_2 , lo que implica estar sometido a un medio muy corrosivo. La principal ventaja de la metodología aplicada es la preparación de un catalizador estructurado con propiedades híbridas. Por un lado, el procedimiento de anodización (realizado después del proceso de impresión) permitió modificar la superficie de la estructura impresa mediante la creación de una capa de alúmina que redujo los problemas de desprendimiento al estar unida químicamente al soporte. Por otro lado, el enfoque core-shell o capa protectora creada, combinó las propiedades químicas de la capa superficial de Al_2O_3 con la alta conductividad térmica de la sección central de la estructura.

Los ejemplos citados demuestran que, hasta ahora, las estructuras más complejas se consiguen con tecnologías distintas a la tecnología DIW, que hasta ahora ha sido la técnica más utilizada para generar sistemas estructurados (por apilamiento principalmente). Por lo tanto, se esperan futuros avances a partir de la exploración de nuevos materiales de impresión y nuevas estrategias con técnicas alternativas, que permitan una mayor resolución y detalle en las impresiones. Probablemente nos encontremos ante un cuello de botella provocado por la complicación de fabricar metales o cerámicas en tecnologías que no utilizan condiciones de fabricación tan exigentes, y que al mismo tiempo consiguen altas resoluciones. Las tecnologías de vanguardia apenas están despuntando y son muy caras. Este factor hace que se estén explorando más estrategias que permitan una unión más eficiente entre la catálisis y la

fabricación aditiva. Paralelamente, uno de los aspectos que puede ayudar a superar estas barreras es la fácil conexión entre los estudios que combinan catálisis y fabricación aditiva, con los modelos de simulación. Gracias a las herramientas computacionales actuales, el desarrollo de modelos de dinámica de fluidos permite allanar el camino hacia mejores dispositivos a través de simulaciones que consideran diferentes variables abordadas desde perspectivas teóricas y experimentales, incluso sin experimentos de catálisis. Por ejemplo, el equipo dirigido por E. Tronconi (del Politécnico de Milán - Italia), que tiene una reconocida trayectoria en el estudio de sistemas catalíticos estructurados, está desarrollando estudios de simulación con espumas impresas que analizan fenómenos como la caída de presión^{100,101} o la transferencia de calor¹⁰² en espumas de celdas abiertas impresas en 3D. Este tipo de estudios son de gran importancia para comprender mucho más rápidamente los resultados experimentales en futuras investigaciones, donde la combinación de catálisis y fabricación aditiva se aplique en cualquier tipo de proceso y facilite su escalado.

De acuerdo al panorama planteado hasta el momento, de la mano de SICNOVA®, y en conjunción con el equipo de investigación TEP222 de la Universidad de Jaén, se decidió explorar la capacidad de creación de microrreactores impresos basados en espumas iso-reticulares que sean potencialmente aplicables a procesos catalíticos, como parte de la fase investigativa de la presente tesis doctoral. Es importante remarcar nuevamente, tal y como se expresó en el apartado del contexto industrial, que la citada exploración se ha convertido en la base de la creación de una línea de investigación en el grupo TEP222 centrada en desarrollar este tipo de dispositivos como adsorbentes o para aplicaciones catalíticas relacionadas con química verde, tales como la purificación de hidrógeno, reutilización de CO₂, producción ecológica de NH₃, purificación de aguas, etc. Esto ha permitido establecer lazos de cooperación con equipos de investigación de otras universidades (Universidad de Sevilla, Universidad Pública de Navarra) y empresas del sector químico (Libitec), aportando un nuevo escenario de investigación que se está consolidando en nuevas propuestas de proyectos sometidos a convocatorias de captación de fondos a nivel autonómico, nacional y europeo y de trabajos de fin de titulación (grado y máster) de carreras como Ingeniería Química Industrial e Ingeniería Mecánica, o proyectos de Tesis Doctoral en la Universidad de Jaén.

La exposición de resultados de esta fase investigativa será precedida por el desarrollo de la metodología utilizada para la misma, así como los materiales y equipos empleados. Posteriormente los resultados serán analizados y discutidos con el fin de generar unas conclusiones claras y concisas del trabajo realizado.

3.6 Referencias de capítulo

- 10 Gibson, I., Rosen, D. & Stucker, B. *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*. 2 edn, 1-498 (Springer-Verlag, 2015).
- 11 Hurt, C. et al. *Combining additive manufacturing and catalysis: a review*. *Catalysis Science & Technology* 7, 3421-3439, doi: 10.1039/C7CY00615B (2017).
- 12 Gibson, I., Rosen, D. W. & Stucker, B. *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing* (2010).
- 13 Redwood, B. The advantages of 3D printing. En: Hubs, Knowledge Base.
URL: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/advantages-3d-printing/>
- 14 Ultimaker. En: Producción Jabil
URL: <https://www.impresoras3d.com/mejora-la-produccion-de-jabil-con-impresoras-3d-ultimaker/>
- 15 Formlabs. En: Aplicaciones
URL: <https://formlabs.com/applications/models-and-props/>
- 16 HP 3D printing. En: Impresoras
URL: <https://www.hp.com/es-es/printers/3d-printers.html>
- 17 MELTIO 3D.
URL: <https://meltio3d.com/>
- 18 Kodama, H. *Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer*. *Review of Scientific Instruments* 52, 1770-1773, doi:10.1063/1.1136492 (1981).
- 19 Hartings, M. R. & Ahmed, Z. *Chemistry from 3D printed objects*. *Nature Reviews Chemistry* 3, 305-314, doi: 10.1038/s41570-019-0097-z (2019).

- 20 Hull, C. W. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography (US4575330A). United States patent (1984).
- 21 3D Systems. En: Impresoras 3D
URL: <https://es.3dsystems.com/3d-printers/plastic>
- 22 Beaman, J. J. & Deckard, C. R. Selective laser sintering with assisted powder handling (US4938816A). United States patent (1986).
- 23 Crump, S. S. Apparatus and method for creating three-dimensional objects (US5121329A). United States patent (1992).
- 24 SICNOVA.
URL: <https://SICNOVA3d.com/>
- 25 Asociación de fabricantes y distribuidores, Aecoc.
URL: <https://www.aecoc.es/innovation-hub-noticias/cinco-grandes-avances-en-el-mundo-de-la-impresion-3d/>
- 26 Marr, B. What is Industry 4.0? Here's a super easy explanation for anyone. *Forbes*. URL: <https://www.forbes.com/sites/bernardmarr/2018/09/02/what-is-industry-4-0-heres-a-super-easy-explanation-for-anyone/#67940aaa9788>
- 27 Dilberoglu, U. M., Gharehpapagh, B., Yaman, U. & Dolen, M. *The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0. Procedia Manufacturing* 11, 545-554, doi: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.148> (2017).
- 28 The Create Education Project
URL: <https://www.createeducation.com/>
- 29 3DGBIRE
URL: <https://3dgbire.com/>
- 30 Redwood, B., Schöffner, F. & Garret, B. *The 3D printing handbook: technologies, design and applications*. 1-289 (3D Hubs B.V., 2017).

- 31 Zhou, X. & Liu, C.-j. Three-dimensional Printing for Catalytic Applications: Current Status and Perspectives. *Advanced Functional Materials* 27, 1701134, doi:10.1002/adfm.201701134 (2017).
- 32 Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T. Q. & Hui, D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering* 143, 172-196, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012> (2018).
- 33 HUBS.
URL: <https://www.hubs.com/knowledge-base/types-of-3d-printing/>
- 34 Jarosinski, W. & Zhang, J. in *Additive Manufacturing: Materials, Processes, Quantifications and Applications* (eds Jing Zhang & Yeon-Gil Jung) (Butterworth-Heinemann, 2018).
- 35 HUBS.
[URL:https://www.hubs.com/knowledge-base/hp-mjf-vs-sls-3d-printing-technology-comparison/](https://www.hubs.com/knowledge-base/hp-mjf-vs-sls-3d-printing-technology-comparison/)
- 36 "3D Printed Metal Single-piece Axial Compressor Blisk – Meltio Engine Robot Integration" – Youtube.
URL: https://www.youtube.com/watch?v=1UijNWWu_uA&ab_channel=Meltio
- 37 MELTIO. En: Aplicaciones.
URL: <https://meltio3d.com/applications/>
- 38 HUBS.
URL: <https://www.hubs.com/knowledge-base/introduction-metal-3d-printing/>
- 39 C.A. Heaton. *An Introduction to Industrial Chemistry*. Springer Science. (2012)
- 40 "Recognizing the Best in Innovation: Breakthrough Catalyst". R&D Magazine, September 2005, p. 20.

- 41 U.S. Climate Change Technology Program – Technology Options for the Near and Long Term, August 2005 – 1.4-9
- 42 RAE.
URL: <https://dle.rae.es/cat%C3%A1lisis>
- 43 I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim (2003)
- 44 L.G. Wade. *Química Orgánica*. Pearson Hall Educación. (2004)
- 45 C. A. Wolcott. *Energetics of Elementary steps in catalysis and their use to search for new catalysts*. (2014)
- 46 Chorkendorff, I. & Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. (Wiley, 2017).
- 47 G.J. Sunley, D.J. Watson. *High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium*. *Catalysis Today*, 58, 2000.
- 48 Wikipedia. En: Acetic acid
URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Acetic_acid
- 49 O.G. Palanna. *Engineering Chemistry*. McGraw-Hill. (2009)
- 50 Navarro, C. J., Centeno, A. M., Laguna, H. O. & Odriozola, A. J. Policies and Motivations for the CO₂ Valorization through the Sabatier Reaction Using Structured Catalysts. A Review of the Most Recent Advances. *Catalysts* 8, doi:10.3390/catal8120578 (2018)
- 51 Mazzucato, M. (ed Directorate-General for Research Innovation) 1-36 (European Comission, Brussels, 2018).
- 52 Dumesic James (Página Web).
URL: https://directory.engr.wisc.edu/che/Faculty/Dumesic_James/

- 53 Dumesic James. En: Google Scholar
URL: <https://scholar.google.com/citations?user=9geHkRwAAAAJ&hl=en>
- 54 Lund, C.R.F. et al. A career in catalysis: James A. Dumesic. *ACS Catalysis* 11, 2310-2339 (2021).
- 55 Catalysts and Catalysis. (2021, March 3). Simon Fraser University. <https://chem.libretexts.org/@go/page/46073>
- 56 Petersen Publishing (1975). "The Catalytic Converter". In Erwin M. Rosen (ed.). *The Petersen Automotive Troubleshooting & Repair Manual*. New York, NY: Grosset & Dunlap. p. 493. ISBN 978-0-448-11946-5
- 57 M. Arias-Paz. *Ingeniería del automóvil*. 51 edición. (2006)
- 58 Laguna, O. H., Domínguez, M. I., Centeno, M. A. & Odriozola, J. A. Forced deactivation and postmortem characterization of a metallic microchannel reactor employed for the preferential oxidation of CO (PROX). *Chemical Engineering Journal* 302, 650-662, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.104> (2016).
- 59 Laguna, O. H., González Castaño, M., Centeno, M. A. & Odriozola, J. A. Microreactors technology for hydrogen purification: Effect of the catalytic layer thickness on CuOx/CeO2-coated microchannel reactors for the PROX reaction. *Chemical Engineering Journal* 275, 45-52, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.023> (2015).
- 60 Robota, H. J. et al. High Activity and Selective Fischer–Tropsch Catalysts for Use in a Microchannel Reactor. *Catalysis Surveys from Asia* 18, 177-182, doi: [10.1007/s10563-014-9175-x](https://doi.org/10.1007/s10563-014-9175-x) (2014).
- 61 Konarova, M. et al. Enabling Process Intensification by 3D Printing of Catalytic Structures. *Chemcatchem* 9, 4132-4138, doi: [10.1002/cctc.201700829](https://doi.org/10.1002/cctc.201700829) (2017).

- 62 Abiev, R.S. Miniaturization as One of the Paths to Process Intensification in Chemical Engineering. *Theor Found Chem Eng* 54, 1–2 (2020). <https://doi.org/10.1134/S0040579520300016>
- 63 Laguna, O. H., Domínguez, M. I., Centeno, M. A., Odriozola, J. A. In *New Materials for Catalytic Applications*; Parvulescu, V. I., Kemnitz, E., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2016, p 81.
- 64 Renken, A., Kiwi-Minsker, L. In *Advances in Catalysis*; Gates, B. C., Knozinger, H., Jentoft, F. C., Eds. 2010; Vol. 53, p 47.
- 65 Yong, W., Jamelyn, D. H. *Microreactor Technology and Process Intensification*; American Chemical Society, 2005; Vol. 914.
- 66 *Reactores de Microcanales y su importancia para la Ingeniería Química: una visión del mundo real*, Sousa-Aguiar, E., Montes M., Odriozola J.A. URL:<https://docplayer.es/3180735-Reactores-de-microcanales-y-su-importancia-para-la-ingenieria-quimica-una-vision-del-mundo-real.html>
- 67 Arzamendi, G., Diéguez, P. M., Montes, M., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Gandía, L. M. Integration of methanol steam reforming and combustion in a microchannel reactor for H₂ production: A CFD simulation study. *Catalysis Today* 2009, 143, 25.
- 68 Almeida, L. C., Echave, F. J., Sanz, O., Centeno, M. A., Arzamendi, G., Gandia, L. M., Sousa-Aguiar, E. F., Odriozola, J. A., Montes, M. Fischer-Tropsch synthesis in microchannels. *Chemical Engineering Journal* 2011, 167, 536.
- 69 Almeida, L. C., Sanz, O., Merino, D., Arzamendi, G., Gandía, L. M., Montes, M. Kinetic analysis and microstructured reactors modelling for the Fischer-Tropsch synthesis over a Co-Re/ Al₂O₃. *Catalysis Today* 2013, 215, 103.
- 70 Arzamendi, G., Uriz, I., Diéguez, P. M., Laguna, O. H., Hernández, W. Y., Álvarez, A., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Montes, M., Gandía, L. M. Selective CO removal over Au/CeFe and CeCu catalysts in microreactors

- studied through kinetic analysis and CFD simulations. *Chemical Engineering Journal* 2011, 167, 588.
- 71 Cruz, S., Sanz, O., Poyato, R., Laguna, O. H., Echave, F. J., Almeida, L. C., Centeno, M. A., Arzamendi, G., Gandia, L. M., Souza-Aguiar, E. F., Montes, M., Odriozola, J. A. Design and testing of a microchannel reactor for the PROX reactor. *Chemical Engineering Journal* 2011, 167, 634.
- 72 Laguna, O. H., Ngassa, E. M., Oraá, S., Álvarez, A., Domínguez, M. I., Romero-Sarria, F., Arzamendi, G., Gandía, L. M., Centeno, M. A., Odriozola, J. A. Preferential oxidation of CO (CO-PROX) over CuOx/CeO₂ coated microchannel reactor. *Catalysis Today* 2012, 180, 105.
- 73 Laguna, O. H., Domínguez, M. I., Oraá, S., Navajas, A., Arzamendi, G., Gandía, L. M., Centeno, M. A., Montes, M., Odriozola, J. A. Influence of the O₂/CO ration and the presence of H₂O and CO₂ in the feed-stream during the preferential oxidation of CO (PROX) over a CuOx/CeO₂-coated microchannel reactor. *Catalysis Today* 2013, 203, 182.
- 74 Uriz, I., Arzamendi, G., Diéguez, P. M., Laguna, O. H., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Gandía, L. M. Preferential oxidation of CO over Au/CuOx-CeO₂ catalyst in microstructured reactors studied through CFD simulations. *Catalysis Today* 2013, 216, 283.
- 75 Laguna, O. H., González Castaño, M., Centeno, M. A., Odriozola, J. A. Microreactors technology for hydrogen purification: Effect of the catalytic layer thickness on CuOx/CeO₂-coated microchannel reactors for the PROX reaction. *Chemical Engineering Journal* 2015, 275, 45.
- 76 Matlosz M. et Commenge J.M. From process miniaturization to structured multiscale design: the innovative high-performance chemical reactors of tomorrow. *Microstructured reactor systems*, *Chimia* 56 (2002) 654-656

- 77 Dilberoglu, U. M., Gharehpapagh, B., Yaman, U. & Dolen, M. The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0. *Procedia Manufacturing* 11, 545-554, doi: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.148> (2017).
- 78 O.H. Laguna *et al.* A review on additive manufacturing and materials for catalytic applications: Milestones, key concepts, advances and perspectives. *Materials and Design* 208, 109927
- 79 Hurt, C. *et al.* Combining additive manufacturing and catalysis: a review. *Catalysis Science & Technology* 7, 3421-3439, doi: 10.1039/C7CY00615B (2017).
- 80 Hartings, M. R. & Ahmed, Z. Chemistry from 3D printed objects. *Nature Reviews Chemistry* 3, 305-314, doi: 10.1038/s41570-019-0097-z (2019).
- 81 Zhou, X. & Liu, C.-j. Three-dimensional Printing for Catalytic Applications: Current Status and Perspectives. *Advanced Functional Materials* 27, 1701134, doi:10.1002/adfm.201701134 (2017).
- 82 Parra-Cabrera, C., Achille, C., Kuhn, S. & Ameloot, R. 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors. *Chemical Society Reviews* 47, 209-230, doi:10.1039/C7CS00631D (2018).
- 83 MettlerToledo. En: Aplicaciones de flujo continuo
URL:https://www.mt.com/int/es/home/applications/L1_AutoChem_Applications/continuous.html
- 84 Danaci S. *et al.* Efficient CO₂ methanation over Ni/Al₂O₃ coated structured catalyst. *Catalysis Today* 273, 234-243, (2016).
- 85 Scheithauer, U. *et al.* Alternative Process Routes to Manufacture Porous Ceramics—Opportunities and Challenges. *Materials* 12, 663 (2019).
- 86 Davó-Quiñonero, A., Sorolla-Rosario, D., Bailon-Garcia, E., Lozano-Castello, D. & Bueno-Lopez, A. Improved asymmetrical honeycomb monolith catalyst

- prepared using a 3D printed template. *Journal of Hazardous Materials* 368, 638-643, doi:10.1016/j.jhazmat.2019.01.092 (2019).
- 87 Stempin, M.P., Suárez Rios, L. Booklet of recommendations for manufacturing catalysts supports and reactors by additive manufacturing. PRINTCR3DIT Project.
- 88 Amer Inayat *et al.* Periodic open-cell foams: Pressure drop measurements and modelling of an ideal tetrakaidehedra packing. *Chemical Engineering Science* 66, 2758-2763, doi: 10.1016/j.ces.2011.03.031
- 89 Al-Ketan, O., Pelanconi, M., Ortona, A. & Abu Al-Rub, R. K. Additive manufacturing of architected catalytic ceramic substrates based on triply periodic minimal surfaces. *Journal of the American Ceramic Society* 102, 6176-6193, doi: 10.1111/jace.16474 (2019).
- 90 Al-Ketan, O., Rowshan, R. & Abu Al-Rub, R. K. Topology-mechanical property relationship of 3D printed strut, skeletal, and sheet based periodic metallic cellular materials. *Additive Manufacturing* 19, 167-183, doi:10.1016/j.addma.2017.12.006 (2018).
- 91 Li, Y. *et al.* Rational design and preparation of hierarchical monoliths through 3D printing for syngas methanation. *Journal of Materials Chemistry A* 6, 5695-5702, doi: 10.1039/C8TA01597J (2018).
- 92 Fantino, E. *et al.* 3D printing of conductive complex structures with in situ generation of silver nanoparticles. *Advanced Materials* 28, 3712-3717, doi: 10.1002/adma.201505109 (2016)
- 93 Zheng, X. *et al.* Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials. *Science* 344, 1373 (2014)

- 94 Lämmermann, M. *et al.* Periodic open cellular structures (POCS) for intensification of multiphase reactors: Liquid holdup and two-phase pressure drop. *Chemical Engineering & Processing: Process intensification* 126, 178-189 (2018)
- 95 Essa, K. *et al.* Development and testing of an additively manufactured monolithic catalyst bed for HTP thruster applications. *Applied Catalysis A: General* 542, 125-135, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.019> (2017).
- 96 Yang, C., Zhang, C., Xing, W. & Liu, L. 3D printing of Zr-based bulk metallic glasses with complex geometries and enhanced catalytic properties. *Intermetallics* 94, 22-28, doi: [10.1016/j.intermet.2017.12.018](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.12.018) (2018).
- 97 Manzano, J. S., Wang, H. & Slowing, I. I. High Throughput Screening of 3D Printable Resins: Adjusting the Surface and Catalytic Properties of Multifunctional Architectures. *Acs Applied Polymer Materials* 1, 2890-2896, doi: [10.1021/acsapm.9b00598](https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00598) (2019).
- 98 Ye, J., Chu, T., Chu, J., Gao, B. & He, B. A Versatile Approach for Enzyme Immobilization Using Chemically Modified 3D-Printed Scaffolds. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7, 18048-18054, doi: [10.1021/acssuschemeng.9b04980](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04980) (2019).
- 99 Lind, A. *et al.* Multi-purpose structured catalysts designed and manufactured by 3D printing. *Materials & Design* 187, doi: [10.1016/j.matdes.2019.108377](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108377) (2020).
- 100 Bracconi, M. *et al.* Investigation of pressure drop in 3D replicated open-cell foams: Coupling CFD with experimental data on additively manufactured foams. *Chemical Engineering Journal* 377, doi: [10.1016/j.cej.2018.10.060](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.060) (2019).
- 101 Ambrosetti, M., Bracconi, M., Maestri, M., Groppi, G. & Tronconi, E. Packed foams for the intensification of catalytic processes: assessment of packing efficiency and pressure drop using a combined experimental and numerical approach. *Chemical Engineering Journal* 382, doi: [10.1016/j.cej.2019.122801](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122801) (2020).

- 102 Aghaei, P., Visconti, C. G., Groppi, G. & Tronconi, E. Development of a heat transport model for open-cell metal foams with high cell densities. *Chemical Engineering Journal* 321, 432-446, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.112> (2017).

4. Materiales y metodología

Resumen capítulo

En este capítulo se enunciarán las características de los equipos y software empleados en las etapas de diseño, fabricación y postproceso de sistemas tipo POCS. Seguidamente, se expondrán los distintos métodos utilizados para la caracterización de los mismos, así como las diferentes opciones planteadas para su exploración en sistemas de reacción. Para ello, se presentan distintos compuestos químicos que actuarán como recubrimiento de la pieza fabricada, y que desempeñarán un papel clave para la preparación de sistemas completos que puedan ser empleados en catálisis heterogénea. De modo complementario, se detalla el equipo utilizado para evaluar los microrreactores fabricados.

En primer lugar, es necesaria la distinción de cuatro etapas bien diferenciadas en el proceso del desarrollo experimental utilizado, las cuales coinciden y describen el flujo de trabajo llevado a cabo por el doctorando. Estas son: etapa de ideación, etapa de fabricación, etapa de estudio y control y etapa de validación de producto (Figura 4.1).

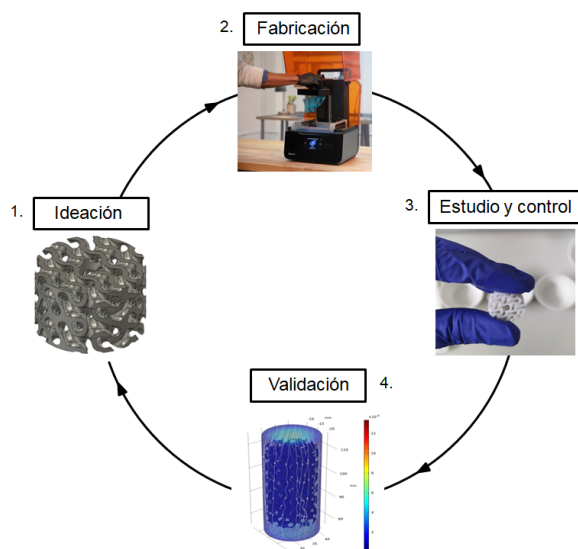


Figura 4.1 Etapas de trabajo seguidas en el desarrollo de esta tesis doctoral^{103, 104}

En la fase de ideación se da forma al concepto final del objeto que se quiere conseguir y se definen qué características debe de albergar. Una vez que el sistema se ha establecido, este concepto se lleva a fabricación, donde se optimizará el proceso productivo y afinarán los parámetros y postprocesos necesarios para lograr un resultado de pieza óptimo. En la etapa de estudio y control se valida la pieza final mediante análisis dimensionales, composicionales, mecánicos, térmicos y de adsorción y, si la pieza final cumple con los requisitos preestablecidos, la validación sería la última etapa antes de etiquetar como éxito la aplicación para la que esa pieza es generada. La etapa de validación, en nuestro caso, cuenta con una parte centrada en el rendimiento real en reacciones de carácter conocido. A continuación, se desarrollarán cada una de estas etapas donde se proporcionarán, tal y como se ha enunciado al principio, datos correspondientes al proceso de investigación, englobando todos los materiales y metodología utilizados.

4.1 Etapa de ideación: Diseño de reactores microestructurados

Para nuestro propósito, se llevó a cabo el análisis de los diferentes diseños de POCS comúnmente utilizados hasta entonces en el sector de ingeniería química, en conjunción con aquellos más relevantes obtenidos mediante fabricación aditiva^{105,106,107,108,109}, para así, posteriormente, seleccionar aquellos que pudieran ser óptimos para ser replicados en la geometría interna final de un reactor microestructurado o microrreactor. En nuestro caso, se realizó una selección combinando tres celdas unidad que generan puntos conectados entre sí (*strut-based geometries*) y una celda unidad tipo TPMS formada por superficies curvas convergentes (*sheet-based geometries*). En detalle y por orden de mención: estructura cúbica simple (cubic simple, CS), estructura diamante (Diamond), estructura tetracaidecahédrica (Kelvin) y estructura Gyroid (Figura 4.2).

4.1.1. Estructura Cúbica Simple

Respecto a las geometrías seleccionadas, el sistema cristalino cúbico es uno de los más comunes y simples dentro de los sólidos cristalinos. Como su propio nombre indica, el sistema está formado por una celda unidad con forma de cubo. Dentro de este sistema, el subtipo cúbico simple presenta el átomo situado en cada uno de las esquinas¹¹⁰, dejando todo el interior del cubo libre por lo que el fluido podría circular por su interior. En este caso, estas celdas se apilaron en los tres ejes espaciales para formar múltiples canales que conformarán el sistema estructurado final.

4.1.2 Estructura Diamante

La estructura diamante es otro subtipo del sistema cúbico. Es llamada así porque así se disponen los átomos de C en el diamante, al igual que pueden hacerlo otros átomos del grupo 14. Se basa en la estructura cúbica basada en las caras, en la que se encuentra además la presencia de dos tetraedros, estando todos los átomos conectados entre sí¹¹¹. Respetando este patrón de conexión, este sistema sería interesante por la tortuosidad que aporta en el interior, haciendo así al fluido distribuirse por múltiples vías de acceso dentro del reactor microestructurado.

4.1.3. Estructura Kelvin

Siguiendo con la misma casuística, la geometría Kelvin (llamada así en referencia al matemático e ingeniero William Thomson¹¹²) está basada en un tetradecaedro¹¹³, también pudiéndose definir tetracaidecahedro, en la cual ocho de sus caras están formadas por hexágonos de distinto tamaño y seis son cuadradas. Esta estructura, simula la disposición ideal de una espuma además de formar parte de un sistema cristalino¹¹⁴. Para su aplicación en catálisis lo interesante de esta estructura es, junto con la estructura diamante, la tortuosidad que puede albergar cuando se conecten los vértices del poliedro.

4.1.4 Estructura Gyroid

En el último caso, nuestra celda unidad está basada en superficie, concretamente en una superficie mínima triple periódica descubierta por Schoen en 1970¹¹⁵. Esta superficie no tiene planos de simetría y está asociada a estructuras adquiridas en el polimorfismo de los lípidos^{116,117}.

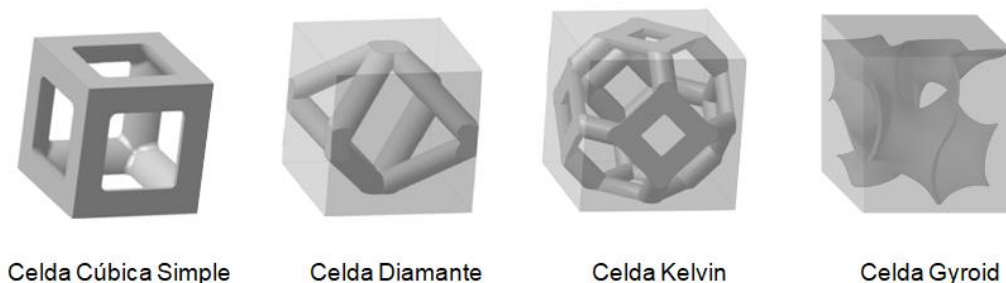


Figura 4.2. Celdas unidad de las distintas geometrías objeto de estudio

Tras la selección, el siguiente paso corresponde al diseño de microrreactores constituidos por las distintas geometrías seleccionadas. Esta tarea ha sido realizada mediante sinergia colaborativa en la que participaban alumnos de trabajo de fin de grado pertenecientes a Ingeniería mecánica y el trabajo propio del grupo de investigación donde se desarrolla esta tesis doctoral. Para el desarrollo de esta tarea, mediante un ordenador portátil con una gráfica capaz de soportar el diseño de monolitos (Intel Core i5 7th generation o superior) y un programa de diseño acorde (Fusion 360 ha sido el utilizado en su inmensa mayoría) ha sido más que suficiente para dar paso al diseño de las estructuras. Autodesk Fusion 360 es una de las

múltiples opciones que brinda la compañía Autodesk para el diseño CAD. Se ha hecho esta elección, ya que el programa cuenta con una interfaz muy intuitiva y ofrece herramientas CAD (diseño asistido por computadora), CAM (fabricación asistida por computadora) y CAE (ingeniería asistida por computadora). Fusion 360 muestra un entorno diferente al que se puede encontrar en otro tipo de software. Se basa principalmente en una nube, en la cual, se guardan los proyectos para un posible escenario de trabajo en conjunto. Esto no descarta la opción de poder exportar los proyectos en diferentes formatos, como es el .OBJ, .STL o .STEP. El proyecto se apoya en este software mayormente para el diseño de superficies con curvas controladas y sus operaciones posteriores. Además, proporciona todas las propiedades de los objetos diseñados (dimensiones, áreas, volúmenes, densidades), para los cálculos que se realizan¹¹⁸.

Para poder diseñar estos microrreactores se sigue la siguiente estrategia: estas celdas unidad de distinta índole se agrupan entre sí para formar estructuras en forma de disco. Estas estructuras en forma de disco se verán sometidas a evaluación, ya que con ellas se establecerán unos límites que ayudarán a establecer un grupo de aquellas geometrías con características óptimas para su posterior estudio catalítico en las etapas de control y validación. Una vez evaluadas y seleccionadas las mejores opciones, se podrán fabricar microrreactores completos con las características previamente definidas. Según la estrategia propuesta estos podrán ser de carácter modular, compuestos por estas POCS fabricadas en formato de disco (3 discos conforman un monolito siendo ensamblados mediante una carcasa), o microrreactores completos. La principal ventaja de estudiar un monolito modular es el control de la eficiencia debido a la versatilidad que ofrece de montaje, pudiendo así explorar la combinación de distintas geometrías, distintos gradientes de densidad o distintas concentraciones de agentes catalíticos.

Las geometrías strut-based fueron seleccionadas para su estudio en sistemas catalíticos modulares, donde los discos presentaban unas dimensiones iniciales de 12,7 x 12,7 x 10 mm, un tamaño de celda unidad fijo a 2 mm con valores de diámetro de strut variables entre 0,1 y 1 mm (Figura 4.3).

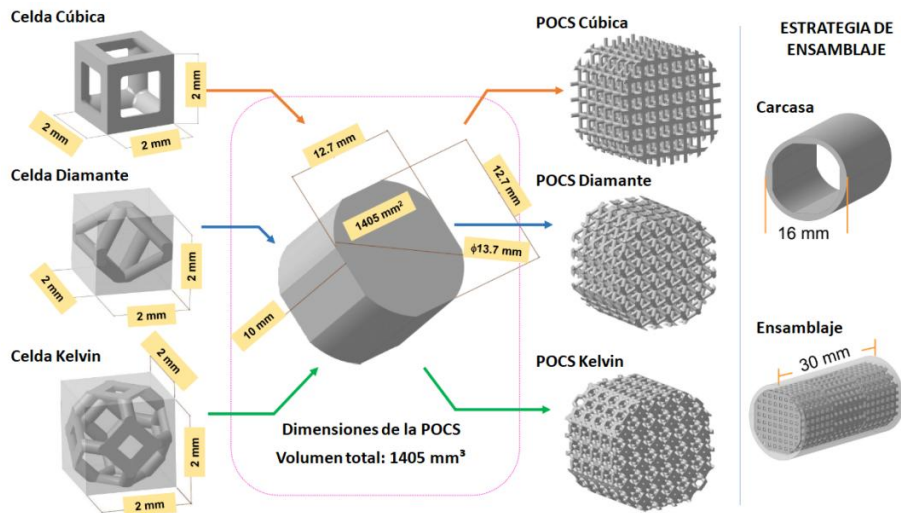


Figura 4.3 Patrón de construcción del monolito final utilizado en esta tesis doctoral. Se forman discos generados por apilamiento de celdas unidad de distintas geometrías strut-based

En el caso de la estructura sheet-based Gyroid se optó por la fabricación de monolitos completos, por lo que no se seguiría una estrategia modular. Las dimensiones para estos discos de geometría Gyroid se ajustaron a las comúnmente utilizadas en un monolito, siendo de 16 mm x 16 mm x 10 mm (XYZ), ya que esta estrategia no cuenta con el uso de carcasa. Los parámetros variables en este tipo de estructura serán el tamaño de celda y el espesor, tal y como se puede apreciar en la Figura 4.4 Esta variabilidad nos permitirá explorar cómo afecta el espesor o la densidad del monolito al rendimiento de la reacción en la etapa posterior de validación.

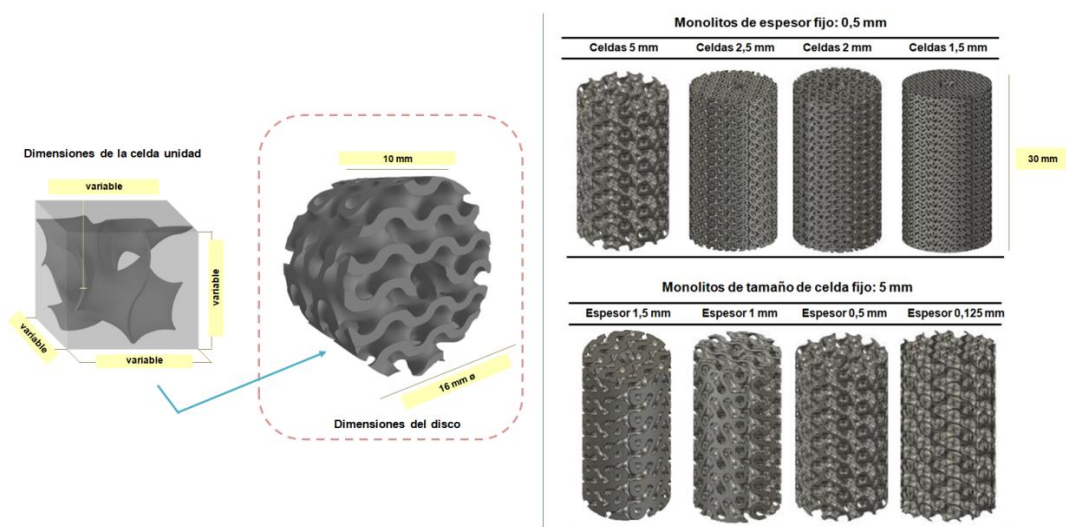


Figura 4.4. Celda unidad, disco y monolitos Gyroid

Cabe destacar que, para todos los discos y monolitos fabricados, se tuvo en cuenta la adición de un hueco de carácter cilíndrico (3,5 mm \varnothing) que albergará, en la etapa posterior de validación, un dispositivo empleado para controlar la distribución de temperatura sobre el monolito cuando es sometido a un proceso de reacción, el cual recibe el nombre de termopar.

Para la caracterización del material a utilizar, se pensó en diseños geométricos simples facilitando así el ensayo y la interpretación de resultados. Como primer ejemplo, el diseño de una placa cuadrada era interesante por la exposición de una amplia superficie donde estudiar composición, porosidad, temperatura de trabajo del material y, sobre todo, tener un mejor control de la dispersión de los *coatings* de catalizador sobre la superficie en la etapa de estudio y control. De modo complementario, para futura caracterización térmica del material con microscopio óptico, se ha preparado una geometría cilíndrica simulando la apariencia de un monolito real en el que se visualizará tanto su cambio estructural por acción de la temperatura, como el de un hueco con forma de prisma situado en el centro del cilindro. Este hueco nos aportará información de cómo afecta la temperatura a la forma de los canales del monolito (Figura 4.5).

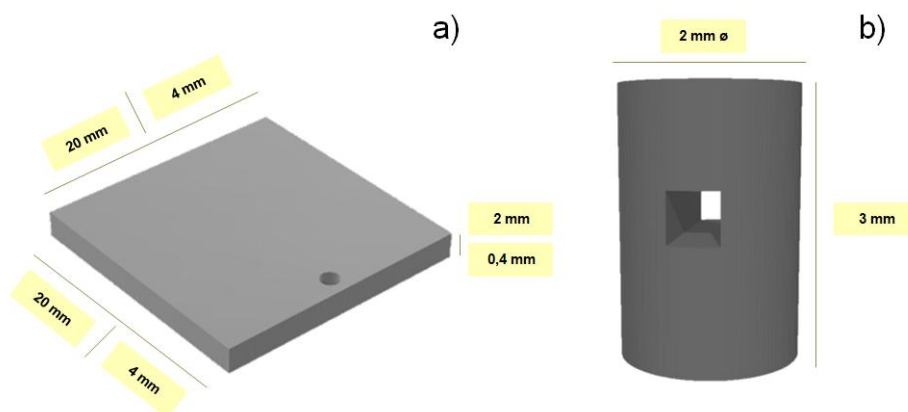


Figura 4.5 a) Diseño de placas cuadradas b) y cilindros para estudio de propiedades del material y distribución de coatings sobre la superficie

El tamaño de placa más grande se utilizaría para el control de *coating*, mientras que la más pequeña para ensayo FTIR, análisis de porosidad y estudio térmico Tg-DSC. Como puntualización, sobre la superficie y junto a uno de los cantos de la placa, se ha extruído un hueco cilíndrico para poder manipular esta placa con unas pinzas y un

alambre y no interferir en la distribución de los slurrys en la etapa de estudio y control de anclaje del catalizador.

Una vez diseñado el objeto a fabricar finalizaríamos con la etapa de ideación del producto, por lo que el siguiente paso es exportarlo en un formato legible por el software slicer, el cual, a su vez, va a preparar el archivo convirtiéndolo en un sólido por capas para que en la etapa de fabricación pueda ser así construido¹¹⁹.

4.2 Etapa de fabricación: optimización del proceso de fabricación

El equipo utilizado para la fabricación de los microrreactores catalíticos objeto de estudio es una impresora 3D de marca americana bajo el nombre de: FormLabs, marca de mayor representación de la tecnología SLA a nivel de escritorio a escala mundial. FormLabs Form 2 es el equipo seleccionado¹²⁰ (ver Figura 4.6), cuyas distintas especificaciones técnicas son recogidas en la

Tabla 4.1. Estas características indican el tamaño y peso de la impresora, longitud de onda y potencia del láser utilizado (región de UV) y características de la pieza impresa, tales como tamaño máximo y altura de capa mínima apta para la pieza.



Figura 4.6 Equipo seleccionado para estudio: FormLabs Form 2¹²⁰

Hardware							
Dimensiones	Peso	Temperatura operativa	Requerimientos de potencia	Especificaciones del láser	Conectividad	Trayectoria óptica	Control de impresora
33 x 33 x 52 cm	13 kg	Autocalentable a 35°C Tanque de resina autocalentable	100 - 240 V 1.5 A 50 / 60 Hz 65 W	Certificado EN 60825-1:2007 Producto láser clase I Láser ultravioleta 405 nm Láser de 250 mW	Wifi, Ethernet y USB	Protegida	Pantalla táctil interactiva con botón presionable
Propiedades de impresión							
Tecnología	Mecanismo de purga	Sistema de llenado	Volumen de fabricación	Altura de capa	Tamaño del puntero láser	Soportes	
EsterEOFotografía	Limpiador automático deslizante	Automatizado	145 x 145 x 175 mm	25, 50 y 100 micras	140 micras	Autogenerados Fácilmente extraíbles	

Tabla 4.1 Características técnicas del equipo FormLabs Form2¹²¹

PreForm es el nombre asignado al programa slicer propio de FormLabs. Este tipo de programa, que suele desarrollarse por cada casa comercial, tiene como función la de convertir el objeto previamente diseñado en CAD y exportado como archivo .STL u

.OBJ en el mismo objeto dividido por capas finas, cada una encima de la otra siguiendo el mismo patrón de diseño utilizado en el CAD. Además de esto, el objeto es configurado sobre una base de impresión de FormLabs virtual (Figura 4.7). Para ello y como primer paso, ha de conectarse vía WiFi o vía USB la impresora al ordenador donde se vaya a llevar a cabo el proceso de slicing, para que esta sea reconocida y se pueda trabajar sobre la base y características definidas por nuestra impresora (cabe destacar que los distintos modelos de FormLabs SLA tienen dimensiones de base de impresión distintas). Sobre esta base predefinida se importa el archivo y la pieza se genera automáticamente, pudiendo situarse en la posición deseada, girarla en todos los ejes, escalarla y añadir soportes por defecto o manualmente, pudiendo además editarlos por dimensión del punto de contacto, distancia del soporte, número de soportes, etc.

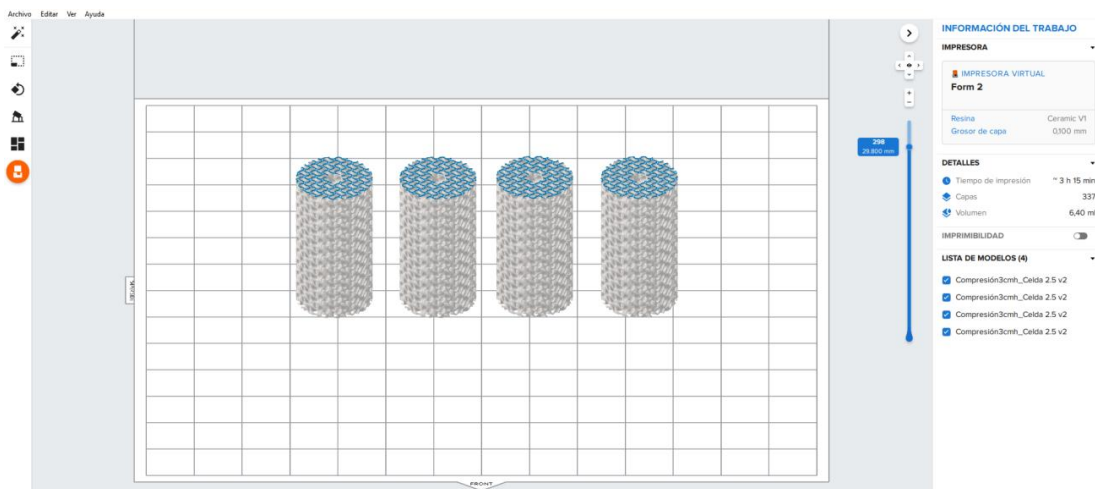


Figura 4.7 Ejemplo de visualización de diseños en PreForm.

Por último, se ha de elegir tanto el modelo de impresora como el material que se vaya a utilizar, ya que FormLabs trabaja con un sistema de identificación mediante chips para comprobar el tipo y la cantidad de material restante. Cabe destacar que la marca FormLabs prepara sus propias resinas. A pesar de que la impresora no impide totalmente probar con otras preparaciones fotopolimerizables, se recomienda utilizar las de su propia casa comercial. Debido a que la aplicación final que se le quiere proporcionar a las piezas requiere de cierta resistencia a la temperatura, se seleccionaron dos resinas concretas bajo el nombre: High Temp y Ceramic Resin. La resina High Temp, de carácter polimérico, alcanza hasta 238°C bajo ensayo de deflexión (HDT 0.45 MPa)¹²² que simula una situación de trabajo continuo, por lo que sirve para posibilitar el ensayo funcional con reacciones a baja temperatura, como la

ya investigada en el campo Preferential Oxidation (PROX, oxidación preferencial) del CO. Esta oxidación es utilizada para reducir concentraciones de monóxido de carbono en la producción eficiente de H₂, ya que este envenena al catalizador utilizado y disminuye por tanto el rendimiento de producción en reacciones tales como la Water Gas Shift (desplazamiento de gas de agua, que se produce en rangos de 150°C – 300°C)¹²³. Para reacciones de altas demandas térmicas, la resina de carácter cerámico (contiene polvo de sílice mezclado de manera homogénea en resina polimérica) ayudará a las piezas finales a resistir temperaturas de hasta 1000°C, y, por ende, aplicarlas en reacciones diversas de gran interés industrial como la reacción de Sabatier¹²⁴ (metanación de CO₂, que opera en torno a 400°C), donde se convierten sustancias que envenenan los catalizadores de reacción (en este caso el CO₂) en sustancias inocuas como el CH₄. Este tipo de conversión es interesante en la industria por la producción de gas natural sintético o síntesis de amoníaco (NH₃) de una manera renovable o producida a partir de biomasa¹²⁵.

La resina polimérica se utilizará para los sistemas modulares, mientras que el material cerámico será estudiado en sistemas monolíticos completos, ya que un sistema cerámico con carcasa provocaría fricción entre los materiales desembocando en el desgaste del mismo (Figura 4.8).



Figura 4.8 Resinas de FormLabs utilizadas en esta tesis doctoral¹²⁶ Formlabs. En: *Materiales*

FormLabs, paralelamente a su impresora, también proporciona un sistema de lavado denominado Form Wash o Washer, en el cual a las piezas una vez fabricadas se les aplica un baño automatizado en isopropilalcohol (IPA) para eliminar excedentes de resina sobre la superficie (Figura 4.9). Las piezas, una vez sumergidas, son sometidas

a una vibración aplicada en el fluido debido a un motor adjunto al equipo, llegando así el alcohol a todos los rincones de la pieza, incluso si albergan canales estrechos como es el caso.

Cada resina tiene un tiempo de exposición distinto al IPA, y viene indicado en la ficha de datos técnicos (technical data sheet, TDS) del equipo que proporciona la casa comercial como contenido descargable en su página web ^{127, 128}.



Figura 4.9 Equipo Form Wash en fase de lavado en IPA (izquierda) y una vez finalizado el proceso (derecha)¹²⁸

Form Cure es un dispositivo pensado para ser utilizado inmediatamente después de eliminar el exceso de resina sobre las piezas (Figura 4.10). En él, se somete la pieza a un ambiente calefactado y recibe radiación UV de una fuente de 13 leds multidireccionales situada dentro del dispositivo. Esta radiación UV extra permite a las cadenas poliméricas terminar de entrecruzarse y finalizar el proceso de endurecimiento y optimización de la resina, alcanzando las máximas propiedades mecánicas y térmicas que el material puede llegar a obtener ^{128, 129}.



Figura 4.10 Equipo Form Cure previamente (izquierda) y durante la etapa de postcurado (derecha)¹²⁸.

En el caso de la resina High Temp, es necesario un tratamiento térmico posterior al curado de 160°C durante 3 horas que permite que se alcancen el máximo de resistencia mecánica y térmica del material¹³⁰. Para alcanzar este nivel, se utilizó una estufa de laboratorio, de marca Memmert y modelo UF160. En el caso de la resina cerámica, es necesario realizar un proceso de sinterización de pieza, ya que tras imprimir se obtiene una pieza compuesta por un material transitorio que alberga una parte curada polimérica con el polvo de sílice embebido en su estructura. Esta fase de la pieza se denomina fase verde. Es tratamiento térmico posterior (Figura 4.11) elimina este polímero y une entre sí las partículas de sílice, alcanzado así la pieza un 100% de carácter cerámico. Debido a las altas demandas térmicas para este proceso, se ha utilizado un horno mufla de marca TecnoPiro y modelo ATR-902, con el que, con una rampa controlada estudiada y suministrada por la casa comercial Formlabs¹³¹, se conseguirá sistemas estructurados de carácter cerámico.

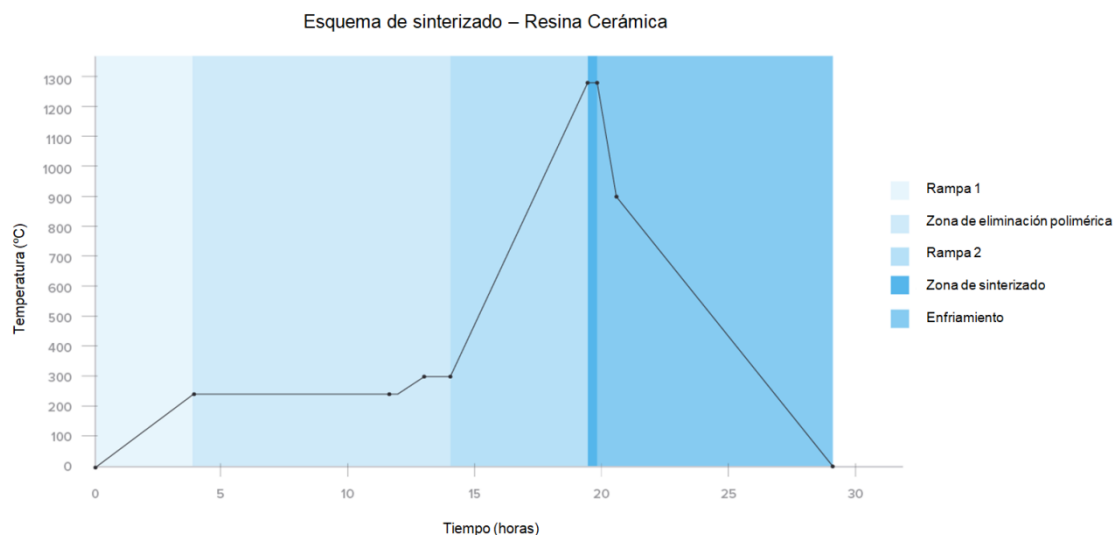


Figura 4.11 Esquema de cocción para resina cerámica¹³¹.

4.3 Etapa de estudio y control: *coatings* y ensayos analíticos

4.3.1 Ensayos de composición

Pese a que las resinas utilizadas vienen con su ficha técnica y de seguridad donde se puede ver la composición de las mismas, se quiso comprobar que ésta encajaba con lo que cabría esperar. La técnica de espectroscopía infrarroja mide la interacción de la radiación infrarroja con la materia bien por absorción, emisión o reflexión de la misma. Esta interacción hace que los enlaces en los grupos funcionales de las moléculas vibren, bien rotando, flexionándose, estirándose, etc. Estas acciones se reflejan en un espectro legible a través de la transformada de Fourier¹³² (espectroscopía infrarroja mediante transformada de Fourier, FTIR) que permite estudiar e identificar sustancias químicas o grupos funcionales tanto en forma sólida, líquida o gaseosa, así podríamos contrastar con los datos de composición presentes en la ficha técnica.

El equipo, bajo la marca Jasco y modelo FT-IR 6300 consta de un espectrómetro FTIR con un microscopio FTIR IRT-7000 acoplado (SCAI, Universidad de Jaén).

4.3.2 Ensayos físicos

Para establecer un conocimiento amplio de cada material a utilizar, es necesario para esta investigación realizar un estudio de fisisorción para conocer la naturaleza y

extensión de la superficie del material, y por tanto si sería propenso de incorporar un agente activo de reacción sobre la misma. Dicho de otro modo, se requiere conocer el nivel de porosidad final de las piezas al ser construidas mediante la técnica SLA. Para llevar a cabo este objetivo, se realiza un ensayo de adsorción / desorción de N₂ sobre la superficie de la muestra, permitiendo así generar una isoterma de adsorción que relaciona el volumen de N₂ adsorbido en función de su presión relativa. El comportamiento de la isoterma de adsorción para cada sólido permite establecer su área superficial específica, qué tipo de poros tiene y qué tamaños presentan éstos¹³³. La superficie específica, que se expresa en m²/g, representa la superficie accesible del material para la adsorción de un determinado adsorbato por unidad de masa, y corresponde a la suma de la superficie interna de los poros y la superficie externa de los granos. Esto se determina mediante el método BET que fue desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller en los años 40¹³⁴.

El equipo utilizado tiene bajo nombre ASAP 2020 de marca comercial Micromeritics¹³⁵, que además puede determinar el área superficial o específica mediante el modelo Langmuir, el volumen total y distribución de poros para un P/Po máximo, además del área específica frente a tamaño de poros mediante el método BJH (SCAI, Universidad de Málaga).

4.3.3 Ensayos térmicos

Paralelamente, es importante conocer los rangos óptimos de trabajo de los materiales objeto de estudio, ya que se van a someter a elevadas temperaturas. Aunque estos datos también vienen especificados en la ficha de datos técnicos o technical data sheet (TDS) de las resinas, es importante contrastar el proceso de optimización realizado con los datos que cabríamos esperar de nuestros dispositivos. Por ello, mediante la fabricación de muestras tipo para ambas resinas, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico (Tg) junto con un estudio de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En estos tipos de análisis, realizados simultáneamente, se mide la variación de peso de una muestra frente a la temperatura o el tiempo cuando se le aplica un programa de temperatura controlada y una atmósfera específica, además de obtener datos de entalpía, temperaturas de transición o de reacción en función de la temperatura de calentamiento, etc. Estos datos nos darán valores numéricos en cuanto a temperatura y a masa que nos ayudarán a interpretar a partir de qué

temperatura nuestra muestra empieza a transicionar de fase e incluso degradarse y, por ende, a perder propiedades.

El equipo utilizado fue un analizador termogravimétrico (TGA) SHIMADZU mod. TGA-50H con diseño de horno vertical y con una precisión máxima de 0,001 mg., para determinar así la pérdida de masa de la pieza tipo en condiciones de alta temperatura de trabajo. Para la calorimetría fue utilizado el equipo Calorímetro Diferencial de Barrido SHIMADZU mod. DSC-50Q donde se estudia el flujo de calor derivado de la muestra. El diseño del detector le proporciona sensibilidad suficiente como para analizar los materiales más difíciles con respuesta rápida y óptima relación señal/ruido, siendo un sistema capaz de detectar cambios de flujo de calor tan pequeños como 10 μ w. El equipo está especialmente diseñado para caracterización de polímeros y capaz de trabajar acorde a normas ASTM y DIN (SCAI, Universidad de Jaén).

Estos ensayos térmicos fueron complementados por un estudio que aporta un componente visual a estos datos, ya que muestra la variación geométrica con el tiempo y la temperatura, llevado a cabo mediante microscopio térmico bajo nombre comercial MicrOVis, de la empresa Camarr Elettronica. El microscopio térmico MicrOVis nos permite llevar a cabo análisis durante ciclos térmicos con la ayuda de un software instalado en un ordenador. Gracias a la elaboración electrónica de la imagen es posible detectar automáticamente propiedades como el ablandamiento de la muestra, sinterizado, esferificación y fundición (Laboratorio de investigación 005, Universidad de Jaén, Campus de Linares).

4.3.4 Ensayos de adsorción

Una vez obtenidas las piezas tanto con resina High Temp como con Ceramic, es de gran interés explorar distintos mecanismos de adsorción de agentes catalíticos a través de recubrimientos o *coatings* sobre la superficie de las mismas. Estos compuestos adsorbidos en la superficie del sistema la activarán y propiciarán a mejorar la eficiencia de reacción que tenga lugar en ella, ya que suelen ser intermediarios de reacción, sistemas de anclaje o catalizadores. Para este ensayo, se han utilizado las placas previamente diseñadas para las primeras pruebas de adsorción, previo paso a dar el salto a recubrimientos sobre discos y monolitos formados por las geometrías objeto de estudio. Como agentes de recubrimiento a utilizar para esta fase exploratoria destacan distintos tipos de óxidos que actúan como

soporte o anclaje de catalizadores metálicos (comúnmente se denominan a los recubrimientos con estas sustancias *washcoats*¹³⁶) y que presentan distintos grados de acidez. Esta acidez influirá en el grado de unión con la superficie del material y, por ende, afecta a la eficiencia del anclaje. Los óxidos metálicos utilizados son:

- Nyacol, líquido blanquecino que actúa como intermediario inorgánico para anclaje de catalizadores (*catalyst holder* en inglés) basado en coloides de Al_2O_3 y suministrado por la compañía Nano Technologies Inc.¹³⁷. Es un precursor muy común utilizado en el campo de catálisis química.
- Slurry acuoso basado en una mezcla de *catalyst holder* (Nyacol) y mezcla de micropartículas de óxidos de Cu-Ce que pueden actuar como catalizador. Esta mezcla se suele utilizar en reacciones de baja temperatura, por eso la utilización de soporte polimérico, en las que se lleva a cabo una oxidación comúnmente de CO o de hidrocarburos^{137, 138, 139}.
- Slurry acuoso de composición Nyacol – CeO_2 . Siendo el óxido de cerio común y altamente utilizado en la industria para una gran variedad de aplicaciones catalíticas^{140,141}.
- Slurry acuoso con composición Nyacol – ZrO_2 - HfO_2 . Estos óxidos son muy activos y tienen muy buena selectividad, incluso en ambientes que rondan los 200 °C. Pueden ser utilizados a su vez como anclaje para otros metales tales como Cu, para formar sistemas de alta eficiencia de conversión^{142, 143, 144}.
- Slurry acuoso Nyacol – Ni. Siendo el níquel un metal utilizado desde hace tiempo en la industria química como potencial catalizador^{145, 146, 147}.

4.3.5 Ensayos de microscopía

Para analizar visual y cualitativamente la dispersión de los *coatings* realizados sobre la superficie de los monolitos y entrada de los canales, se realiza un análisis superficial mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución, además de llevar a cabo un análisis elemental (EDX). Este tipo de ensayo aporta información de la morfología de las muestras, que, a diferencia de cualquier microscopio óptico, utiliza como fuente de iluminación un haz de electrones de longitud de onda muy corta que

interactúa con la muestra que provoca la generación de electrones secundarios provenientes de la muestra, que son los que permiten generar las micrografías. El EDX es un tipo de análisis químico que ofrece información acerca de la composición química de la muestra a partir de la radiación que emite ésta tras ser excitada con radiación electromagnética. Por tanto, permiten generar mapeos donde encontrar la distribución de elementos en una determinada zona de la muestra, seleccionada a partir de una micrografía generada por SEM. Las distintas micrografías obtenidas para esta investigación se obtuvieron a través del equipo Carl Zeiss Merlin FESEM (SCAI, Universidad de Jaén).

Como ensayo óptico complementario se llevó a cabo microscopía confocal, (equipo bajo marca comercial LEICA, modelo TCS SP5II, SCAI, Universidad de Jaén) a través de la cual se analiza mediante fluorescencia la dispersión del *coating*, resultando en imágenes coloreadas donde se aprecia la presencia del compuesto a lo largo de la superficie. Esto se debe a que el microscopio confocal utiliza una iluminación puntual, eliminando la información que está fuera del plano focal, generando así calidades de imagen óptimas en comparación con cualquier otro microscopio de fluorescencia. Además, mediante el montaje de micrografías consecutivas, se podría estudiar parcialmente el recubrimiento en el inicio de los canales pertenecientes al monolito.

4.4 Etapa de validación: ensayos en reacción

Para complementar la investigación se quiso explorar el desempeño funcional de los dispositivos fabricados, es decir, sus prestaciones catalíticas. El equipo utilizado para ello fue un sistema de reacción Microactivity Reference diseñado por la empresa Eng&Tech®. Los productos de reacción fueron analizados y cuantificados empleando un cromatógrafo marca Agilent® 7890^a, conectado en línea a la salida del reactor y provisto de dos columnas Hayesep® Q, una Porapak® y dos tamices moleculares 5^a (CSIC Sevilla). El sistema de detección consta de un detector de conductividad térmica (TCD) y la cuantificación se realizó empleando el nitrógeno como patrón interno.

La primera reacción seleccionada para esta exploración, como ya se ha propuesto anteriormente, es la oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (CO-PROX), con la que se analizó no sólo el carácter oxidante de la muestra en un medio altamente reductor, sino también su capacidad para conducir la reacción de forma selectiva hacia la oxidación de CO evitando la de H₂. Los gases empleados en la reacción y sus

respectivos niveles de pureza, fueron: CO (Air Liquide; 99,997%), O₂ (Air Liquide; 99,999%), H₂ (Abelló Linde; 99,999%), N₂ (Abelló Linde; 99,999%), He (Abelló Linde; 99,999%), aire sintético (Abelló Linde; 21% O₂ – 79% N₂ ± 0.5% absoluto) y CO₂ (Air Liquide; ≥ 99,98%). La reacción se llevó a cabo a presión atmosférica, depositando el monolito en el interior de un reactor tubular de acero inoxidable de 16 mm ø de lecho fijo.

Se procedió a activar el microrreactor antes de la reacción en una atmósfera oxidante, pasando un flujo de 50 mL/min de N₂ a 230 °C durante 6 horas, y posteriormente un flujo de 50 mL/min de aire a 230 °C otras 6 horas. Una vez activado el catalizador, se hizo pasar la mezcla reactiva de gases por bypass para tener las concentraciones de referencia antes de cada reacción para posteriormente iniciar el contacto con el catalizador presente en el sistema estructurado fabricado, con una carga de 200 mg sobre su superficie. La mezcla reactiva poseía un flujo de 200 mL/min para mantener la misma relación de flujo total/carga de catalizador y estaba compuesta por CO y O₂ con concentraciones por debajo del 1% v/v para cada uno, un 50 % v/v para el H₂ y la restante se obtenía con N₂. La temperatura de trabajo se incrementaba en 25°C/min hasta los 225°C.

Los niveles de conversión de CO (Conv. CO) y de selectividad del CO hacia la conversión de CO₂ (Sel. CO₂) se calcularon de acuerdo a las siguientes ecuaciones, respectivamente.

$$Conv. CO = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100$$

$$Sel. CO_2 = \frac{[CO_2]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100$$

Para los monolitos de carácter cerámico, la reacción a explorar con los sistemas impresos será la metanación de CO₂ o reacción de Sabatier, dada su alta demanda térmica en reacción. Se utilizó el mismo equipo, realizando un pretratamiento de activación con H₂ cuyo flujo es de 50 ml/min hasta alcanzar los 600°C en una rampa controlada de 10°C min. Una vez alcanzados los 600°C, se mantienen durante 2 horas para posteriormente dejar enfriar el dispositivo con una corriente de N₂ de flujo 50 ml/min. Una vez que el dispositivo ha disminuido la temperatura hasta 100°C, se inyecta la mezcla reactiva a través de bypass, con flujo total de 100 ml/min, compuesta

de CO₂ a 15 ml/min, H₂ a 60 ml/min y N₂ a 25 ml/min. Una vez que la mezcla pasa al reactor, se realiza un tratamiento térmico ascendente de 10°C/min hasta los 500°C.

Los niveles de conversión de CO₂ (Conv. CO₂) y de selectividad del CO₂ hacia la conversión de CH₄ (Sel. CH₄) y CO (Sel. CO) se calcularon de acuerdo a las siguientes ecuaciones, respectivamente.

$$\text{Conv. CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2]_{in} - [\text{CO}_2]_{out}}{[\text{CO}_2]_{in}} \times 100$$

$$\text{Sel. CH}_4 = \frac{[\text{CH}_4]_{out}}{[\text{CO}_2]_{in}} \times 100$$

$$\text{Sel. CO} = \frac{[\text{CO}]_{out}}{[\text{CO}_2]_{in}} \times 100$$

En el siguiente capítulo (Resultados y Discusión) se analizarán los resultados obtenidos por los distintos ensayos realizados y aquí citados.

4.5 Referencias de capítulo

- 103 Formlabs. En: guía para la estereolitografía
URL: <https://formlabs.com/blog/ultimate-guide-to-stereolithography-sla-3d-printing/>
- 104 L. Guo y C. Li (2018). *Parameter Analysis and Numerical Simulation of Hydrogen Production by Steam Reforming of Dimethyl Ether*. Journal of Power and Energy Engineering 06 (11): 1-11, doi: 10.4236/jpee.2018.611001
- 105 O. Al-Ketan, R. Rowshan y R.K. Abu Al-Rub (2018). *Topology-mechanical property relationship of 3D printed strut, skeletal, and sheet based periodic metallic cellular materials*. Additive Manufacturing 19, 167-183, doi: 10.1016/j.addma.2017.12.006
- 106 M. Lämmermann, et al (2018). *Periodic open cellular structures (POCS) for intensification of multiphase reactors: Liquid holdup and two-phase pressure drop*. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification 126, 178-179, doi: 10.1016/j.cep.2018.02.027
- 107 C.Y. Chaparro-Garnica et al (2019). *Design of monolithic supports by 3D printing for its application in the preferential oxidation of CO (CO-PrOx)*. ACS Applied Materials & Interfaces 11, 40, 36763-36773, doi: 10.1016/j.cep.2018.02.027
- 108 A. Davó-Quiñonero et al (2019). *Improved asymmetrical honeycomb monolith catalyst prepared using a 3D printed template*. Journal of Hazardous Materials 368, 638-643, doi:10.1016/j.jhazmat.2019.01.092
- 109 O. Al-Ketan et al (2019). *Additive manufacturing of architected catalytic ceramic substrates based on triply periodic minimal surfaces*. Journal of the American Ceramic Society 102, 6176-6193, doi:10.1111/jace.16474
- 110 S.B. Herrera, J.I. Ulargui. *Introducción al conocimiento de materiales*. Cuadernos de la UNED.

- 111 M. De Graef, M. E. McHenry. *Structure of materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*. Cambridge (2012).
- 112 Wikipedia. En: William Thomson
URL: https://en.wikipedia.org/wiki/William_Thomson,_1st_Baron_Kelvin
- 113 M. F. Ashby, H. Shercliff, D. Cebon. *Materials: Engineering, Science Processing and Design*. Elsevier Science. (2019)
- 114 W. Kung. *Geometry and Phase transitions in colloids and polymers*. World Scientific. (2009)
- 115 M. Leary. *Design for additive manufacturing*. Additive manufacturing materials and technologies, Elsevier. (2019)
- 116 Ken Brakke Blog. En: TPMS. Gyroid
URL: <http://facstaff.susqu.edu/brakke/evolver/examples/periodic/gyroid/gyroid.html>
- 117 Ken Brakke Blog. En: Schoen. Gyroid
URL: <http://facstaff.susqu.edu/brakke/aux/gyroid/schoenletter.html>
- 118 C. Lerma Villar (2021). *Fabricación de microrreactores con estructura tipo espuma regular mediante impresión 3D empleando resinas cerámicas*. Trabajo de fin de Grado en Ingeniería Mecánica. Escuela Politécnica Superior de Linares, Jaén.
- 119 I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker. *Additive Manufacturing Technologies: 3D printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing*. Springer. (2021).
- 120 Formlabs. En: Equipos
URL: <https://formlabs.com/es/3d-printers/form-2/>
- 121 Formlabs. En: Especificaciones técnicas
URL: <https://formlabs.com/es/3d-printers/form-2/tech-specs/>

- 122 Formlabs. En: Materiales
URL: <https://formlabs.com/materials/engineering/#high-temp-resin>
- 123 N. Nuñez *et al* (2017). *Oxidación preferencial de CO utilizando catalizadores de Pt/Al₂O₃ modificados con Co*. 4as Jornadas ITE, Facultad de Ingeniería Universidad Nacional la Plata, Argentina.
- 124 R. Stefan *et al*. *Review on methanation – from fundamentals to current projects*. Fuel, 166. (2016).
- 125 A. Mamun, *et al*. *Enhancement of methane concentration by removing contaminants from biogas mixtures using combined method of absorption and adsorption*. International Journal of Chemical Engineering. (2017).
- 126 Formlabs. En: Materiales
URL: <https://formlabs.com/materials>
- 127 Formlabs. En: FormWash
URL: <https://support.formlabs.com/s/article/Using-Form-Wash?language=es>
- 128 Formlabs. En: Post-processing
URL: <https://formlabs.com/es/post-processing/wash-cure/>
- 129 Formlabs. En: Form Cure
URL: <https://support.formlabs.com/s/article/Using-Form-Cure?language=es>
- 130 Formlabs. En: Materials Library
URL: https://formlabs-media.formlabs.com/datasheets/1901266-TDS-ENUS-0_1.pdf
- 131 Formlabs. En: Soporte
URL: <https://support.formlabs.com/s/article/Firing-and-Glazing-CeramicResin?language=es#:~:text=Parts%20printed%20with%20Ceramic%20Resin%20are%20fired%20at%20temperatures%20between,%C2%B0C%20for%205%20minutes.>

- 132 Transformada de Fourier. En: John H. Mathews
URL: <http://math.fullerton.edu/mathews/c2003/FourierTransformMod.html>
- 133 G. Leofanti *et al.* (1998). *Catalysis Today* 41, 207-219.
- 134 S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller (1938). *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319.
- 135 Universidad de Málaga. En: SCAI
URL: <https://www.scai.uma.es/areas/aqcm/asp/asp.html>
- 136 Dieselnet. En: Technology Guide
URL: https://dieselnet.com/tech/cat_mat.php
- 137 Nyacol. En: Nano Technologies, Inc.
URL: <https://www.nyacol.com/>
- 138 F. Dong *et al.* (2019). *Morphology effects on surface chemical properties and lattice defects of Cu/CeO₂ catalysts applied for low-temperature CO oxidation*. *Scientific Reports* 9, 12056. DOI: 10.1038/s41598-019-48606-2
- 139 J. Zhang *et al.* (2020). Enhanced moisture resistance of Cu/Ce catalysts for CO oxidation via Plasma-Catalyst interactions. *Epub Jul 22*.
DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.127739
- 140 B. Solsona *et al.* (2017). *Total oxidation of propane using CeO₂ and CuO-CeO₂ catalysts prepared using templates of different nature*. *Catalysts*, 7(4), 96. Doi: 10.3390/catal7040096
- 141 T. Montini *et al.* (2016). *Fundamentals and catalytic applications of CeO₂ – Based Materials*. *Chem. Rev.* 116, 10, 5987-6041. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00603
- 142 *Nuclear Science Abstracts* (1973). United States atomic energy commission. Volumen 27, 4918-7333, 493.

- 143 S.M. Woodley *et al.* (2006). *Properties of small TiO₂, ZrO₂ and HfO₂ nanoparticles*. J. Mater. Chem., 16, 1927-1933. DOI: 10.1039/b600662k
- 144 A.G. Sato *et al.* (2013). *Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behaviour of supported Cu catalysts for ethanol conversion*. Journal of Catalysis 307, 1-17. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.06.022
- 145 F. Zhang y X. Huang (2009). *Study on the preparation conditions of Ni/Al₂O₃ catalysts to selective hydrogenation of butadiene in FCC C₄ fraction*. Petroleum Science and Technology, 27:3, 291-301, DOI: 10.1080/10916460701707653
- 146 J. Gao *et al.* (2013). *Ni/Al₂O₃ catalysts for CO methanation: effect of Al₂O₃ supports calcined at different temperatures*. Journal of Energy Chemistry, 22, 919-927. DOI: 10.1016/S2095-4956(14)60273-4
- 147 M. Khzouz *et al.* (2013). *Characterization and activity test of commercial Ni/Al₂O₃, Cu/ZnO/Al₂O₃ and prepared NiCu/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production from methane and methanol fuels*. International Journal of hydrogen energy, 38: 1664-1675. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.026

5. Resultados y discusión

Resumen capítulo

En este capítulo se presentará y analizará toda la información generada a raíz del desarrollo de la etapa investigativa de la presente tesis doctoral. Siguiendo el orden preestablecido, se mostrarán primero los resultados concluyentes obtenidos en la etapa dedicada a la ideación y validación de diseño de los sistemas estructurados, abordando seguidamente la optimización del proceso de fabricación de los mismos para concluir con la exploración para su posible aplicabilidad como soportes catalíticos.

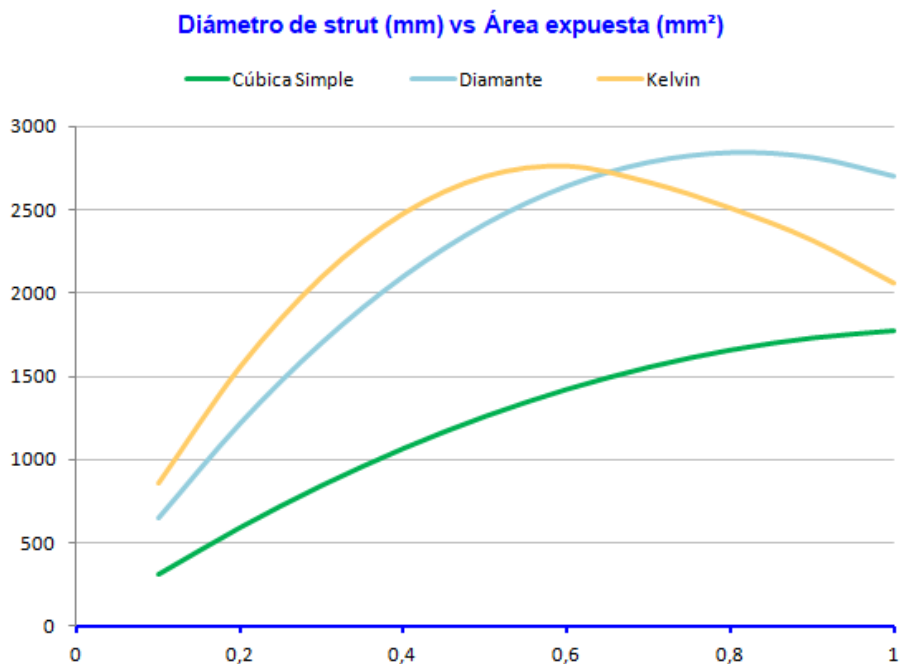
5.1 Etapa de ideación: Diseño de reactores microestructurados

El primer paso consistió en parametrizar las distintas geometrías objeto de estudio mediante el programa CAD de diseño Autocad Fusion 360, por lo que se plasmarán a continuación las observaciones más relevantes extraídas de cada una de ellas. Complementariamente, en el apartado de Anexos I. de la presente tesis doctoral se podrán visualizar todos los datos estudiados de forma tabulada y comentada.

Uno de los parámetros más importantes a la hora de diseñar un sistema estructurado que potencialmente tenga aplicación como soporte catalítico es su área geométrica expuesta, dado que es sobre ella donde se aplicará el recubrimiento con especies catalíticamente activas y donde se puede analizar la cantidad depositada. En el caso de los sistemas estructurados tipo POC, el área expuesta viene a su vez definida por parámetros como el volumen de la celda unidad, el diámetro de strut en las geometrías strut-based o del espesor de las capas en las geometrías sheet-based, como es el caso de la geometría Gyroid. De acuerdo a esto, la modificación sistemática de dichos parámetros en el diseño de POCS podría permitir la creación de un método de selección donde dimensiones de celda, struts o espesores estén asociados a determinados valores de área expuesta. Esto quiere decir que se podría llegar a la situación en la que si se busca un estructurado con cierta geometría y una determinada área, se pueda interpolar qué dimensiones deben tener las celdas y los struts de cara a la fabricación.

5.1.1 Limitaciones de diseño de los sistemas strut-based

Siguiendo este objetivo y comparando las estructuras strut-based entre sí, se pueden apreciar los datos obtenidos en la Gráfica 5.1, donde se establece la relación entre el diámetro de strut y el área expuesta correspondiente por disco teniendo en cuenta diámetros de strut variables entre 0,1 mm y 1 mm a volumen de celda fijo de 8 mm³.



Gráfica 5.1 Relación entre área expuesta y diámetro de strut en las geometrías CS, Diamante y Kelvin utilizando celdas unitarias de 2 x 2 x 2 mm

En todos los casos se observa que el aumento del diámetro de los struts genera una tendencia creciente del área expuesta, siendo las estructuras Diamante y Kelvin las que presentan áreas expuestas superiores en el rango de dimensiones evaluadas. El máximo de área expuesta de ambas se alcanza en torno a 2700 mm² para a continuación observar un descenso de dicha propiedad. De forma puntual, si bien el máximo de área expuesta de las estructuras Diamante y Kelvin es muy similar, en el caso de esta última se logra con diámetros de struts más pequeños. Este hecho se puede aclarar a raíz de un ejemplo como el de la Figura 5.1, donde se muestran dos casos extremos en los que se aumenta tanto el diámetro de los struts en un disco de geometría Kelvin que se genera un taponamiento de la propia estructura, lo cual concuerda con el hecho de que, conforme va creciendo el diámetro de los struts, se va aumentando el área expuesta hasta llegar a un límite donde la relación se vuelve inversamente proporcional (tal y como se observa en la Gráfica 5.1) y finalmente se taponan, convirtiéndose en un bloque sin apenas porosidad interna.

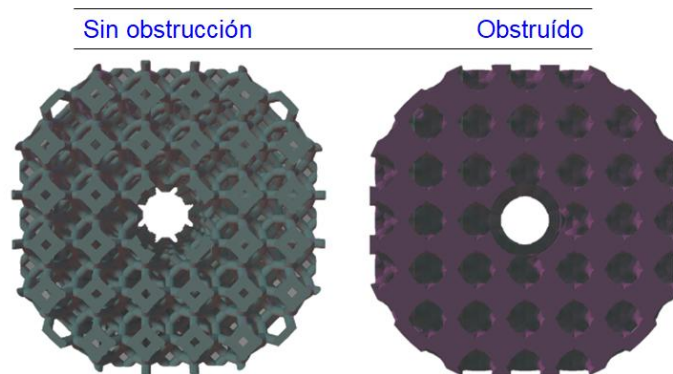


Figura 5.1 Taponamiento de la estructura Kelvin debido al incremento del diámetro de strut (derecha).

A raíz de este control necesario sobre las estructuras, se llevó a cabo un estudio de viabilidad para las tres geometrías strut-based en función del diseño y todos los diámetros de strut evaluados, cuyo resultado puede verse de forma resumida y tabulada a continuación en la Tabla 5.1.


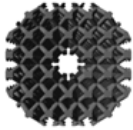

			
Diámetro de strut (mm)	Estructura Cúbica Simple	Estructura Diamante	Estructura Kelvin
0,1	✓	✓	✓
0,2	✓	✓	✓
0,3	✓	✓	✓
0,4	✓	✓	✓
0,5	✓	✓	✓
0,6	✓	✓	✓
0,7	✓	✓	✗
0,8	✓	✓	✗
0,9	✓	✓	✗
1	✓	✓	✗

Tabla 5.1 . Limitaciones en diseño en las estructuras poliméricas strut based, en relación con el diámetro de strut

Esta limitación observada estrecha la ventana de viabilidad tal y como se refleja en la Tabla 5.1 y, por ende, se limita comparación directa entre las tres estructuras.

5.1.2 Limitaciones de diseño del sistema sheet-based

Para estudiar el área expuesta en el caso de los monolitos cerámicos formados por celdas unidad Gyroid, al no disponer de struts como en las otras tres geometrías y al ser una única geometría a estudiar, se realizarán iteraciones con distintos volúmenes de celda unidad tal y como se expuso en el apartado de materiales y metodología. Este resultado generará unos monolitos más densos y compactos que otros, por lo que se hizo necesario encontrar de nuevo una correlación en la que la densidad no sea crítica a la hora de la fabricación ni genere taponamiento de canales. Debido a este motivo, se pudieron encontrar ciertas limitaciones para esta geometría relacionadas directamente con el espesor o grosor de la superficie que forma el sistema Gyroid y el tamaño de celda unitaria. Los límites permitidos corresponden con los espesores $e = \frac{t}{2} \text{ mm}$ y $e = 0,125 \text{ mm}$, donde e es el espesor y t el tamaño de celda. Cuando el espesor coincide con la mitad del tamaño de celda, $e = \frac{t}{2} \text{ mm}$, los canales se taponan debido al contacto generado entre las aristas que forman la superficie Gyroid, tal y como se muestra en la Figura 5.2. Por tanto, para espesores mayores que esta relación existe también incompatibilidad en diseño. El límite establecido en 0,125 mm se establece por ser cercano a los límites de impresión del equipo utilizado.

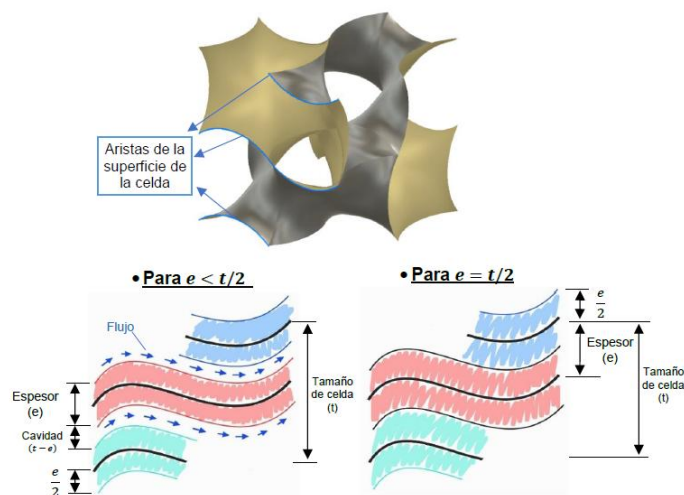



Figura 5.2 Incompatibilidad espesor con tamaño de celda en sistema Gyroid¹⁴⁸

El estudio de viabilidad en diseño para la estructura Gyroid en formato de disco se muestra en la Tabla 5.2, en el cual los espesores de la superficie varían entre 1,5 mm y 0,125 mm en relación a los tamaños de celda expuestos anteriormente.



Esesor (mm)	Celdas 5 ³ mm ³	Celdas 2.5 ³ mm ³	Celdas 2 ³ mm ³	Celdas 1.5 ³ mm ³
1,5	✓	✗	✗	✗
1,25	✓	✗	✗	✗
1	✓	✓	✗	✗
0,75	✓	✓	✓	✗
0,5	✓	✓	✓	✓
0,25	✓	✓	✓	✓
0,125	✓	✓	✓	✓

Tabla 5.2 Limitaciones en diseño en las estructura sheet-based cerámica Gyroid, en relación con el espesor y volumen de celda

La conclusión extraída al comparar distintos volúmenes de celda (y por tanto densidad final del disco) es que cuanto más pequeños son presentan más incompatibilidades en cuanto a diseño, principalmente por el motivo expuesto anteriormente, por lo que esto hace que se estreche el campo de actuación de la propia investigación.

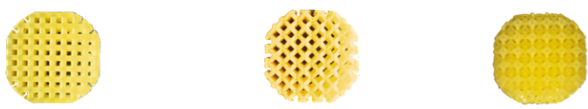
5.2 Etapa de fabricación: optimización del proceso de fabricación

En este apartado se analizarán de manera detallada todas las etapas y procesos que componen la fabricación de los sistemas estructurados. Esta información arrojará elementos determinantes para la validación de geometrías, escoger las dimensiones más adecuadas, calcular tolerancias, evaluar la dificultad de fabricación y planificar el post-proceso adecuado.

5.2.1 Obtención del rango óptimo de fabricación de los sistemas strut-based

La validación de piezas impresas ayuda a delimitar aún más la horquilla óptima de trabajo. Es por ello que los valores óptimos de las distintas magnitudes estudiadas han sido seleccionados tras varias etapas de impresión “prueba – error”, como es el caso de los diámetros de strut adecuados, la tolerancia disco – carcasa (entendiendo el

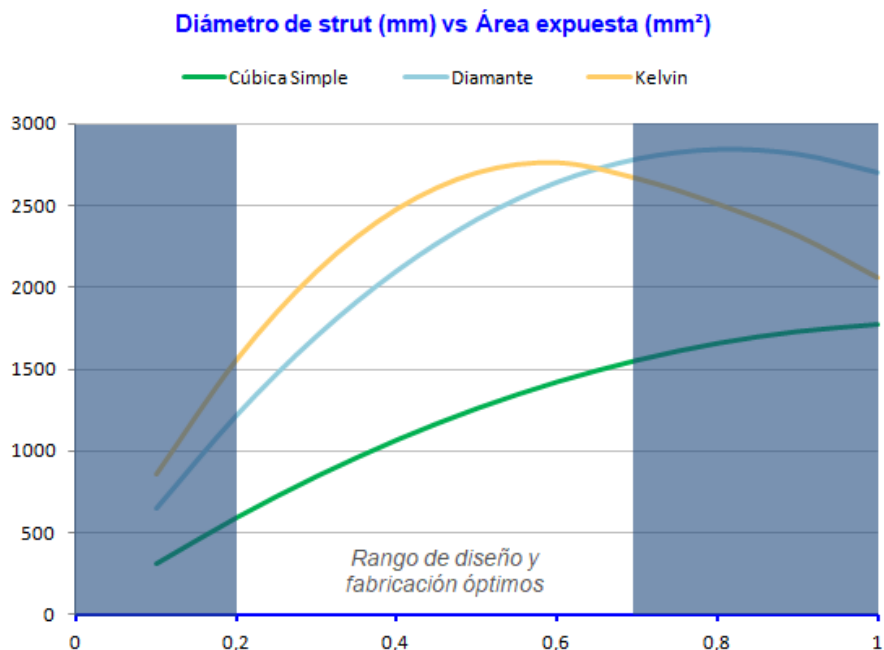
concepto tolerancia a la distancia entre la carcasa y el disco que hace que ambos sistemas encajen a la perfección y no presenten dificultades a la hora de su acople, tales como desprendimiento o sobredimensión), volúmenes del sistema, fracciones ocupadas, incompatibilidades en diseño e imprimibilidad. En la Tabla 5.3 se resalta qué estructuras tienen problemas y cuáles no tras la impresión.



Diámetro de strut (mm)	Estructura Cúbica Simple	Estructura Diamante	Estructura Kelvin
0,1	✘	✘	✘
0,2	✔	✔	✘
0,3	✔	✔	✔
0,4	✔	✔	✔
0,5	✔	✔	✔
0,6	✔	✔	✔
0,7	✔	✔	✔
0,8	✔	✔	✔
0,9	✔	✔	✔
1	✔	✔	✔

Tabla 5.3 Limitaciones de impresión en las geometrías strut-based

Los diámetros más bajos tienden a quebrarse, por lo tanto son más difíciles de manipular. Esto resulta en una nueva limitación de fabricación que estrecha el cerco de trabajabilidad, por lo que relacionando la gráfica diámetro de strut con área expuesta y teniendo ahora en cuenta estas limitaciones de la fabricación para las variables seleccionadas, se puede acotar una zona de trabajabilidad que se muestra en la Gráfica 5.2.



Gráfica 5.2 Rango óptimo de trabajo, teniendo en cuenta limitaciones de diseño y fabricación en los discos strut-based

Conociendo el rango de diseño y fabricación óptimo para las estructuras strut-based objeto de estudio, se pueden, por tanto, establecer las variables físicas óptimas de cada una de ellas. Las estructuras escogidas como las más óptimas respetando este rango anteriormente mencionado son aquellas que presentaban una superficie expuesta comparable, aunque esto variara el diámetro de strut. En la Tabla 5.4 se encontrarán de forma abreviada las magnitudes físicas más relevantes para la opción escogida de cada estructura, mientras que en el Anexo I se presentan más detalles sobre el resto de opciones estudiadas.




			
	Estructura Cúbica Simple	Estructura Diamante	Estructura Kelvin
Volumen de celda (mm ³)	8	8	8
Diámetro de strut (mm)	0,6	0,5	0,4
Área expuesta (mm ²)	1424,2	2416,6	2473,4
Fracción sólida del disco (%)	18,3	22,2	21,1

Tabla 5.4 Estructuras strut-based óptimas asociadas a variables físicas más relevantes

Se puede apreciar como las estructuras Diamante y Kelvin presentan unos valores de superficie específica bastante superiores, por lo que son propensas a ser evaluadas en etapas posteriores.

De manera complementaria, para estudiar la tolerancia entre los discos y la carcasa que los englobará para formar el monolito final, se llevó a cabo una iteración repetida de fabricación y ensayo dimensional y de encaje hasta dar con el valor adecuado de ajuste, el cual se fijó en 0,25 mm (Figura 5.3).

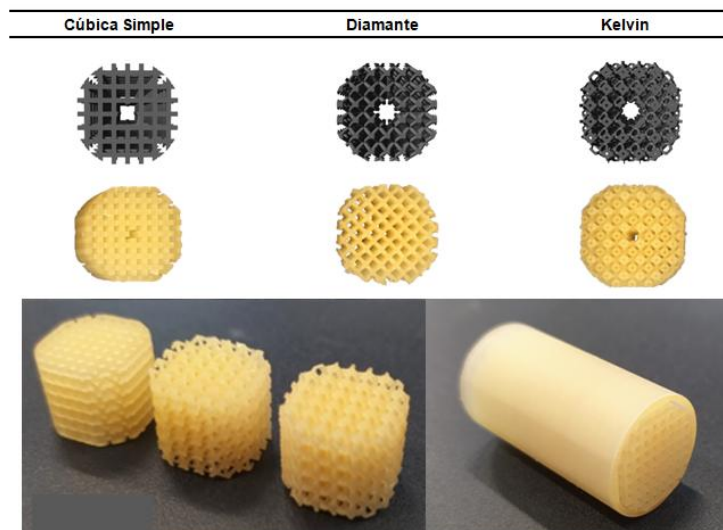


Figura 5.3 Discos de estructuras Cúbica Simple, Diamante y Kelvin (izquierda a derecha) y montaje en carcasa formando un dispositivo monolítico

5.2.2 Obtención del rango óptimo de fabricación del sistema sheet-based

Siguiendo los mismos pasos que con las estructuras poliméricas strut-based y tras las pruebas de impresión, se encontraron limitaciones en el sistema cerámico Gyroid que hacen descartar algunas combinaciones. En la Figura 5.4 se muestran de forma gráfica, mientras que en la Tabla 5.5 se agrupan y esquematizan las opciones más viables para la fabricación de la misma manera que en los casos anteriores.

En primer lugar, fabricar tanto monolitos como discos de celdas unidad de volumen de celda inferior a 2^3 mm^3 induce a que aparezcan una serie de deformaciones que pueden agruparse de la siguiente manera¹⁴⁸:

- Deformaciones tipo campana

Durante la etapa de impresión, la resina cerámica ocluida en las celdas unidad tiende a fluir por gravedad y caer en el tanque de resina. Si las celdas unidad son demasiado

pequeñas, la velocidad de flujo cae drásticamente, llegando a acumularse al final del monolito creado. De forma simultánea, la etapa posterior de lavado puede dejar restos en esta zona debido a la inaccesibilidad y por tanto ineffectividad del IPA. En la etapa de sinterizado, al disponer de mayor cantidad de resina esta zona del monolito, presenta más resistencia a la merma dimensional de la pieza por sinterización, creando así esta forma característica en el monolito final. Al proceso de merma en las piezas le será dedicado un punto en un apartado posterior de este capítulo de tesis.

- Curvatura y agrietado

La acumulación de resina en las celdas de menor volumen y por tanto mayor densidad de estructurado genera otra problemática. Debido al propio peso generado, las capas que se va depositando de material se pueden ir despegando unas de las otras generando grietas o deformaciones tipo curvatura en las piezas, las cuales desencadenan en la rotura del sistema estructurado de forma parcial durante la fase verde, acentuándose sobre todo en monolitos completos. Aunque este tipo de deformaciones no esté presente a simple vista, recibir un estrés térmico como en la etapa posterior de sinterizado propicia su aparición, anulando por completo la función del monolito, por lo que se descartarían para la posterior etapa de sinterización y estudio de reacción.

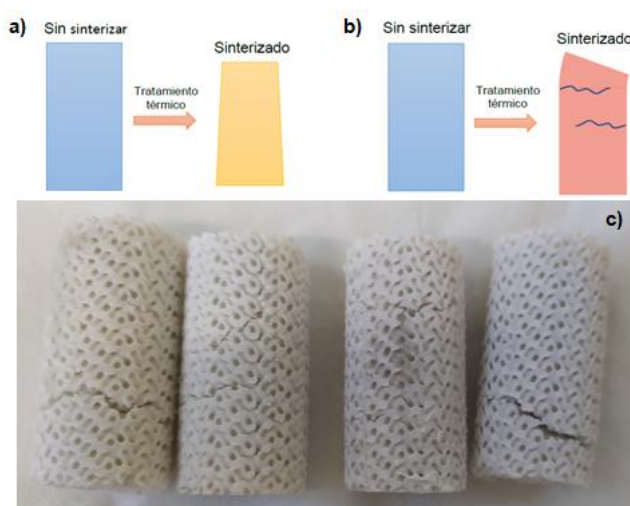



Figura 5.4 Errores que podrían darse en la etapa de fabricación: (a) Deformación tipo campana. (b) Curvatura y agrietado. (c) Grietas surgidas directamente tras etapa de lavado en monolitos Gyroid de bajo volumen de celda

De modo complementario a lo expuesto anteriormente, espesores de superficie extremadamente bajos como es en el caso de 0,125 mm, hacen que las muestras obtenidas sean muy quebradizas al igual que ocurre en la resina polimérica, llegando incluso a romperse en la fase verde de pre-sinterizado. Estos resultados coinciden con los obtenidos por O. Santoliquido *et al.*¹⁴⁹, ya que concluyeron que sus sistemas strut-based impresos en resina cerámica presentaban errores por debajo de diámetros de strut de 0,2 mm. El resto de incompatibilidades son por diseño, ya que como se ha explicado en el apartado anterior, cuando el espesor supera la mitad del tamaño de celda, las vías o canales se tocan y taponan. Estas conclusiones halladas para las geometrías sheet-based generan al igual que en los sistemas poliméricos un escenario donde se puede trabajar con un abanico de microestructurados impresos cuya utilización como soportes catalíticos será explorada en secciones posteriores (ver Tabla 5.5).



Espesor (mm)	Celdas 5 ³ mm ³	Celdas 2.5 ³ mm ³	Celdas 2 ³ mm ³	Celdas 1.5 ³ mm ³
1,5	✓	✗	✗	✗
1,25	✓	✗	✗	✗
1	✓	✓	✗	✗
0,75	✓	✓	✓	✗
0,5	✓	✓	✓	✗
0,25	✓	✓	✓	✗
0,125	✗	✗	✗	✗

Tabla 5.5 Limitaciones de diseño e impresión para la geometría Gyroid

Respecto al área expuesta de los discos Gyroid, se podrían comparar con la asociada a las geometrías basadas en struts si tenemos en cuenta las celdas unidad utilizadas de volumen 2³ mm³ (Ver Tabla 5.6). A medida que la celda unidad Gyroid se va haciendo más pequeña, la superficie expuesta crece siendo bastante superior a la que presentan las estructuras strut-based, ya que al estar compuesta de superficies conectadas es lógico que el área de exposición al catalizador sea mucho mayor. De la misma manera, para los discos cerámicos se tuvieron en cuenta otras dimensiones ligeramente superiores a los discos poliméricos, tal y como se desarrolló en el apartado de Materiales y Métodos. El resto de datos de superficie asociados a todo el rango aceptable de dimensiones de celda y espesores es recogido en el Anexo I.




				
Esesor (mm)		Celdas 5 ³ mm ³	Celdas 2.5 ³ mm ³	Celdas 2 ³ mm ³
0,75	Área expuesta (mm ²)	2491,7	4372,8	4816,2
0,5		2485,9	4707,9	5584,5
0,25		2450,5	4836,9	5974,4

Tabla 5.6 Superficie específica en Discos Gyroid de viabilidad máxima de fabricación

Para los monolitos completos Gyroid impresos en material cerámico (Figura 5.5), el valor de la superficie expuesta equivaldría al triple del valor reflejado en la tabla anterior en situaciones ideales de fabricación.

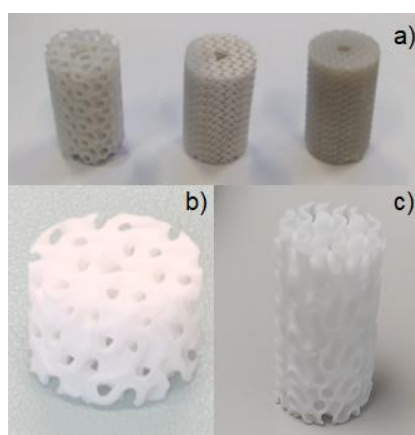


Figura 5.5 a) Fabricación de monolitos Gyroid de distintos volúmenes de celda, previo paso a la etapa de lavado. b) Disco Gyroid tras etapa de sinterizado. c) Monolito Gyroid tras etapa de sinterizado

Cabe destacar que, alrededor de estas observaciones extraídas a través de la impresión de los sistemas estructurados, existen sub-etapas clave dignas de mención. Este es el ejemplo de los procesos de *slicing* en la etapa de pre-impresión, ya que la orientación de la pieza, el control de merma, la selección de parámetros físicos de la propia impresión, generación de soportes y distribución de pieza son características claves para asegurar el éxito en la obtención de una pieza final mediante fabricación aditiva en términos generales. Igualmente, perteneciente a esta etapa, se recalca el cuidado y preparación de la impresora para la posterior fabricación.

5.2.3 Orientación de pieza

Respecto a la orientación de pieza, tras evaluar la capacidad de impresión de discos y monolitos completos apoyados por la base plana, apoyados por el eje Z e inclinados 45° mediante soportes, se destacan los apoyos sobre la base plana en ambos tipos de resina, tal y como se puede apreciar en la Figura 5.6. La razón es que disponen de una buena superficie de contacto sobre los soportes haciendo que se sostenga mejor la pieza en la base, además de generar menor deformación sobre este plano que en el plano del eje Z, visible tras la fabricación de las pruebas de orientación en ambos tipos de resina. En el caso de la impresión inclinada, no se genera ninguna deformación, pero el sostén de la pieza sobre el soporte presenta menor número de puntos de contacto que en el caso del apoyo en base plana, y por tanto menor sujeción. Es por ello que con esta última opción, en algunas fabricaciones se han encontrado piezas directamente sobre el tanque de resina, signo de que se ha despegado la pieza de los soportes.

En el caso de la resina polimérica, las opciones de apoyo sobre la base plana y de manera inclinada son las más óptimas. Esta resina, al no ser muy densa, permite crear las piezas orientadas a 45° sin que se desprendan de los soportes, siendo al contrario en el caso de la resina cerámica la cual es más pesada y tira de la pieza hacia abajo (a modo recordatorio, las piezas se van fabricando de arriba abajo, ya que la base de impresión se encuentra en la parte superior de la impresora). En el caso concreto tanto de carcasa monolítica como disco con geometría cúbica simple, una orientación apoyada sobre la base es idónea. En el caso de los discos geométricos Diamante y Kelvin, al poseer los struts más frágiles y expuestos, si se ponen en contacto de la misma manera con los soportes, a la hora de la retirada de los mismos hacen que los struts que están en contacto con ellos se resquebrajen y salten. Para minimizar la zona afectada se deben construir menos soportes, por lo que la orientación de 45° nos permite esto.

Para la resina cerámica, por el hecho de ser más densa, las opciones de impresión en horizontal o apoyada por el eje Z y la opción inclinada se descartan, ya que se produce una deformación notable en la etapa de impresión. Si se apoya por la base plana, este problema se erradica. De forma gráfica, se resumen en la Figura 5.6 las distintas opciones comentadas.

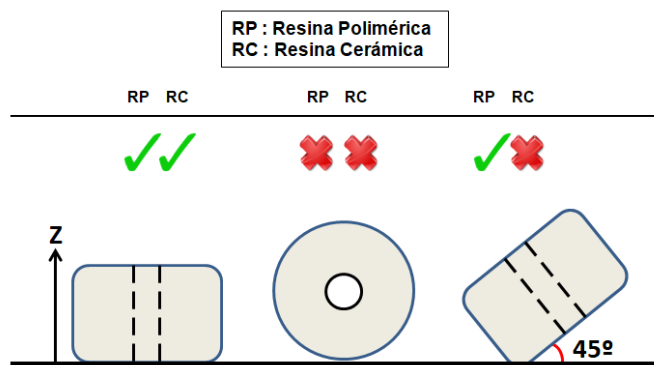


Figura 5.6 Orientación de los discos sobre la base de impresión, apoyado por la base plana, apoyada sobre el eje Z e inclinada respectivamente (izquierda a derecha)

5.2.4 Control de merma

Otra cuestión importante a tener en cuenta en la etapa de pre-impresión es la redimensión de las piezas, sean discos o monolitos. Esta parte es crítica dependiendo del tipo de material, siendo notable para la resina cerámica. A continuación, en la Tabla 5.7 se muestran los resultados de estudio de merma en piezas tras el proceso de fabricación para la resina polimérica. La resina polimérica High Temp ha sido estudiada directamente en la forma de disco. Se han realizado mediciones en los tres tipos de geometrías strut-based al ser impresas, optimizadas en la etapa de curado y tratamiento térmico y, además, se ha realizado una prueba de tratamiento térmico (TT) de las mismas a 200°C durante 5 horas en la estufa, activando el flujo de aire en su interior para simular condiciones térmicas como las que se podrían dar en procesos catalíticos de baja temperatura. En la Tabla 5.8 se expondrá el control de merma tras la etapa de sinterizado de discos y monolitos obtenidos en resina cerámica. De esta manera, podemos analizar diferencias en función del tipo de estructura que se esté fabricando

Geometría		CAD (mm)	Impreso (mm)	Curado (mm)	TT (mm)	Condiciones de trabajo (mm)	Δ_{max} (mm)	%
Cúbica Simple	Ancho (X)	12,85	12,48	12,53	12,63	12,71	0,37	2,88
	Largo (Y)	12,7	12,47	12,54	12,66	12,67	0,23	1,81
	Altura (Z)	10,18	10,49	10,36	9,78	9,95	0,71	6,77
Diamante	Ancho (X)	12,99	12,67	12,86	12,93	12,93	0,32	2,46
	Largo (Y)	12,7	12,64	12,69	12,65	12,68	0,06	0,47
	Altura (Z)	10,33	10,19	10,28	9,94	10,03	0,39	3,78
Kelvin	Ancho (X)	12,8	12,54	12,71	12,75	12,74	0,26	2,03
	Largo (Y)	12,7	12,49	12,72	12,61	12,66	0,23	1,81
	Altura (Z)	10,12	10,33	10,34	10,2	10,18	0,21	2,03

Tabla 5.7 Merma en carácter porcentual de la resina polimérica High Temp

Para la resina polimérica (Tabla 5.7), se puede apreciar como sí se produce variación dimensional, sobre todo en el eje Z, pero todo por debajo del milímetro, por lo que puede pasar el filtro para la investigación de esta tesis doctoral.

En el caso de la resina cerámica (Tabla 5.8 y Figura 5.7), se observa como la pieza final tras la última etapa de sinterizado presenta variaciones importantes. Las conclusiones que se pueden extraer de la misma son las siguientes:

- Los valores de merma en los ejes X e Y tanto en discos como monolitos se mantienen más o menos constantes en torno a un 10 y 20 %, siendo más acentuada cuanto mayor valor de X e Y presenta la pieza, como se puede apreciar para los discos Gyroid.
- Cuanto menor altura (o menor valor de eje Z) presenta la pieza, tras la etapa de sinterizado se produce un hinchamiento de la misma, generando una pieza sinterizada con mayor altura.
- A medida que la altura de la pieza aumenta, la merma en Z se hace más cercana a 0.

ESTUDIO, EXPLORACIÓN Y VALIDACIÓN DE LA FABRICACIÓN ADITIVA EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA
 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#	X CAD (mm)	Y CAD (mm)	Z CAD (mm)	X tras sinterizado (mm)	Y tras sinterizado (mm)	Z tras sinterizado (mm)	Z tras sinterizado (mm)	Merma % (X)	Merma % (Y)	Merma % (Z)
Muestra plana 1	10	10	1	8,4	8,7	1,5		15,7	13,5	-45,0
Muestra plana 2	11,8	11,8	1,2	10,3	10,4	1,7		12,6	11,9	-44,9
Muestra plana 3	11,9	11,9	1,2	10,4	10,4	1,5		12,5	12,6	-29,4
Disco Gyroid 1	16	16	10	12,5	12,5	9		21,9	21,9	10,0
Disco Gyroid 2	18	18	11,3	14,8	14,8	10		17,8	17,8	11,1
Disco Gyroid 3	18,5	18,5	11,6	15	15	10,2		18,9	18,9	11,8
Monolito fino	9	9	30	7,9	8,1	29,2		12,0	10,1	2,6
Monolito fino escala 1	10,6	10,6	35,4	9,1	9,2	33,5		13,9	13,0	5,3
Monolito fino escala 2	10,8	10,8	36	9,3	9,4	35,1		14,0	13,3	2,5

Tabla 5.8 Merma en carácter porcentual tras etapa de sinterizado en resina cerámica de FormLabs

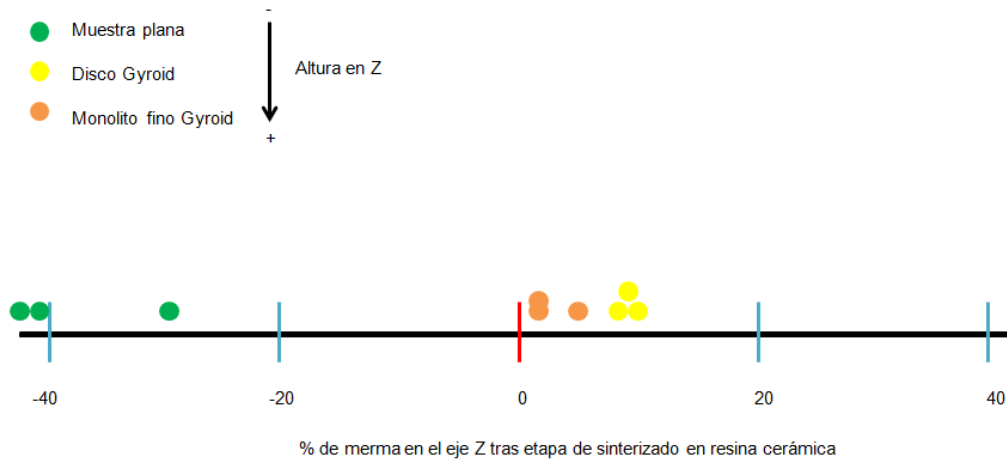


Figura 5.7 Variación en el eje Z de las piezas cerámicas tras etapa de sinterización

También se conoce que los monolitos completos constituidos por celdas de tamaño más pequeño tienden a tener menor diferencia en la merma tras la etapa de sinterizado, tal y como se pudo comprobar en las deformaciones tipo campana que podían darse en la fabricación de estos sistemas. El motivo es el mismo, y es la densidad del monolito lo que influye directamente en esta etapa, tal y como se puede apreciar en la Figura 5.8.

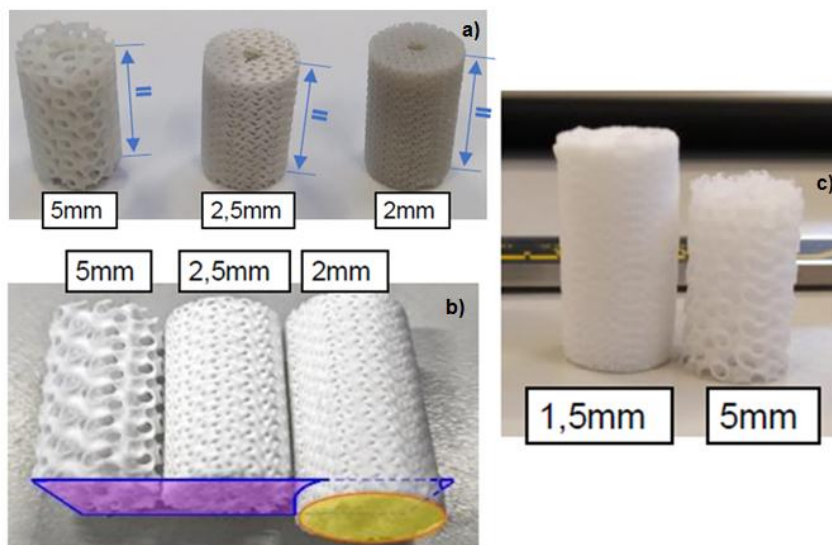


Figura 5.8 a) Monolitos Gyroid de distintos volúmenes de celda previos a la etapa de sinterización. b) Monolitos Gyroid de distintos volúmenes de celda tras la etapa de sinterización. c) Distinción de merma entre los dos límites de volumen de celda, siendo el menor el situado a la izquierda, y el mayor situado a la derecha¹⁴⁸

Se puede apreciar cómo tras la etapa de sinterizado, cuanto más denso es el monolito este ofrece más resistencia a la contracción por temperatura. El caso extremo se puede observar con el monolito de volumen de $1,5^3 \text{ mm}^3$, que, aunque fue descartado de la venta óptima de fabricación, se estimó oportuno de fabricar para estudiar esta distinción. Con esta información extraída se podría concluir que tanto la altura como la densidad del monolito final son dos parámetros que afectan directa y notablemente a la variación dimensional de las piezas tras la etapa de sinterizado del material cerámico.

Esto concuerda parcialmente con los requisitos que presenta FormLabs para la impresión con su resina cerámica, que, recapitulando son:

- Sobredimensión de la pieza de un 15% en todos los ejes. Esto implica la subsanación de esa variación en X e Y.
- Aplicar un factor de 1,123 en el eje Z. Este factor se aplica automáticamente cuando se selecciona la resina cerámica en PreForm¹⁵⁰.

Según este estudio, el factor aplicado en Z no concordaría con las conclusiones extraídas de este estudio. A pesar de ello, las dimensiones obtenidas para los monolitos finales, aunque varíen en algún milímetro en Z, son aptos igualmente para estudios en reacción a los que se verán sometidos en etapas posteriores.

6.2.4 Parametrización

En cuanto a otros valores o parámetros como temperaturas de impresión, velocidades, flujo etc. que pueden ser modificados para otras tecnologías como FDM, en FormLabs y en general la tecnología SLA, estos datos vienen pre-establecidos, ya que el cartucho de material posee un dispositivo NFC que sirve para que la impresora lo detecte e interprete debidamente, tal y como se desarrolló en el apartado de Materiales y Métodos.

6.2.5 Adición de soportes

La última modificación a tener en cuenta antes de lanzar la impresión es, por tanto, la adición de soportes a la pieza, ya que la impresión sobre la propia base de fabricación directamente suele conducir a deformaciones en la zona de contacto entre la pieza y la base, además de presentar problemas a la hora de retirarla, tal y como se ha explicado con anterioridad. Esto se aplica para los dos tipos de resina (Figura 5.9 y Figura 5.10), aunque los valores de las opciones que vamos a ver a continuación varían ligeramente.

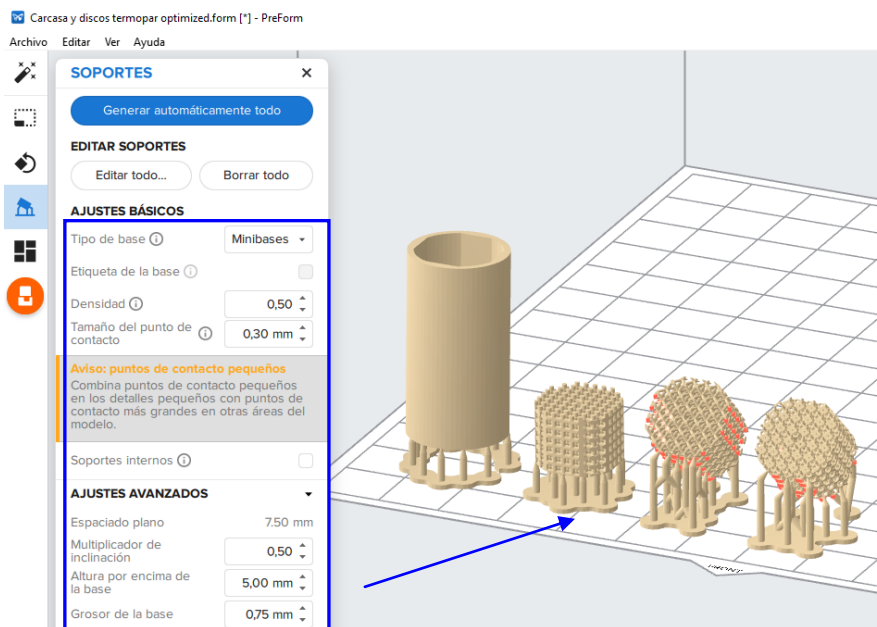


Figura 5.9 Soportes optimizados para resina High Temp. Carcasa y discos CS, diamante y Kelvin

Los parámetros más importantes a controlar en la generación de soportes, tal y como se aprecian en la imagen anterior (Figura 5.9) son:

- Densidad
- Tamaño de punto de contacto
- Multiplicador de inclinación
- Altura por encima de la base
- Grosor de la base

La densidad nos indica la cantidad de soportes (pilares) por unidad de espacio. Un valor más pequeño nos permitirá hacer más fácil la retirada de los mismos, al disponer de más espacio para poder cortarlos. Hay que ajustar este valor para que, si el valor de densidad es demasiado bajo, no impida la fijación de la pieza sobre la superficie de los mismos provocando caídas de las piezas en el tanque de resina. Esta propiedad se relaciona directamente con el multiplicador de inclinación, valor que indica la cantidad de soportes en ángulo que van a ser generados en la pieza. Un valor bajo creará una densidad de soporte mínima, donde prácticamente todos ellos forman un ángulo de 180° con la pieza y, junto con un valor bajo de densidad, hará que el espaciado entre todos los pilares sea suficiente para poder manipularla de forma eficiente. Del mismo modo, el tamaño del punto de contacto debería de ser lo más pequeño posible, ya que se define como el grosor del punto de unión entre el soporte y la pieza. Puntos más pequeños facilitarán su separación física posterior. Para esta situación también se genera una altura por encima de la base suficiente, así se generan pilares lo suficientemente altos para poder insertar la herramienta de corte necesaria. Por último y no menos importante, para mejorar la adhesión de la pieza, ya que se ha modificado tanto la densidad como la altura de los soportes, se aumenta el grosor de la base para así reforzar la unión base de impresión – base de soporte.

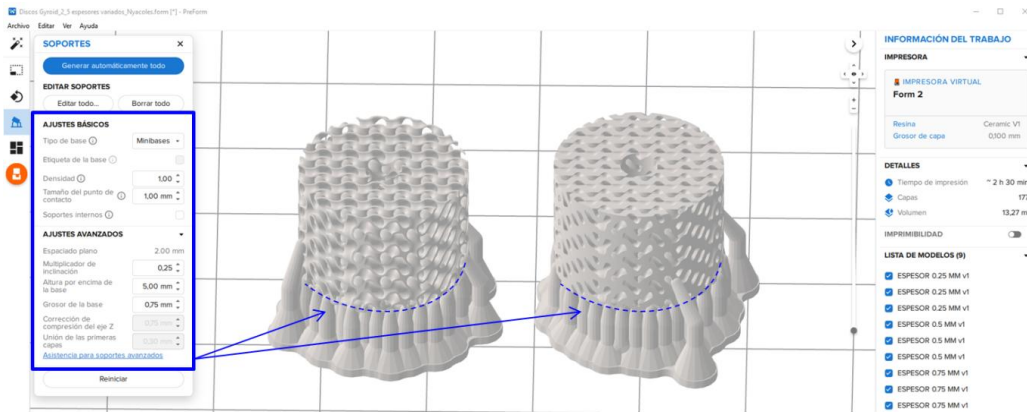


Figura 5.10 Soportes optimizados para discos Gyroid en resina cerámica

Como se observa en la Figura 5.10, para el caso de la resina cerámica se ha aumentado tanto la densidad de soportes en la zona de la base como el tamaño de punto de contacto, todo ello para propiciar una fabricación segura, ya que este tipo de material es mucho más denso y se debe mejorar la fijación para evitar desprendimientos.

5.2.6 Distribución sobre la base de impresión

Por último, se recomienda para cualquier impresión múltiple con resina cerámica seguir una distribución en la que las piezas estén distribuidas hacia los lados (Figura 5.11), ya que la retirada de las piezas es más costosa que con la resina High Temp, por lo que así se permite una mayor accesibilidad a las piezas a la hora de retirarlas.

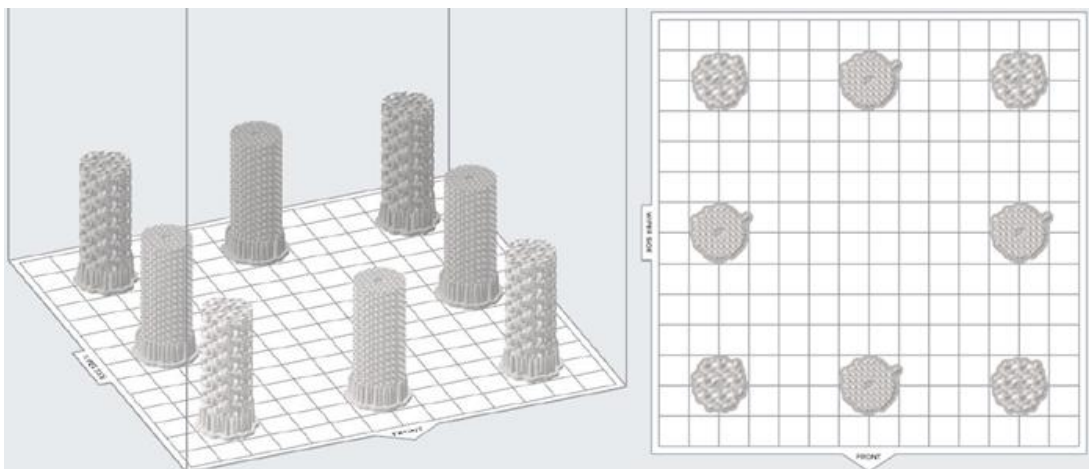


Figura 5.11 Distribución de monolitos completos Gyroid en el exterior de la base, para impresión en resina cerámica

5.2.7 Preparación de la impresora

Teniendo en cuenta estas conclusiones anteriores, ya se puede preparar un archivo (extensión: .form) optimizado para ser impreso. Se hace necesaria una inspección visual previa de la impresora y, sobre todo, del tanque de resina. Seguidamente se recomienda agitar la resina para evitar flóculos, sobre todo, para el caso de la resina cerámica. Mientras la impresora está encendida, esta produce un calentamiento automático y progresivo de la resina hasta unos 35°C. En este momento, remover bien la resina con el wiper o alguna varilla adicional ya que, con el tiempo de desuso la resina tiende a espesar y separar sus fases (ver Figura 5.12).

De modo complementario, se debe limpiar debidamente el habitáculo ya que sobre todo esta resina de carácter cerámico puede saltar y mancharlo, y, debido a su composición, puede intervenir en la correcta lectura del nivel de resina en el tanque o incluso obstruir algún componente. Además, un lijado con granulometría fina sobre la superficie de construcción mejorará la adhesión, paso clave para la utilización de la resina cerámica. Una vez realizada la puesta a punto, la impresión puede ser lanzada.

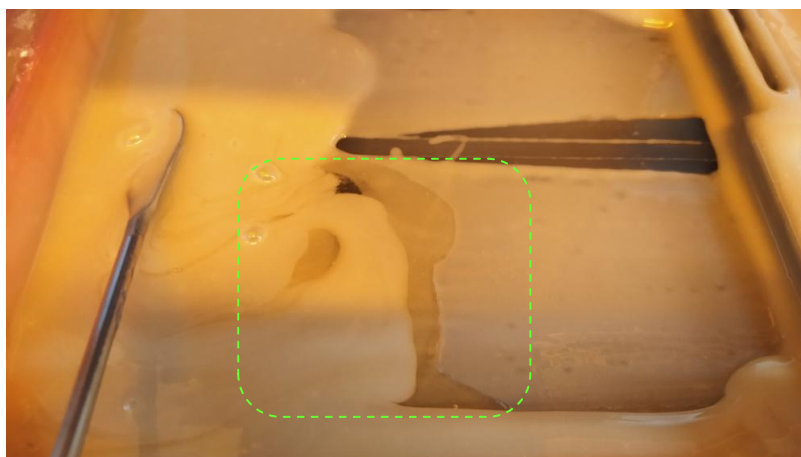


Figura 5.12 Separación de fases de la resina cerámica, una más densa compuesta por el fotopolímero albergando la partícula cerámica

5.2.8 Post-procesos tras la etapa de impresión

Se demuestra también que, una vez finalizada la impresión, un paso crítico es la retirada de las piezas, ya que una manipulación deficiente propiciará la creación de daños irreparables en los discos o monolitos, o incluso en la propia base de impresión.

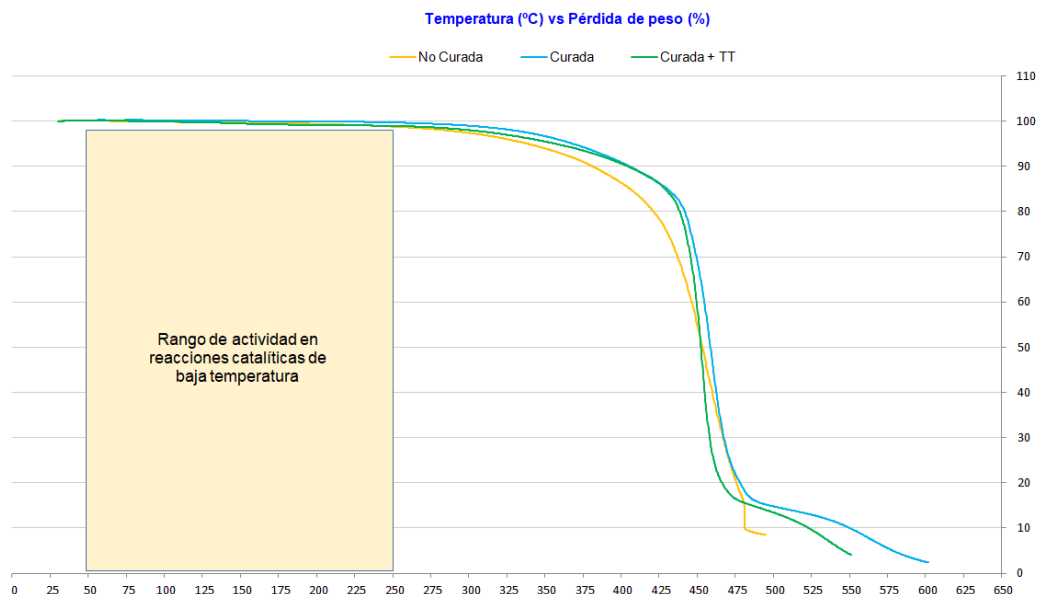
En el caso de la resina High Temp, al ser tan rígida y limpia, con una espátula fina se pueden retirar sin mayor problema. La resina cerámica, al ser más húmeda y viscosa, genera piezas con otro aspecto y textura más blanda (fase verde), por lo que es crítica una manipulación optimizada de las mismas. En este caso, utilizar una espátula fina haciendo saltar la pieza presenta mayor complicación que en el caso anterior con resina polimérica, ya que se debe ejercer un movimiento seco a ras de la base para evitar así quebrar los soportes. En el caso de quebrar los soportes por un mal movimiento, esto desencadenará que se arranquen celdas superficiales y por tanto se puedan generar lascas en el disco. Otra opción estudiada un poco más invasiva es cortar los soportes directamente desde la base con un bisturí. En un principio no importa la altura del corte de los soportes, ya que sólo se quiere separar la pieza de la base, pero se denota cierta fragilidad a medida que se va dando el proceso. Cortar primero por debajo de la base de los pilares de soporte, y luego sobre los puntos de contacto con movimientos de vaivén (sin aplicar efecto cizalla) aplicando poca presión es la mejor opción¹⁴⁸.

Una vez pasada estas etapas más críticas, la etapa de post-proceso de lavado, curado (sólo para High Temp) y tratamientos térmicos son más llevaderas, siguiendo las indicaciones del fabricante y las explicadas anteriormente en Materiales y Metodología. Como resultado se obtienen discos y monolitos optimizados y listos para ser utilizados en procesos de recubrimientos o *coatings*, etapa previa para poder dar el salto a las pruebas de reacción.

5.3 Etapa de estudio y control: ensayos analíticos y de adsorción

5.3.1 Ensayos analíticos

En primer lugar, como resultado de los análisis de los materiales a utilizar, corroboramos las especificaciones tanto de composición como de temperatura de trabajo de la resina polimérica, que iba a ser el factor limitante de cara a las pruebas en reacción. En la siguiente gráfica (Gráfica 5.3) se puede observar la ventana térmica de trabajo que nos ofrece el material, sobre el análisis termogravimétrico realizado:



Gráfica 5.3 Pérdida de masa por elevación constante de temperatura de la resina polimérica High Temp

Para las reacciones en las que se podrían aplicar los monolitos realizados con este material, la pérdida de masa es mínima, tal como se puede esclarecer del gráfico anterior. Por tanto, habiendo estudiado las placas High Temp comparando los post-procesos de fabricación de curado bajo radiación UV y tratamiento térmico en horno posterior con placas sin tratar, sacamos en conclusión que en cualquiera de los casos no afectará al rendimiento en reacciones catalíticas de baja temperatura.

A modo de complemento, en el análisis del microscopio térmico se observó como la geometría empieza a experimentar variaciones a partir de la temperatura marcada en el análisis termogravimétrico (Figura 5.13).

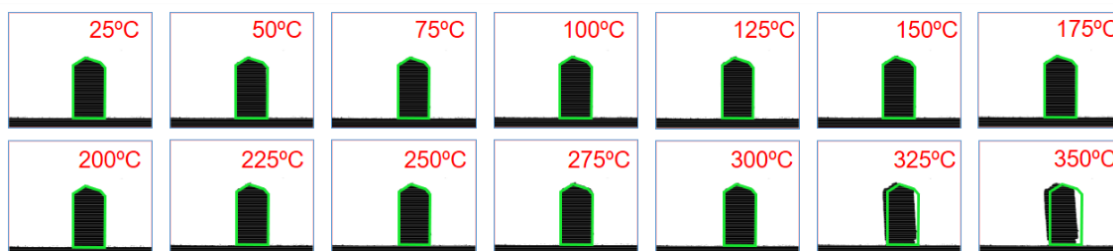


Figura 5.13 Análisis de microscopía térmica sobre muestra de resina polimérica High Temp

Al ser una resina termoestable, esta no se deforma al extremo con la exposición a alta temperatura en comparación con un termoplástico, pero sí se degrada y empieza a doblarse por la parte inferior como se observa a la temperatura de 350°C. Hasta 250°C la variación es mínima, por lo que podríamos decir que el rango de viabilidad del material se da en ambientes de hasta esa temperatura. A partir de ahí vemos que el incremento en los ángulos interior y exterior de la figura se acentúan exponencialmente con el incremento de temperatura. En cuanto a la apertura diseñada para estudiar desviaciones en dimensiones de los canales, no se obtuvieron resultados concluyentes que poder aportar a este estudio, por lo que queda pendiente de rediseñar para estudios futuros.

Respecto al análisis de porosidad BET llevado a cabo para la resina polimérica, este nos indica que el material no presenta porosidad superficial. Esto nos lleva a pensar que todo el slurry al que va a ser sometida la placa se depositará y secará sobre la superficie sin ser adsorbido.

5.3.2 Ensayos de adsorción: POCS poliméricos

Una vez obtenido el abanico de microrreactores optimizados, tanto en forma monolítica como por discos, se procede a estudiar como previo paso al proceso de reacción cómo aceptan estos reactores microestructurados la impregnación de su superficie de sustancias que sirven de precursoras para la etapa de síntesis o conversión química. Como primer paso, el uso de óxidos como Nyacol[®] para estudiar adsorción y distribución superficial sirve como lanzadera para poder explorar otras opciones en las que el Nyacol sirve también como base.

Se decide explorar el recubrimiento con alúmina en una primera iteración en los estructurados basados en resina polimérica (Figura 5.14). Se plantearon tres escenarios posibles:

- Analizar la adsorción y distribución de Nyacol sobre placas poliméricas HT sin post-procesar (sin curar ni realizar el tratamiento térmico posterior).
- Analizarla la adsorción y distribución de Nyacol sobre placas poliméricas HT a las que se les ha realizado la etapa de curado extra.

- Analizar la adsorción y distribución de Nyacol sobre placas poliméricas HT con un post-proceso completo realizado (curado extra y tratamiento térmico).

Con estas variantes se pretende analizar la influencia del post-proceso sobre el material con la capacidad de adsorción y distribución de precursor catalítico sobre la superficie del mismo. Dentro de cada opción, a su vez, se aplicaron baños en Nyacol[®] a tres concentraciones distintas del mismo: 33%, 50% y 100%. Para este estudio, se ha considerado un valor de 100% de Nyacol[®] al equivalente a la concentración que nos ofrecen de fábrica, que es de polvo de Al₂O₃ 100% puro diluido al 20% en agua destilada.

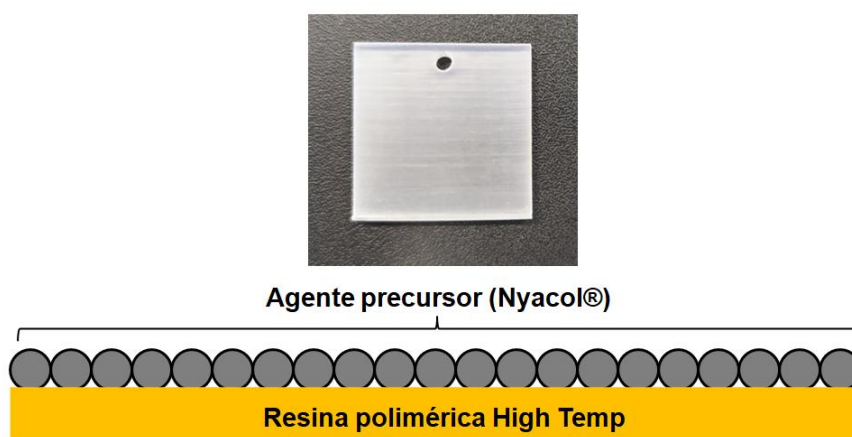


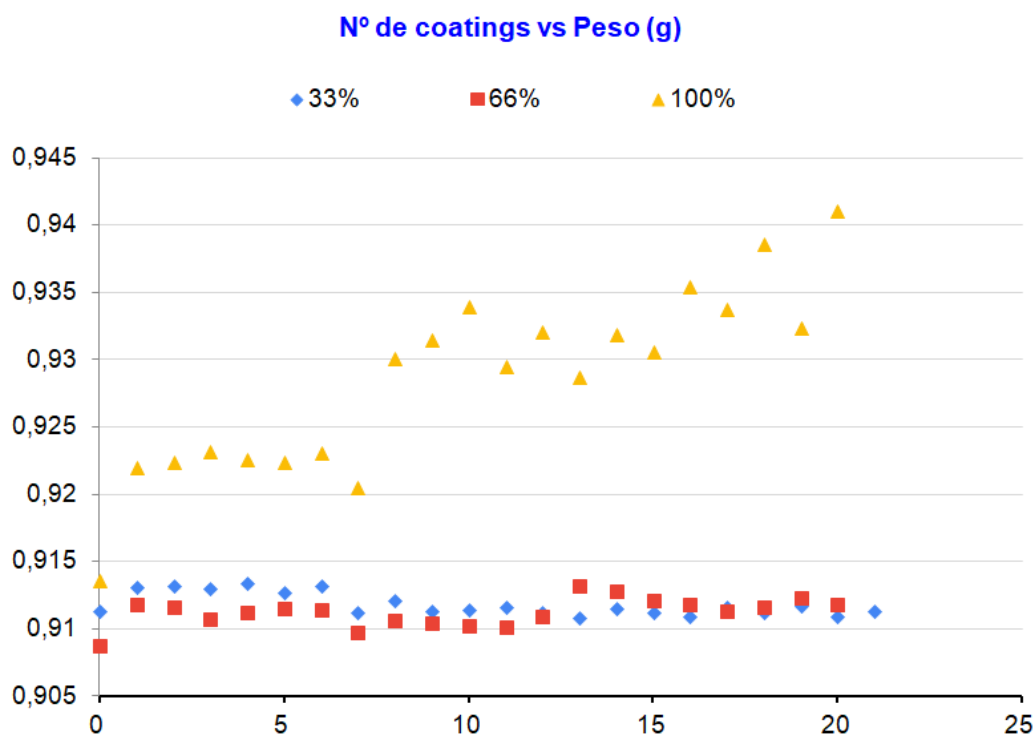
Figura 5.14 Esquema de deposición de Nyacol[®] sobre placa realizada con resina polimérica HT

El seguimiento de la carga por *coatings* de Nyacol[®] sobre cada uno de los escenarios citados anteriormente no arroja diferencias significativas entre cada tipo de tratamiento, aunque se aprecia una ligera diferencia positiva en peso en la estrategia de tratamiento completo, es decir, curado extra y tratamiento térmico (Tabla 5.9). En la siguiente tabla se puede apreciar la adsorción en peso del Nyacol[®] a concentración fija sobre la superficie de las placas en diferentes tratamientos previos.

Tratamiento	% de Nyacol [®]	Ganancia en peso (mg)
No curada		2,3
Curada	33	2,5
Curada + TT		3,3

Tabla 5.9 Variación en peso tras proceso de Washcoating de Nyacol[®] al 33%, aplicando tres estrategias diferentes de tratamiento.

Es por este resultado, junto con la mejora en propiedades del material tales como la resistencia extra de temperatura que la opción de extra curado y tratamiento térmico aportan, que la estrategia completa está por encima de ninguna otra para continuar con el estudio de distribución de precursores de reacción y catalizadores sobre la superficie monolítica polimérica. Sumado a este resultado, se aprecian diferencias más notorias en la cantidad de adsorción entre concentraciones variadas de Nyacol[®], sobre todo cuando no se diluye. Este resultado se ve graficado a continuación (Gráfica 5.4).



Gráfica 5.4 Análisis de pesada tras Washcoatings sobre placas poliméricas High Temp, con distintas concentraciones de Nyacol[®]

Esto tiene sentido ya que al estar la Al_2O_3 menos diluida se adhiere más sobre la superficie. Pero esto no tiene por qué ser positivo. De hecho, se observa que cuanto menos diluido está el sistema de anclaje la distribución del mismo no es homogénea. Se forman películas y zonas donde se acumula el material y el secado no es homogéneo. Esto da un aspecto a la pieza grueso y heterogéneo, signo de poca regularidad en el caso de replicarlo en monolitos. Esta conclusión sugiere que una menor concentración disminuye la cantidad de alúmina sobre la superficie, pero mejora la distribución de la misma por toda la pieza. Para corroborar esta idea, se adjuntan resultados en SEM de superficies tratadas con concentraciones crecientes de Nyacol[®] (Figura 5.15).

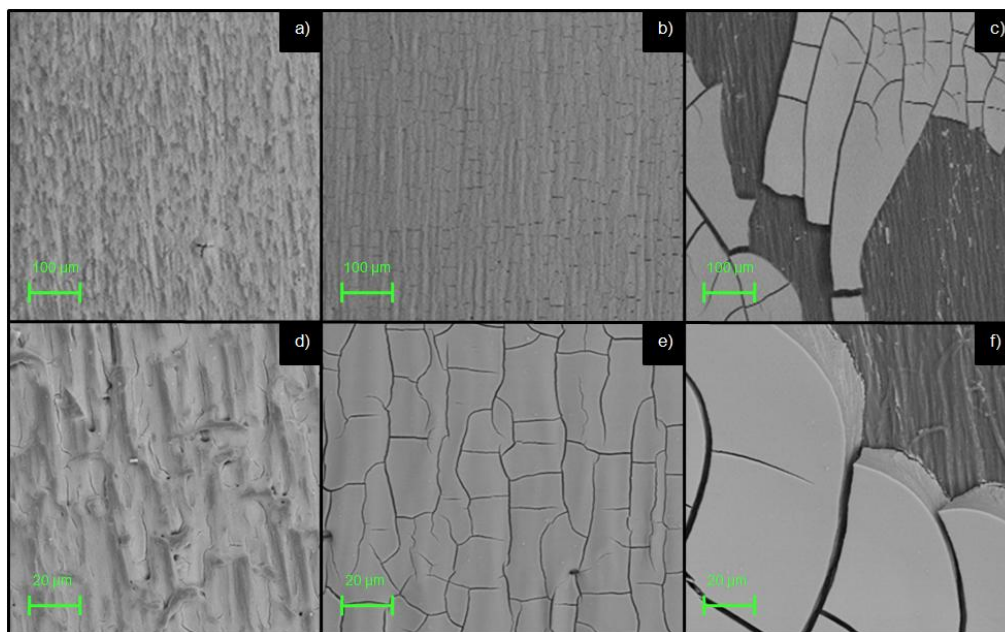
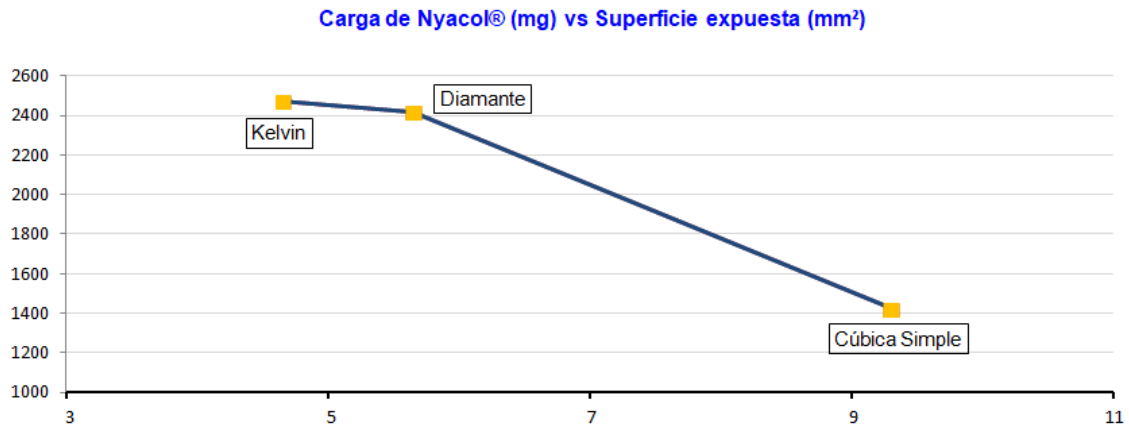


Figura 5.15 Imágenes superficiales de placas con recubrimiento de Nyacol[®], al 33 % (a y d), al 66 % (b y e) y al 100 % (c y f)

Tal y como se aprecia en la Figura 5.15, la concentración de 66 % y 100 % de Nyacol[®] genera lascas que pueden llegar a desprenderse de la superficie. En el hipotético caso de que el sistema micro-estructurado vaya a ser sometido a proceso de reacción, las condiciones de la misma tales como presión, temperatura y velocidad de flujo del fluido que pasará a través de este sistema pueden someter a desgarro de esta capa. Por este motivo y por distribución del agente precursor aceptable, escogemos en este caso un 33% como dilución óptima.

El siguiente paso recaería en replicar estos recubrimientos al 33% de dilución sobre los discos geométricos strut-based óptimos fabricados en resina polimérica High Temp: Cúbica Simple, Diamante y Kelvin. La diferencia en peso entre cada disco se aprecia de forma graficada (Gráfica 5.5) a continuación.



Gráfica 5.5 Relación entre fracción sólida del disco y carga de Nyacol®

Como se puede apreciar, resulta llamativo que la geometría con menor superficie expuesta o superficie disponible para anclar un óxido como en este caso sea la que más carga admite de Nyacol®. Esto puede ser debido a que, al disponer también de un mayor porcentaje de fracción hueca (como se puede deducir de la Tabla 5.4), el fluido pase a través de los canales de manera más óptima generando un mayor depósito del *slurry* en comparación con las otras geometrías. De la misma manera, el ángulo formado entre los struts también puede ser influyente para este proceso.

Se aplicaron cortes en cada una de las geometrías strut-based tras haber realizado las inmersiones con el objetivo de ser analizados en SEM y microscopio confocal para confirmar una buena distribución de óxido de aluminio (Al_2O_3 , Nyacol®) por los canales, lo cual se corroboró tras el ensayo (Figura 5.16).

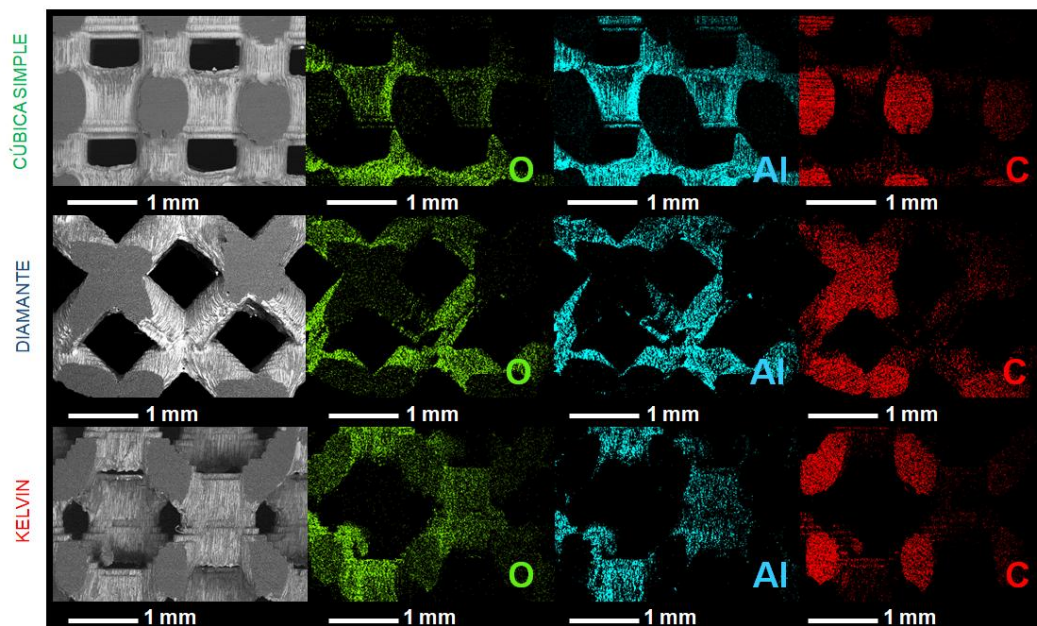


Figura 5.16 Imagen corte transversal sobre discos de geometría cúbica, diamante y kelvin, donde se exponen las distintas concentraciones de Al, O₂ y C correspondientes al coating de Nyacol® y a la resina respectivamente

Para completar este ensayo, se quisieron simular las condiciones de reacción que podrían darse en cualquier reacción catalítica de baja temperatura para comprobar el anclaje del sistema precursor sobre la superficie de las geometrías poliméricas strut-based, motivo por el cual se ha realizado un ensayo sobre los discos mediante un tratamiento térmico de 2 horas a 200°C simulando condiciones de flujo y temperatura de reacción para continuar con un baño de ultrasonidos en medio acuoso. De manera tabulada se puede observar la variación en peso y su porcentaje relativo en la Tabla 5.10.

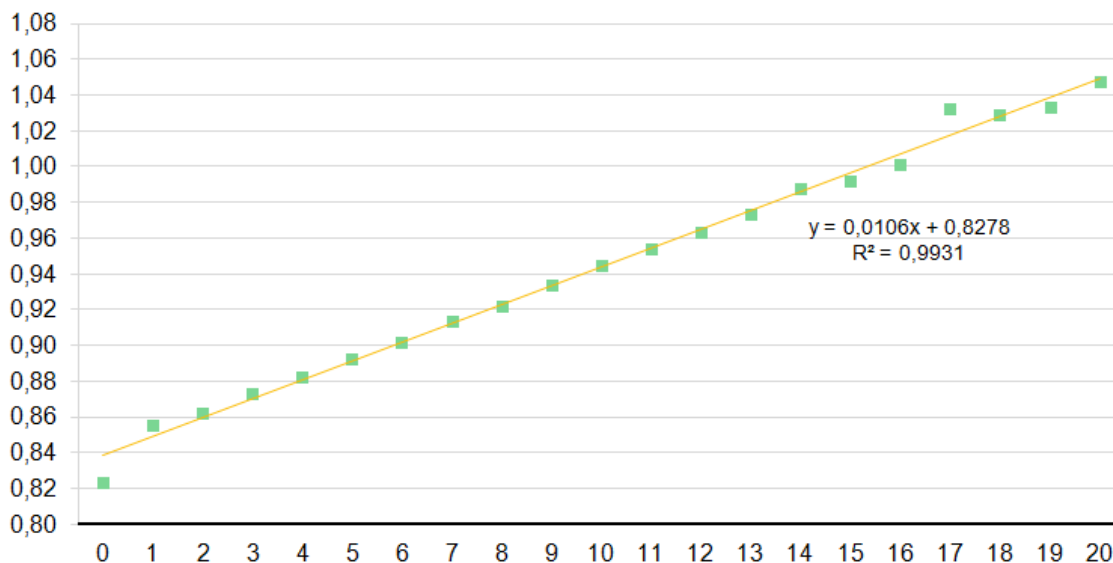
#	Cúbica Simple	Diamante	Kelvin
Pesaje último coating (g)	0,9161	0,5347	0,5794
Pesaje tras TT (g)	0,9004	0,522	0,5657
Pesaje tras baño (g)	0,8687	0,5094	0,5189
% de variación tras TT	1,71	2,38	2,36
% de variación tras baño	5,17	4,73	10,44

Tabla 5.10 Variación en peso (pérdida) tras aplicar simulaciones de reacción en los discos geométricos impregnados de Nyacol® al 33%

Como cabe esperar se presentan pérdidas en peso, siendo más acentuada en la geometría Kelvin tras aplicar el baño de ultrasonidos y el posterior secado en aire, ya que, en consonancia con la conclusión extraída respecto a la carga de Nyacol (Gráfica 5.5), este resultado se podría atribuir al ángulo formado entre los struts por cada geometría, siendo la geometría Kelvin la única que forma ángulos superiores a 90° , y por tanto pueda ejercer una menor retención del *washcoat* sobre su superficie en comparación con las geometrías Diamante y Cúbica Simple. Esto facilitaría al medio acuoso a acceder sobre la superficie donde se encuentra el recubrimiento.

Con motivo de estudiar el comportamiento de distribución sobre la superficie de los sistemas strut-based cuando son impregnados directamente con un catalizador, además de tener la posibilidad de evaluar posteriormente su rendimiento en reacción catalítica de baja temperatura, se quiso replicar el estudio de distribución sobre estos sistemas utilizando esta vez el catalizador compuesto por Nyacol[®] y óxidos de Cu y Ce, el cual se preparó a una concentración del 20 % (Figura 5.17). Se diseñaron además distintas estrategias de distribución, aplicando los mismos *coatings* a cada disco y haciendo concentraciones crecientes y decrecientes de catalizador CuO-CeO₂ sobre los discos, con motivo de evaluar si estas variaciones podrían potenciar de alguna manera el resultado de conversión para la reacción. En ninguno de los tres casos propuestos el monolito debería de disponer de más de 200 mg, y, tras observar que por cada *coating* se absorbía una cantidad ligeramente superior a 10 mg de catalizador en un disco control de geometría Cúbica Simple (ver Gráfica 5.6), se pudo estimar un número concreto de recubrimientos para ceñirse a cada estrategia. Con este dato en mente, aproximadamente 6 *coatings* por disco y geometría se realizan para obtener un monolito de concentraciones equivalentes, y una relación de 9 – 6 – 3 para discos que formen monolitos de concentraciones crecientes o decrecientes.

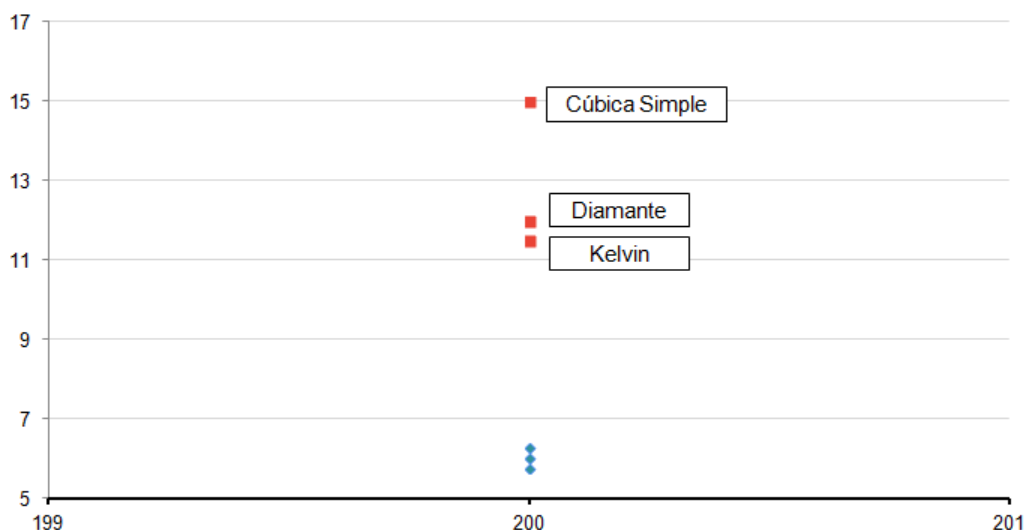
Nº de coating vs Peso disco control (g)



Gráfica 5.6 Adsorción de catalizador CuO-CeO₂ por cada coating realizado sobre un disco control

Aparentemente todo debía comportarse según la linealidad expuesta en la figura anterior. No obstante, se observa que para alcanzar los 200 mg en concentraciones crecientes o decrecientes, el número de *coatings* varía ligeramente según la geometría (Gráfica 5.7).

Peso a alcanzar de Cu-CeO₂ (mg) vs Nº de coatings medio



Gráfica 5.7 Número de *coatings* medio para estrategia de concentraciones equivalentes (azul) y escalonadas (rojo)

La idea que se puede extraer de estos datos es que las estructuras Diamante y Kelvin consiguen una saturación temprana con el catalizador en los primeros *coatings*, para luego disminuir esta adsorción hasta nivel constante en pesadas sucesivas. En cambio, la estructura cúbica simple presenta un comportamiento más lineal, tal y como se pudo comprobar en el ensayo control. Esto puede ser debido de nuevo al porcentaje de fracción hueca, dejando fluir el slurry con cada coating reteniendo así menor cantidad del mismo. Por tanto, si la cantidad de catalizador a utilizar presentara una limitación, se optaría por las geometrías Diamante o Kelvin para su posterior ensayo, ya que absorben más en los primeros *coatings* y por tanto se requiere un menor número de los mismos para alcanzar el peso fijado. Este resultado no concuerda con el esclarecido con el agente precursor Nyacol[®], donde era la estructura Cúbica Simple la que absorbía mayor cantidad a un número concreto de *coatings*. Esta diferencia se puede relacionar con el grado de dilución y densidades de las especies metálicas, por lo que se demuestra que el tipo y características del agente catalítico utilizado es otra variable a tener en cuenta a la hora de selección de una metodología óptima de preparación de sistemas catalíticos estructurados, al igual que la geometría de los mismos.

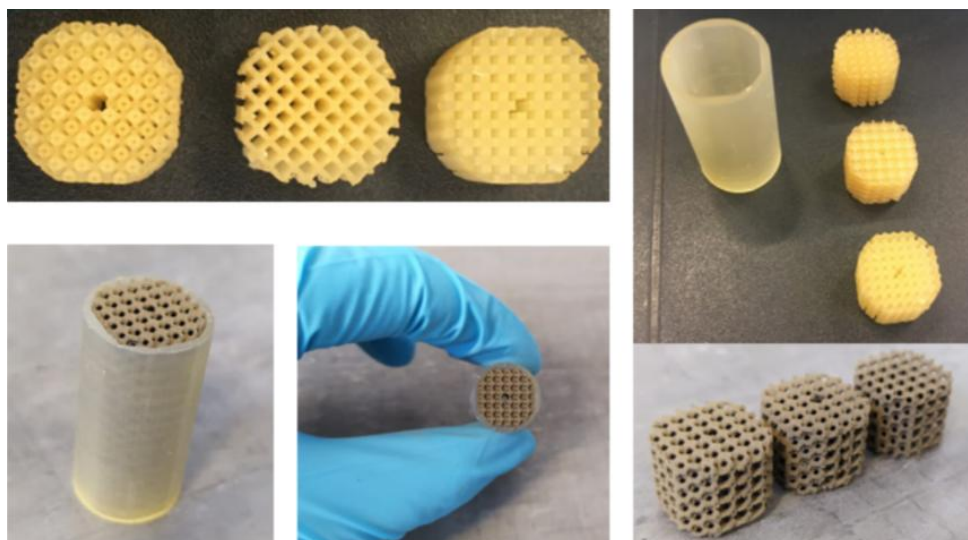


Figura 5.17 Discos pre y post impregnación en catalizador CuO-CeO₂, y posterior montaje del monolito final

La distribución del CuO-CeO₂ aparenta ser homogénea, tal y como se puede vislumbrar en la Figura 5.17. De modo comprobatorio, se realizaron cortes sobre los discos y se llevaron a análisis SEM-EDX, al igual que se hizo con el agente precursor

Nyacol[®], arrojando una buena distribución en la parte interna de los canales, tal y como se puede ver en el análisis EDX englobado en la Figura 5.18.

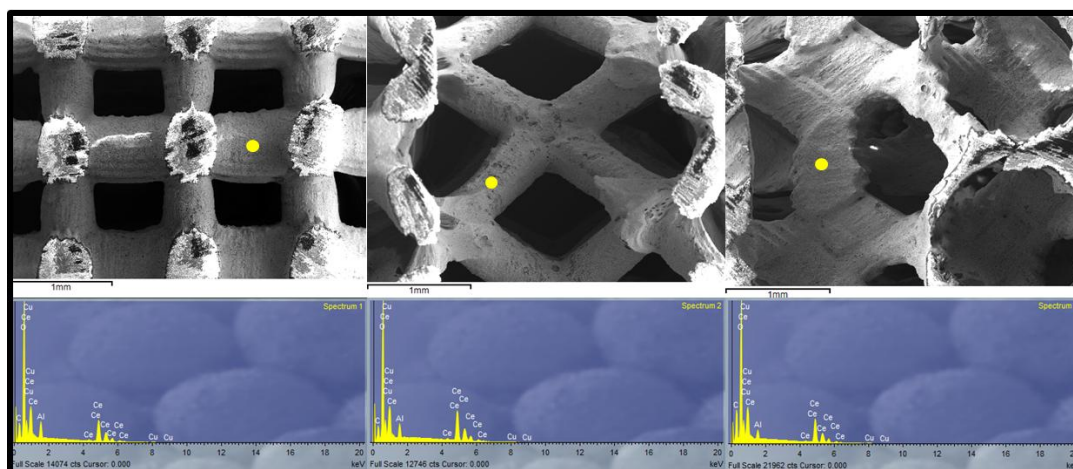


Figura 5.18 Análisis SEM-EDX de óxidos metálicos de Cu y Ce, aplicado sobre el corte de las estructuras strut-based

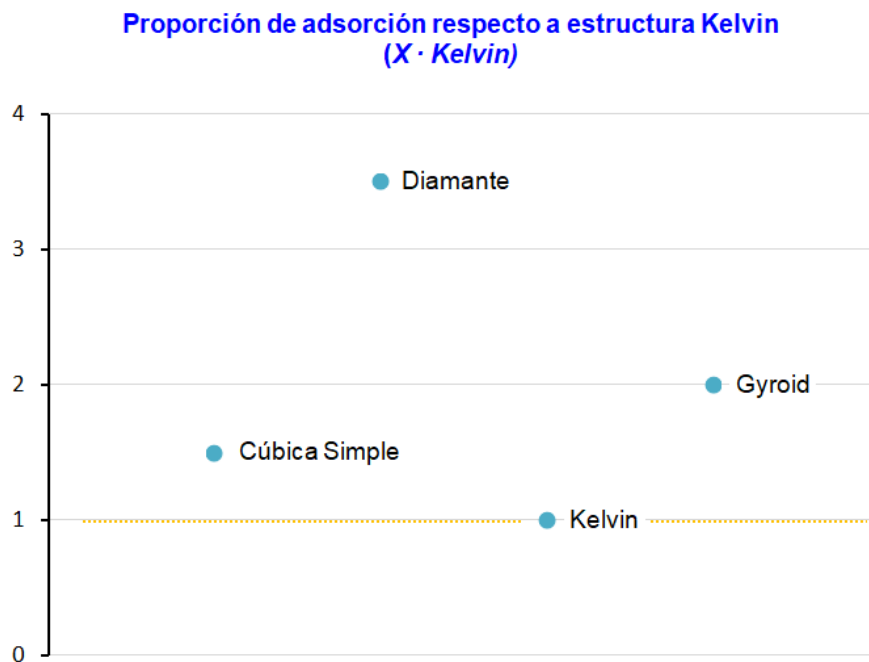
Para este caso no fue realizado un test de adherencia ya que se decidió ensayar los monolitos directamente en reacción catalítica de baja temperatura, cuyos resultados se podrán ver más adelante en el capítulo de validación.

5.3.3 Ensayos de adsorción: POCS cerámicos

Los estudios de adsorción y distribución de los óxidos seleccionados fueron trasladados también a la resina cerámica, de los cuales se esperaba un comportamiento distinto debido a la alta porosidad del material escogido. Para llevarlo a cabo, se escogieron para análisis no sólo la estructura Gyroid, sino todas las estructuras objeto de estudio. Esto es debido a que, aunque solamente se haya parametrizado y analizado en profundidad la estructura Gyroid en resina cerámica, se quiso estudiar la posible variación en distribución de los agentes de reacción en función del tipo de estructura, tal y como se ha realizado en los POCS poliméricos. Para ello, se seleccionaron dispositivos monolíticos strut-based con un volumen de celda de 2,5 x 2,5 x 2,5 mm y diámetros de strut de 0,6 mm para Kelvin, 0,7 para Diamante y 0,8 para Cúbica Simple. Los valores escogidos están basados en la experiencia de impresión del material cerámico con la geometría Gyroid, evitando así posibles problemas de fabricación como taponamientos o desprendimientos por mala manipulación o fragilidad durante el post-proceso.

Este análisis se realizó a partir de dos escenarios por separado, donde en el primero se compararon distribuciones y optimización de washcoats sobre discos monolíticos de todas las estructuras mediante agentes precursores de distinto carácter oxidante: Nyacol[®] base, Nyacol[®] + CeO₂ y Nyacol[®] + ZrO₂·HfO₂, mientras que en el segundo escenario, tanto discos como monolitos Gyroid fueron impregnados mediante el catalizador de Ni·Al₂O₃ para poder estudiar la adsorción sobre su superficie.

Respecto al primer escenario, se destacan dos puntos importantes. El primero es que se llevó a cabo un tiempo de secado en estufa entre *coating* y *coating* de 20 minutos a 100°C. Tras finalizar el proceso, se llevó al horno durante 2 horas a 600°C. Con este tratamiento térmico se asegura el asentamiento del complejo metálico sobre la superficie cerámica, además de eliminar cualquier resto de agua y trazas de componentes alternativos. El segundo punto son las diluciones de trabajo: si bien sabemos que cuanto más diluido esté el agente precursor mejor se distribuye el catalizador por la superficie, se procedió a diluir el Nyacol[®] base y el Nyacol[®] + ZrO₂·HfO₂, ya que el aspecto de ambos era más denso. Para ello, en adición a la dilución base ya que se habían preparado previamente al 20%, se aplicó otra dilución en agua destilada al 33%, replicando así el estudio de Nyacol[®] con la resina High Temp. En el caso del recubrimiento formado por Nyacol[®] + CeO₂ no se llevó a cabo esta opción, ya que la apariencia difería con las otras dos formulaciones pareciendo mucho más diluido, por lo que se decidió no alterar más. Como conclusión tras el proceso completo de *coatings* podemos comparar la capacidad de adsorción entre geometrías y entre catalizadores, cuyos resultados más relevantes se podrán ver de forma gráfica a continuación (Gráfica 5.8 y Figura 5.19).



Gráfica 5.8 Relación entre la proporción adsorbida entre el agente de reacción de base Nyacol® y las distintas geometrías estudiadas

En la Gráfica 5.8 anterior se ha establecido la geometría Kelvin como el valor 1 en proporción, ya que es la estructura cerámica que menos adhiere recubrimiento de Al_2O_3 . Se puede observar como la geometría diamante destaca muy por encima de las demás, siendo Gyroid el diseño posterior.

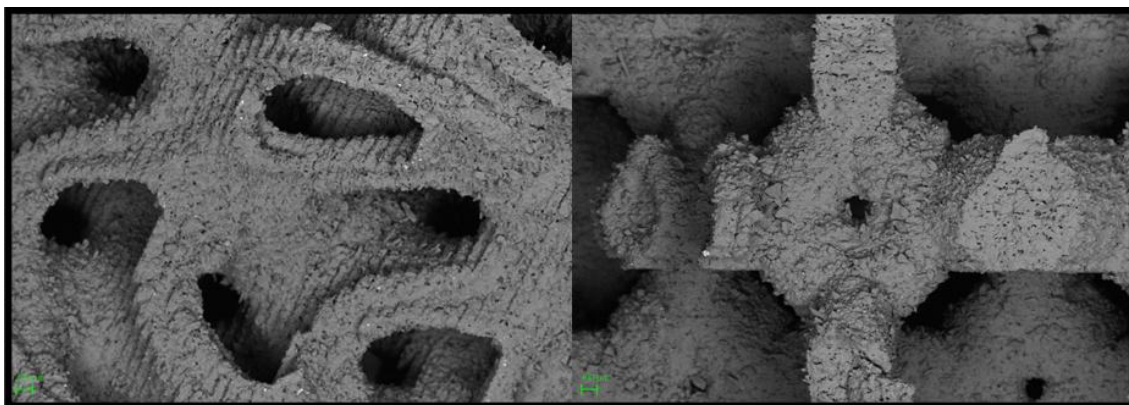
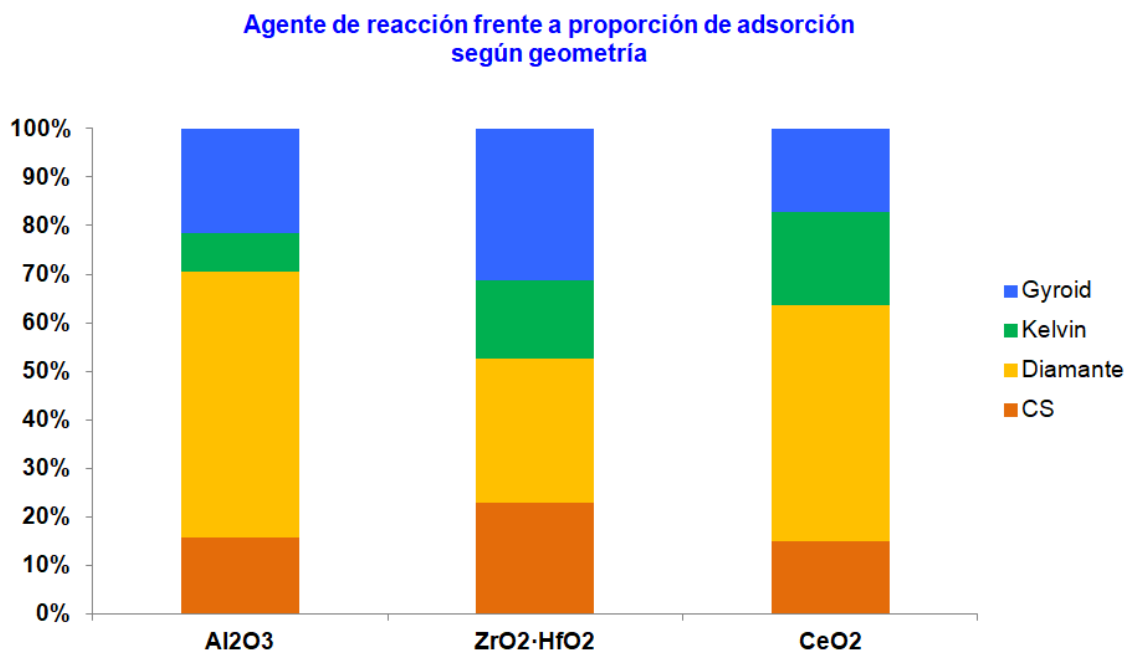


Figura 5.19 Estructuras Gyroid y Kelvin cerámicas recubiertas de Al_2O_3 , tras aplicarle microscopía electrónica de barrido

Tras contrastar la capacidad de adsorción para el resto de agentes precursores, encontramos los siguientes resultados: Teniendo en cuenta que el agente precursor

basado en Al_2O_3 y el basado en $\text{ZrO}_2\cdot\text{HfO}_2$ poseen el mismo porcentaje de dilución, se observa que a mayor peso atómico del slurry, mayor es su capacidad de absorción. El recubrimiento basado en CeO_2 se absorbe sobre la superficie mucho más que el resto, siendo lógico al presentar un porcentaje de dilución menor. Los resultados obtenidos tras el análisis de la capacidad de adsorción según la geometría analizada, podrán verse en la (Gráfica 5.9).



Gráfica 5.9 Relación entre adsorciones entre los distintos catalizadores sobre discos cerámicos de distintas geometrías

A modo conclusivo de esta estrategia podemos deducir que la estructura Diamante y Gyroid cerámica tienden a incorporar mayor cantidad de agentes de reacción y que, entre los recubrimientos de este estudio, se absorbe mucho más óxido de cerio que los demás. Este resultado también es destacable en la estructura Kelvin que, al verse sometidas a concentraciones cada vez más altas, ve aumentada su capacidad de adsorción. A pesar de este último resultado, es necesario recalcar la importancia de las diluciones, ya que el aspecto de los discos Kelvin recubiertos de Ce se aprecia más limitado al estar los canales más taponados en comparación con el resto (Figura 5.20), pudiendo ser crítico para una posible valoración en reacción.

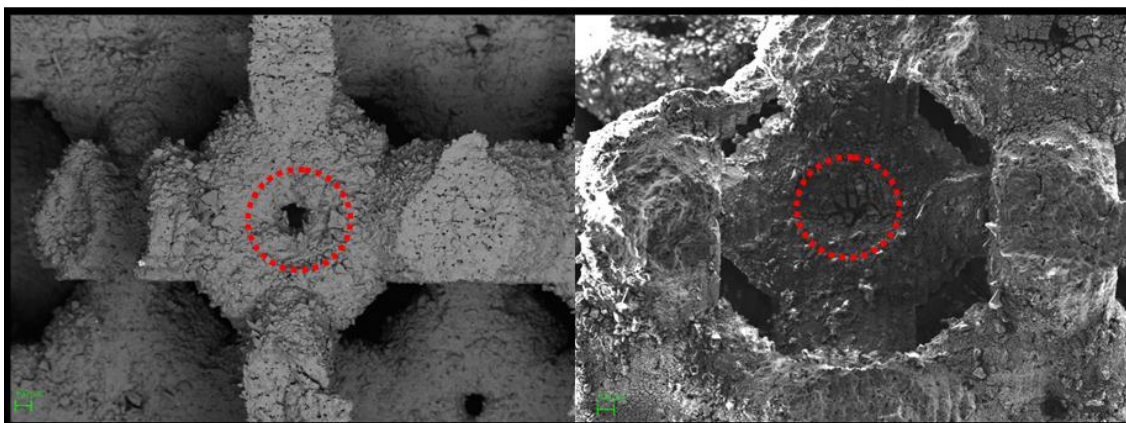


Figura 5.20 Taponamiento en agujero de estructura Kelvin, al usar catalizador más concentrado (CeO_2) frente a agujero sin taponar por catalizador más diluido (Al_2O_3)

Para estas estructuras también se llevaron a cabo a modo conclusivo ensayos de adherencia en baño de ultrasonidos para simular así condiciones de reacción. El resultado observable es que los discos con catalizadores más densos o de mayor peso atómico pierden más cantidad de recubrimiento en una primera iteración, para luego tener pesada constante en los consecuentes baños. En cambio, concentraciones más diluidas como es el caso del Al_2O_3 , presentan una rampa negativa muy suave, teniendo pérdidas mínimas hasta pesada constante. A raíz de estos resultados, valdría la pena tener en cuenta una reformulación de los slurrys para que no se genere ningún tipo de taponamiento en la estructura y además se controle la cantidad de sólido que se va depositando. De esta manera, se puede evaluar y controlar de forma más óptima el posible rendimiento en reacción del *coating* aplicado.

Estudiando ahora la segunda estrategia propuesta con anterioridad, en los resultados de anclaje de catalizador Ni- Al_2O_3 (Figura 5.21), se pueden apreciar diferencias entre monolitos Gyroid de densidad de celda unidad variante, donde el volumen de celda objeto de estudio es de $2,5^3 \text{ mm}^3$ y de 5^3 mm^3 . Y es que, cuando el tamaño de poro es más pequeño, el monolito tiende a absorber más catalizador. En este caso no se ha procedido a diluir el slurry ya que el 83% del mismo es agua + PVOH, lo que lo hace tener una baja viscosidad y por tanto un proceso de *coating* donde la distribución mejora y el taponamiento disminuye.



Figura 5.21 Monolitos y discos cerámicos sometidos a washcoatings de catalizador basado en $Ni-Al_2O_3$

Cabe destacar que en este caso no se ha analizado la distribución del catalizador $Ni-Al_2O_3$ a través de los canales, ya que al ser un catalizador más diluido se da por hecho que se ha depositado de manera óptima, tal y como sucedió con el resto de agentes analizados. Del mismo modo, tampoco se han realizado en este caso ensayos de adherencia, pasando directamente a los ensayos de reacción, cuyo resultado se verá a continuación.

A modo resumen de este apartado, se puede destacar que cuanto más diluido esté el catalizador se optimiza la distribución del mismo. El ángulo geométrico, además, puede influir en la capacidad de retención del *slurry*, siendo más propensa en zonas con ángulos inferiores a 90° . El porcentaje de fracción hueca o porosidad controlada puede promover la fluidez del agente catalítico alrededor de la estructura. Las estructuras que, por norma general tienen una mayor capacidad de anclaje en términos generales son las estructuras Diamante y Gyroid. Estos resultados podrían complementarse o ser previamente analizados con técnicas CFD, donde se pueden simular capas catalíticas de distintos espesores sobre la superficie de las POCS, pudiendo analizar así su eficiencia.

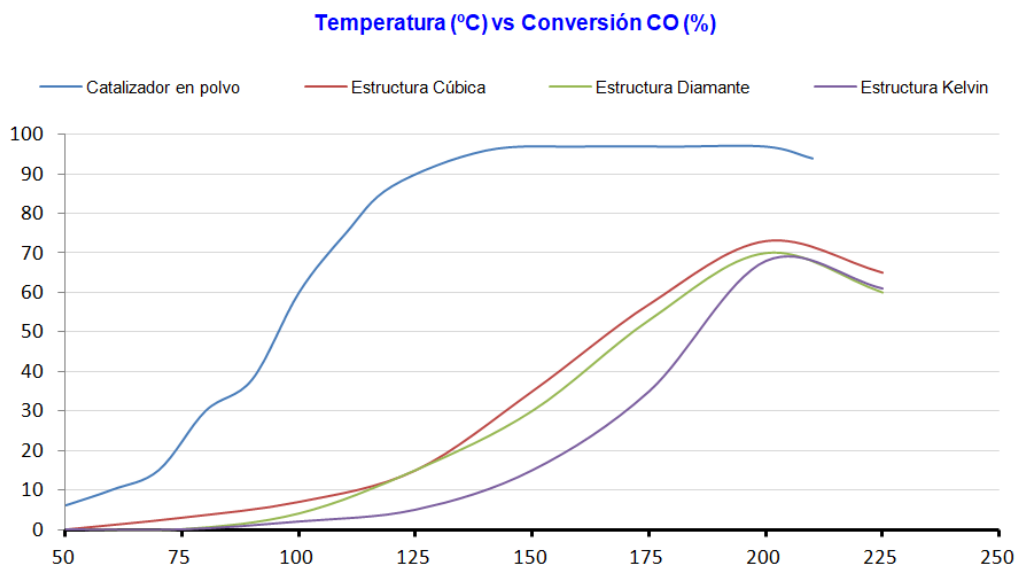
5.4 Etapa de validación: Ensayos de reacción

En este apartado se evaluará la capacidad de conversión de los sistemas catalíticos tipo POCS creados durante el desarrollo de esta tesis doctoral, en el ámbito de Ingeniería de Aplicaciones dentro del marco de trabajo propuesto por SICNOVA® y el grupo TEP222. Con los resultados que aquí se expondrán se da por cerrada esta exploración propuesta, cuyas conclusiones se verán reflejadas de forma concisa y ordenada en el siguiente capítulo.

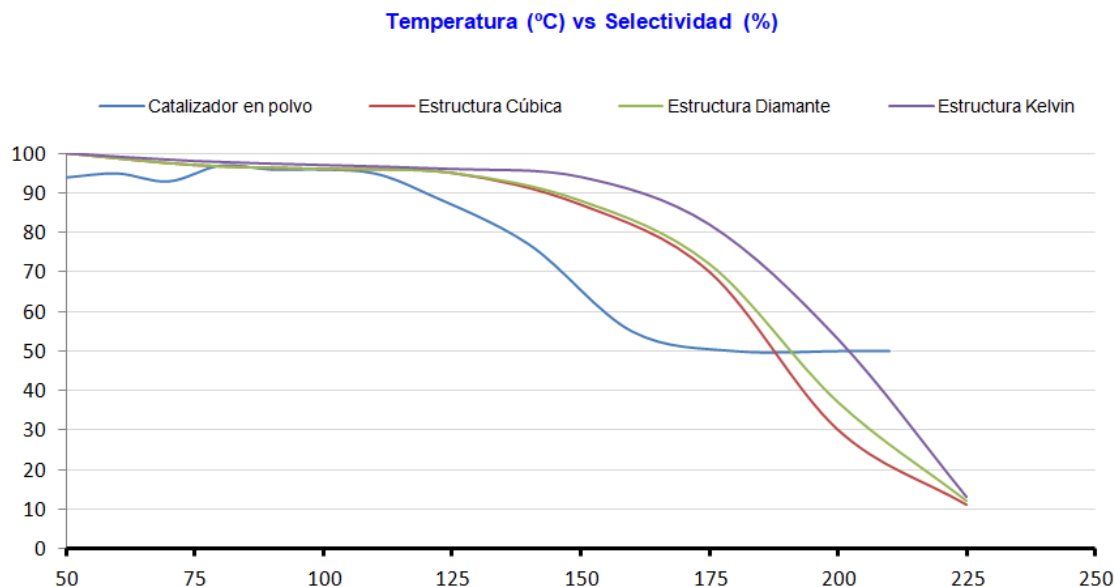
5.4.1. Ensayos de reacción de sistemas estructurados poliméricos

En una primera iteración, se evaluarán los resultados de los ensayos en estructurados tipo POCS impresos en resina polimérica High Temp en la reacción de Oxidación Preferencial del CO (CO-PROX).

En la Gráfica 5.10 y Gráfica 5.11 se presentan resultados de conversión de CO y de selectividad, respectivamente, en función de la temperatura para los diferentes estructurados tipo POCS y donde se incluyen los valores de dichos parámetros generados por el catalizador en polvo¹⁵¹.



Gráfica 5.10 Conversión de CO en función de la temperatura de los sistemas estructurados y del catalizador en polvo.



Gráfica 5.11 Selectividad hacia CO₂ en función de la temperatura de los sistemas estructurados y del catalizador en polvo.

En la Gráfica 5.10, todos los sistemas muestran una tendencia creciente de la conversión conforme aumenta la temperatura, aunque es mucho mayor el nivel de conversión del catalizador en polvo que el de los sistemas estructurados. A este respecto es importante destacar primero que se ha mantenido la misma relación masa de catalizador / flujo total (100 mg / [100 mL/min]) en todos los casos. Sin embargo, hay diferencias importantes entre el catalizador en polvo y los estructurados. Por ejemplo, el volumen del lecho catalítico es mucho más pequeño en el caso del polvo que para los estructurados, por lo que es de esperar que el tiempo de residencia sea mucho más alto para estos últimos. Por otro lado, en el polvo se evalúan 100 mg, mientras que los estructurados se cargaron con 200 mg y esto podría estar promoviendo una serie de cambios en el transporte de materia, tal y como se observó en otro tipo de sistemas microestructurados metálicos¹⁵¹ que utilizaron este mismo catalizador y que fueron recubiertos con diferentes cargas, mostrando pérdidas en el desempeño catalítico conforme aumentaba el espesor de la capa catalítica. De acuerdo a esto, la comparación directa con el catalizador en función de estos resultados debe hacerse de manera cuidadosa, sabiendo que hay factores experimentales que pueden ser responsables de las diferencias significativas observadas.

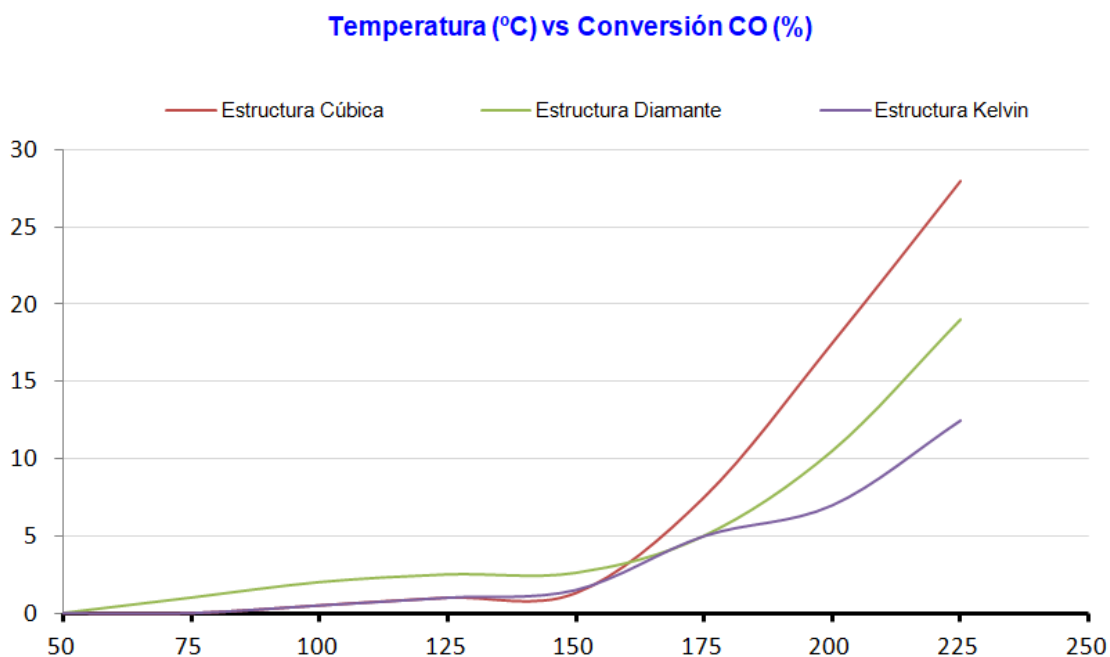
En cuanto a la selectividad, todos los sistemas incluyendo el catalizador en polvo, empiezan en valores cercanos al 100%, lo que indica que cuando los niveles de

conversión son bajos, la selectividad tiende al máximo. No obstante, conforme se incrementa la temperatura, dicha selectividad cae. Entre 125 y 175 °C la caída de la selectividad del catalizador en polvo es más alta que la de los estructurados. Sin embargo, por encima de 175 °C la selectividad del catalizador en polvo tiende a estabilizarse mientras que la de los estructurados sigue cayendo. En general estos resultados de selectividad muestran que conforme se incrementa la temperatura y suben los niveles de conversión de CO, el consumo de hidrógeno empieza a pesar más y su efecto se ve más acusado en el caso de los estructurados. Estos últimos sistemas muestran una tendencia muy similar en los valores de selectividad, aunque la estructura Kelvin se muestra ligeramente más selectiva a partir de 125 °C.

En primera instancia, los resultados sugieren que el proceso de estructuración del sistema catalítico, en este caso, no resulta del todo positivo en cuanto a los niveles de conversión. Esto puede ser generado por deficiencias tanto en el transporte de materia como en el de calor que acaba inhibiendo la conversión de CO. No obstante, resulta interesante ver que entre los sistemas estructurados se aprecian cambios en los perfiles de conversiones, siendo la estructura Kelvin la que genera la conversión más baja. Asumiendo que en todos los estructurados se genera una capa catalítica de espesor similar, se puede esperar que las diferencias en los niveles de conversión estén asociadas a los cambios que promueven las diferentes geometrías. Esto pone de manifiesto que el control de la geometría del estructurado puede llegar a influir en el comportamiento catalítico del sistema, no sólo en la conversión, sino también en la selectividad.

Recientemente, Fukuhara, et al. reportaron el estudio de sistemas estructurados para la metanación de CO₂ en el que se comparaba el desempeño catalítico de un bloque compacto y el de bloques más pequeños apilados hasta alcanzar la altura del bloque compacto¹⁵². En dicho experimento, se aprecia que el sistema de subunidades apiladas genera modificaciones importantes en la forma en que se mezclan los reactivos que redundan en un aumento de la actividad catalítica. Por tanto, es por ello por lo que se adaptó esta estrategia para analizar los estructurados generados en el presente estudio. Esta carga diferencial de catalizador por disco propicia que la primera subunidad que entra en contacto con los reactivos tenga una mayor cantidad de catalizador que la segunda y esta, a su vez más catalizador que la tercera por lo que se podría establecer que el sistema estructurado posee una carga de catalizador decreciente. En la Gráfica 5.12 y Gráfica 5.13 se muestran los resultados de

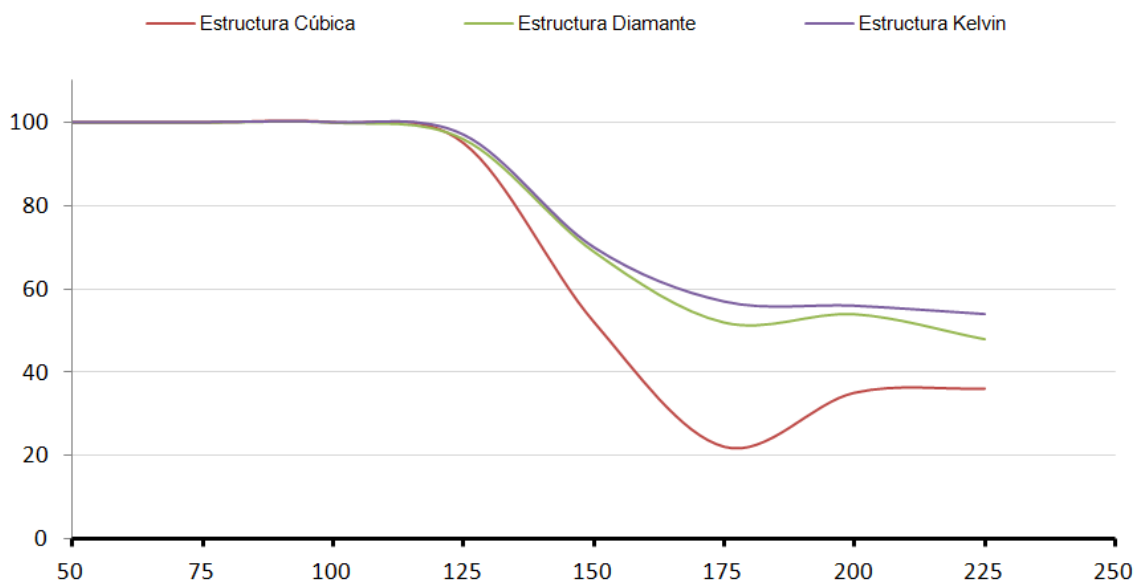
conversión y selectividad para las tres geometrías strut-based objeto de estudio, con cargas de catalizador decreciente. En este caso es importante resaltar el hecho de que se utilizó una relación de carga de catalizador / flujo (100 mg / [200 mL/min]) más baja, con el fin de someter a los sitios activos a unas condiciones más exigentes y así poder visualizar mejor cualquier posible diferencia en el desempeño catalítico.



Gráfica 5.12 Actividad catalítica de los sistemas estructurados con carga decreciente de catalizador: Conversión de CO

Los resultados observables en la Gráfica 5.12 muestran un descenso de los niveles de conversión respecto a los resultados presentados en la Gráfica 5.11 claramente asociados al aumento de la velocidad espacial. Sin embargo, en todos los casos se mantiene el crecimiento de la conversión con la temperatura. Por otro lado, se hace más clara la tendencia observada en la Gráfica 5.11, y se puede decir que los mejores niveles de conversión se logran con la estructura Cúbica Simple.

Temperatura (°C) vs Selectividad (%)



Gráfica 5.13 Actividad catalítica de los sistemas estructurados con carga decreciente de catalizador: Selectividad

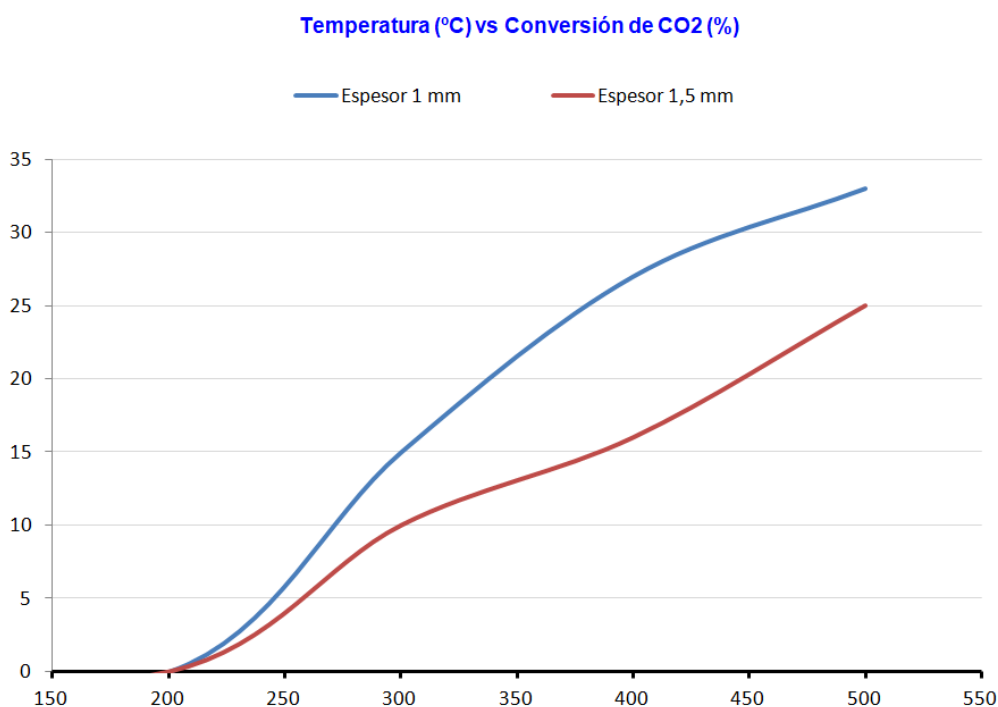
Respecto a la selectividad, se aprecia que conforme los sistemas tienen más conversión, son menos selectivos y dicho efecto se hace más acusado con la temperatura. Las diferencias en las tendencias observadas en la Gráfica 5.13 obedecen principalmente a un efecto de la geometría y queda demostrado que la configuración del reactor puede alterar el desempeño catalítico.

5.4.2. Ensayos de reacción de sistemas estructurados cerámicos

En este caso, en lugar de comparar geometrías entre sí, se ha decidido explorar el efecto que tiene la modificación de la densidad del sistema cerámico Gyroid, por lo que se han recubierto dos monolitos a los que se ha fijado el volumen de la celda unitaria (5x5x5 mm) y se ha modificado el espesor de la superficie (1,5 y 1 mm). La modificación de los parámetros de la estructura promueve distintos valores de densidad del bloque, de volumen hueco, volumen ocupado y de área expuesta. Particularmente, la modificación del área expuesta tiene una influencia directa en las características de una eventual capa catalítica que se adhiera sobre ella, y en el escenario de dos sistemas con diferente área expuesta sobre los que se deposita una misma carga de catalizador, se espera que haya un cambio en el espesor de esta capa catalítica.

El efecto del espesor de la capa catalítica en sistemas estructurados, ha demostrado tener una influencia determinante en el control de los fenómenos de transporte tanto de materia como de calor^{153,154}. Por lo tanto, resulta interesante explorar el comportamiento de los dispositivos impresos y recubiertos mediante Ni/Al₂O₃ en un proceso en el que los dos tipos de fenómenos de transporte tengan un papel determinante. Este proceso arroja los siguientes resultados obtenidos a partir de la ya mencionada reacción de metanación de CO₂ o reacción de Sabatier.

En la Gráfica 5.14 se presentan los resultados de conversión de CO₂ en función de la temperatura generados por los dos sistemas estructurados evaluados. Del mismo modo, en la Gráfica 5.15 se incluyen los valores de selectividad hacia los dos tipos de productos carbonosos de la transformación del CO₂: CH₄ y CO.

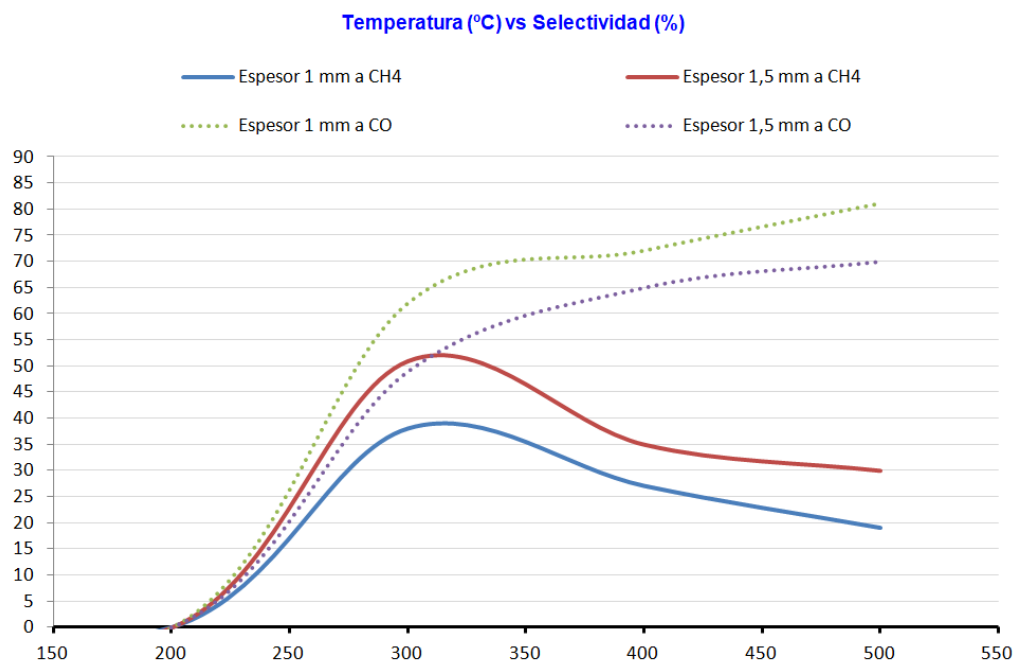


*Gráfica 5.14 Actividad catalítica de los sistemas estructurados en la reacción de metanación:
Conversión de CO₂ en función del espesor*

En primer lugar, se puede decir que los dos sistemas muestran un aumento de la conversión que aumenta con la temperatura, pero hay una ligera mayor capacidad de conversión por parte del sistema con el espesor más bajo, es decir, el sistema con una menor densidad del bloque y un espesor de capa catalítica más baja. Respecto a los niveles de conversión, comparado con otro tipo de catalizadores con una formulación

similar, resulta difícil establecer una comparación normalizada porque las condiciones de operación son diferentes y estas pueden llegar a influir de manera significativa en los resultados. No obstante, de manera general se puede decir que los estructurados del presente trabajo presentan un nivel de conversión en el rango medio o medio bajo. Estos niveles de conversión deben estar relacionados de forma directa en las alteraciones que sufre la fase activa, que en este caso son los depósitos de Ni en la superficie, según los estudios de este tipo de sistemas analizados por otros autores^{155,156}. Muy probablemente, se está dando en los sistemas estructurados, un tamaño anómalo de los depósitos de este metal que disminuye su desempeño catalítico. De acuerdo a esto, es necesario explorar de manera más profunda las características del catalizador que están siendo alteradas durante la estructuración y que no permiten explotar al máximo el potencial de las especies activas. Sin embargo, el análisis profundo de la naturaleza de la fase activa se escapa del alcance de la presente tesis doctoral, la cual sólo busca explorar de manera preliminar la aplicabilidad de estos estructurados impresos y de cómo los factores geométricos, que se pueden controlar a partir del diseño, pueden llegar a inferir en los resultados catalíticos. De acuerdo a lo anterior, aunque los niveles de conversión de la Gráfica 5.14 sean bajos, lo importante es destacar que las diferencias entre los dos sistemas estructurados se deben a modificaciones en el diseño.

Por otro lado, cuando se analiza la selectividad hacia el producto más importante que se espera de la reacción (el CH_4), se observa que el sistema más activo, es decir, el de un espesor catalítico más bajo, presenta una selectividad menor hacia metano. Este comportamiento se puede observar en la Gráfica 5.15.



*Gráfica 5.15 Actividad catalítica de los sistemas estructurados en la reacción de metanación:
Selectividad a CH₄ y a CO en función del espesor*

La mayor selectividad hacia CO pone de manifiesto que la reacción colateral R-WGS está siendo promovida conforme la fase activa es más activa. La pérdida de selectividad probablemente se debe a propiedades como el tamaño de los depósitos de Ni, un hecho que ha sido ampliamente demostrado en otro tipo de análisis hechos por otros autores. Sin embargo, lo que hay que destacar es que las alteraciones en la conversión son también fruto del efecto en el diseño geométrico del estructurado, lo cual se confirma también en la modificación de la selectividad del proceso.

5.5 Referencias de capítulo

- 148 C. Lerma Villar (2021). *Fabricación de microrreactores con estructura tipo espuma regular mediante impresión 3D empleando resinas cerámicas*. Trabajo de fin de Grado en Ingeniería Mecánica. Escuela Politécnica Superior de Linares, Jaén.
- 149 O. Santoliquido *et al.* *Structured alumina substrates for environmental catalysis produced by stereolithography*. *Applied Sciences*, 2021, 11, 8239.
- 150 Formlabs. En: Soporte.
URL:https://support.formlabs.com/s/article/Printing-and-Troubleshooting-Ceramic-Resin?language=en_US
- 151 O.H. Laguna, et al. *Chemical Engineering Journal* 275 (2015) 45–52
- 152 K. Fukuhara, et al. *Applied Catalysis A. General*. 532 (2013) 12-18
- 153 O.H. Laguna, M. González Castaño, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Microrreactors technology for hydrogen purification: Effect of the catalytic layer thickness on CuOx/CeO₂-coated microchannel reactors for the PROX reaction*, *Chemical Engineering Journal*, 275 (2015) 45-52.
- 154 J.C. Navarro, M.A. Centeno, O.H. Laguna, J.A. Odriozola, *Ru–Ni/MgAl₂O₄ structured catalyst for CO₂ methanation*, *Renewable Energy*, 161 (2020) 120-132.
- 155 S. Danaci, L. Protasova, J. Lefevre, L. Bedel, R. Guilet, P. Marty, *Efficient CO₂ methanation over Ni/Al₂O₃ coated structured catalysts*, *Catalysis Today*, 273 (2016) 234-243.
- 156 S. Danaci, L. Protasova, V. Middelkoop, N. Ray, M. Jouve, A. Bengaouer, P. Marty, *Scaling up of 3D printed and Ni/Al₂O₃ coated reactors for CO₂ methanation*, *Reaction Chemistry & Engineering*, 4 (2019) 1318-1330.

6. Conclusiones

Conclusiones extraídas del estudio

- Mediante este trabajo, se ha conseguido el cumplimiento de los objetivos específicos industriales expuestos, ya que se ha fortalecido la línea de I+D+i de la empresa creando un lazo de cooperación no solo con la Universidad de Jaén y Escuela Politécnica Superior de Linares, sino también con otras universidades y centros de investigación españoles.
- Del mismo modo, se ha conseguido una exploración consistente acerca de la aplicación de la fabricación aditiva en el desarrollo de sistemas estructurados con potencial aplicación en procesos catalíticos, además de haber llevado a cabo un análisis de aplicabilidad de los mismos.
- Esta conclusión anterior pone de manifiesto el cumplimiento con el perfil propuesto por ambas entidades de ingeniero de aplicaciones, dada la exhaustiva exploración realizada.
- De modo más concreto, se ha analizado la dificultad de obtención de sistemas estructurados mediante fabricación aditiva y con potencial aplicación en catálisis heterogénea, resultando en un proceso que resulta fácil de llevar a cabo, pero donde existen ciertas restricciones geométricas y por tecnología.
- Los microrreactores fabricados mediante impresión 3D funcionan, aunque no se consigan por ahora niveles de conversión y selectividad comparables con los sistemas tradicionales. Se pueden aplicar indistintamente materiales de carácter polimérico y cerámico, y queda demostrado que la configuración del reactor puede alterar el desempeño catalítico en cualquier reacción donde se apliquen.
- El diseño influye directamente en el tamaño de los depósitos de fases activas sobre la estructura fabricada, tal y como se ha estudiado en los sistemas Gyroid recubiertos con Ni-Al₂O₃, por lo que se refuerza el control en diseño para poder crear sistemas de alta eficiencia. Este trabajo aporta un protocolo de diferenciación y criba de sistemas monolíticos que no existen hasta ahora en la literatura, y que nos indica que no todo se puede producir.

- Pese a las limitaciones encontradas en la etapa investigativa, estos resultados de confirman el potencial sistemas estructurados en impresos en aplicaciones catalíticas, y ha dado pie a fortalecer una nueva línea de trabajo e investigación en el grupo TEP222.

Continuación y perspectivas de futuro de esta línea de investigación

- Este trabajo en concreto podría ser ampliado también desde la perspectiva catalítica, simulando mediante CFD estos sistemas de reacción al completo. Además, se podrían analizar los dominios cristalinos o depósitos con técnicas como la difracción de rayos X. De esta manera, se podría comprender el efecto real de la geometría y del proceso de *coating* sobre la superficie de los sistemas estructurados y, por ende, poder iterar abiertamente hasta dar con la fórmula que suavice estas diferencias de conversión y selectividad en procesos de reacción.
- Tal y como se ha demostrado, la geometría utilizada para la construcción de los sistemas monolíticos influye notablemente en la eficiencia de los mismos. Existen múltiples combinaciones que testar, superficies matemáticas de alta eficiencia, geometrías ampliamente conocidas que por geometría no se hayan podido fabricar de manera convencional, incluso existe la corriente de replicar el patrón dado en la naturaleza debido a su alto ratio de eficiencia. Este es por ejemplo la geometría escutoide, representada en el tejido epitelial y que aporta gran elasticidad y resistencia. Por todo ello, el campo de investigación para encontrar con las geometrías y parametrizaciones óptimas es bastante amplio, que seguro que aportarán interesantes conclusiones en el ámbito de la eficiencia energética.
- Existe un amplio potencial de mejora que irá dándose a medida que se optimice la fabricación aditiva, tanto a nivel de tecnología como de abanico de materiales. Al ser una tecnología relativamente novedosa, aún se puede ahondar mucho más en la búsqueda de la eficiencia productiva de sistemas de reacción miniaturizados y deslocalizados.
- Se demuestra también la facilidad de obtención de sistemas de reacción a través de una impresora, que, junto con la miniaturización de procesos, hace de esta combinación una alternativa más que viable para fabricar reactores de manera deslocalizada, allí donde no se pueda contar con una infraestructura habilitada para ellos.

- El método de obtención de los mismos se considera más eficiente que los sistemas de fabricación de monolitos convencionales, pudiéndose contrastar con el resto mediante la herramienta de análisis de ciclo de vida, que es actualmente una de las herramientas más utilizadas para evaluar el impacto ambiental de la fabricación de un determinado producto, de un proceso o actividad humana desde la adquisición de la materia prima, pasando por la producción y el uso, hasta la gestión de los residuos del fin de vida. Este tipo de herramienta se alinea con alguna de las ventajas que ofrece el propio proceso de fabricación aditiva, como es la fabricación deslocalizada y la utilización de menor cantidad de material en el proceso productivo, así como la posibilidad de incorporar nuevas formulaciones de materiales que apuesten por la integridad medioambiental. Es por ello que, mediante el uso de este método capaz de identificar y cuantificar la eficiencia medioambiental de un proceso y producto, se podría potenciar el uso de la tecnología con fines ecológicos.

Anexos

Anexos I. Parametrización de estructuras geométricas

En este apartado de anexos se incluirán en formato de tabla los parámetros físicos pertenecientes a las estructuras analizadas este estudio. Características como el área expuesta, la fracción de volumen ocupado y porcentaje de fracción se incluirán para todas las opciones analizadas en esta Tesis Doctoral^{157,158}.

Los valores de área expuesta nos ayudarán a conocer la cantidad de superficie disponible que puede verse sometida a un proceso de *washcoating*. Cuanta más superficie disponible, mayor cantidad de agente catalítico se podrá depositar sobre ella. Este dato vendrá dados en función del volumen de la celda unidad y el espesor de la superficie que la compone. Conocer los valores de volumen ocupado y hueco (porosidad controlada) es de suma importancia ya que, si se comparan dos monolitos de geometrías o estructuras diferentes pero que poseen un volumen ocupado del mismo orden, se podrían comparar los resultados de rendimiento de reacción tales como el porcentaje de conversión o selectividad. En caso de ser diferentes, se puede atribuir a la disposición de este volumen ocupado, por lo que se podría comprobar que la geometría que se utiliza para un monolito es clave para afectar al rendimiento de reacción. De igual manera, se ha demostrado recientemente que el cálculo de la fracción hueca se relaciona directamente con la capacidad del monolito para transferir calor¹⁵⁹. Otro valor que aporta utilidad es el número de celdas que alberga el sistema. De esta manera, se permitiría calcular diferentes parámetros en los que se normaliza el valor con este número de celdas, como por ejemplo el porcentaje de conversión de una reacción.

Los valores asociados a estas características geométricas podrán ser analizados en la tabla siguiente (Tabla 6.1).

Formato de disco (12,7 mm X 12,7 mm X 10 mm)							
Geometría	Volumen de celda (mm ³)	Diámetro de strut (mm)	Nº de celdas	Nº de celdas incompletas	Fracción ocupada (%)	Porosidad controlada (%)	Área expuesta (mm ²)
Cúbica Simple		0.3			5,12	94,88	848,98
		0.4			8,78	91,22	1070,56
		0.5	300	140	13,21	86,79	1262,55
		0.6			18,32	81,68	1424,2
Diamante	(2 mm X 2 mm X 2 mm)	0.3			8,86	91,14	1705,67
	=	0.4	260	140	14,98	85,02	2103,29
	8 mm ³	0.5			22,21	77,79	2416,6
		0.6			30,26	69,74	2644,21
Kelvin		0.3			12,75	87,25	2094,01
		0.4	260	140	21,11	78,89	2473,36
		0.5			30,52	69,48	2695,07
		0.6			40,39	59,61	2756,61

Formato de disco (16 mm X 16 mm X 10 mm)							
Geometría	Volumen de celda (mm ³)	Espesor (mm)	Nº de celdas	Nº de celdas incompletas	Fracción ocupada (%)	Porosidad controlada (%)	Área expuesta (mm ²)
(2 mm X 2 mm X 2 mm)		0,25			27,8	72,2	17923,2
	=	0,5	300	160	53,7	46,3	16753,4
	8 mm ³	0,75			75,9	24,1	14448,6
(2,5 mm X 2,5 mm X 2,5 mm)		0,25			22,2	77,8	14510,6
	=	0,5	208	128	43,6	56,4	14123,5
	15,6 mm ³	0,75			63	37	13118,3
(5 mm X 5 mm X 5 mm)		0,25			11,2	88,8	7351,4
	=	0,5	32	32	22,3	77,7	7457,7
	125 mm ³	0,75			33,2	66,8	7475,1

Tabla 6.1 Parametrización de geometrías diseñadas para este estudio

El estudio paramétrico realizado puede ampliarse tanto a nivel geométrico (incluyendo un mayor número de medidas para la estructura y el *coating* realizado), como a nivel físico, donde por ejemplo se podrían estudiar parámetros del sustrato o monolito tales como su conductividad y expansión térmica, variación en masa tras su aplicación, propiedades mecánicas, resistencia química, etc. Este es el caso de trabajos completos donde se analizan monolitos fabricados por métodos convencionales^{160,161}, que con el tiempo servirán de guía para aplicar su metodología a dispositivos catalíticos obtenidos por fabricación aditiva.

Referencias

- 157 D. González Lechuga (2020). Diseño asistido por herramientas CAD de estructuras de porosidad periódica abierta para su obtención mediante fabricación aditiva 3D. Trabajo de fin de Máster en Ingeniería de Materiales y Construcción Sostenible. Escuela Politécnica Superior de Linares, Jaén.
- 158 C. Lerma Villar (2021). Fabricación de microrreactores con estructura tipo espuma regular mediante impresión 3D empleando resinas cerámicas. Trabajo de fin de Grado en Ingeniería Mecánica. Escuela Politécnica Superior de Linares, Jaén.
- 159 R. Balzarotti et al. (2021). Periodic open cellular structures (POCS) as enhanced catalyst supports: Optimization of the coating procedure and analysis of mass transport. *Applied Catalysis: B Environmental*, 283, 119651.
- 160 H. Santos, M. Costa (2008). Evaluation of the conversion efficiency of ceramic and metallic three way catalytic converters. *Energy Conversion and Management* 49, 291-300.
- 161 T. Steiner et al. (2021). Heat-up performance of catalyst carriers – a parameter study and thermodynamic analysis. *Energies* 14, 964.

Anexos II. Simulaciones en COMSOL de estructuras alternativas

Paralelamente al estudio de las condiciones de reacción reales de los monolitos fabricados, se pueden llevar a cabo simulaciones de reacción aplicando la herramienta de dinámica de fluidos computacional (CFD), pudiendo así comparar distintos parámetros físicos obtenidos de este análisis aplicando distintas geometrías, densidades y espesores de celda. Esta herramienta sirve de complemento a las iteraciones de diseño y análisis de reacción, pudiendo arrojar información esencial para poder afinar el producto cumpliendo así las necesidades más exigentes, además de aportar múltiples opciones de exploración donde poder estudiar la viabilidad de sistemas, siendo esto de gran ayuda para la industria y un complemento necesario para el ingeniero de aplicaciones.

La dinámica de fluidos se basa en que todos ellos son gobernados por tres principios físicos fundamentales que se conocen como las leyes de conservación:

- Conservación de masa
- Conservación de la cantidad de movimiento
- Conservación de la energía

Estos fundamentos físicos se pueden expresar en términos de ecuaciones matemáticas básicas a través de un conjunto de ecuaciones diferenciales que integran elementos como la geometría del elemento de estudio, y, en el caso de que dicho elemento presente una reacción química, las ecuaciones deben contener principios asociados a este proceso, tales como los parámetros cinéticos. Considerando que los microrreactores son elementos que están sometidos al flujo de una corriente reactiva, este fenómeno puede ser analizado a través de CFD, teniendo en cuenta la geometría de dichos dispositivos, así como los procesos químicos que tienen lugar durante la reacción.

Se ha podido realizar una simulación de reacción sobre la geometría Gyroid, la cual tuvo lugar en la Universidad Pública de Navarra. Estos análisis se llevaron a cabo mediante el software COMSOL Multiphysics, que se basa en el método de volumen finito para discretizaciones espaciales de las ecuaciones de Navier-Stokes (Figura 6.1). Para la resolución de un caso de CFD en COMSOL se suelen emplear los siguientes pasos:

- Definición de la geometría del sistema: Se importa el archivo con extensión propia del programa de diseño al programa de simulación COMSOL Multiphysics. Se establece el dominio de fluido, estableciendo un cilindro externo alrededor del monolito importado, simulando la cápsula del reactor. Este cilindro puede disponer de una, dos o múltiples entradas siendo este número acorde al número de reactivos independientes que participarán en la reacción. Un cilindro interno situado en el hueco donde iría el termopar simula la presencia del mismo, por lo que el dominio del fluido queda estrictamente restringido a la superficie del monolito. Para nuestro análisis, tomaremos como opción dos entradas independientes al reactor, mientras que se dispondrá de una sola salida.
- Definición de las condiciones de flujo: Se establecerán las propiedades fluidicas asumidas para el sistema, como el tipo de flujo, si presenta estado estacionario, la velocidad en mL/min y las condiciones del contorno del sistema, preestablecidas en la etapa de definición de geometría

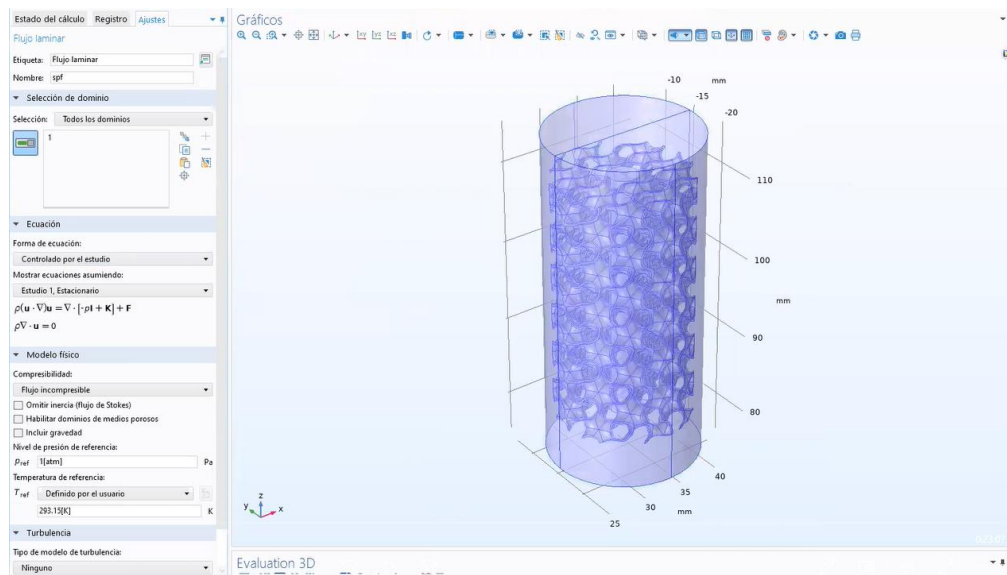


Figura 6.1 Definición paramétrica de sistemas en COMSOL Multiphysics

- Definición de reactivos: En este módulo se definen los reactivos a utilizar, así como la fase, densidad, temperatura y presión de entrada.
- Definición de propiedades de transporte: Estas propiedades vienen referidas a las propiedades de la mezcla de reactivos seleccionados en el módulo anterior,

y en ellas se establecen parámetros como las ecuaciones que se respetan en el proceso, el modelo de difusión presente, fracción másica que participa en el proceso y condiciones de flujo en la entrada y salida del sistema.

- Mallado del sistema y cálculo: En esta etapa se produce el acople de las definiciones asociadas al momentum y transporte preestablecidas y se malla el sistema, quedando definido geométrica y matemáticamente en su totalidad. Se procede con el cálculo del sistema.
- Visualización de los resultados: Se obtienen distintos reportes, dependiendo de las variables que se estén estudiando. Valores como la velocidad, presión y fracciones molares de salida son los que podemos comparar entre distintas geometrías objeto de estudio.

En el futuro, este proceso se podría mejorar incorporando la simulación energética del sistema, así como simulando la capa catalítica del microrreactor, estableciendo así un nuevo dominio o sistema poroso y afinar aún más el resultado y por tanto comportamiento frente al paso de un fluido de características conocidas. Los principales datos arrojados para una simulación ficticia de una mezcla entrante de gases A y B se pueden observar de manera gráfica en la Figura 6.2 y Figura 6.3.

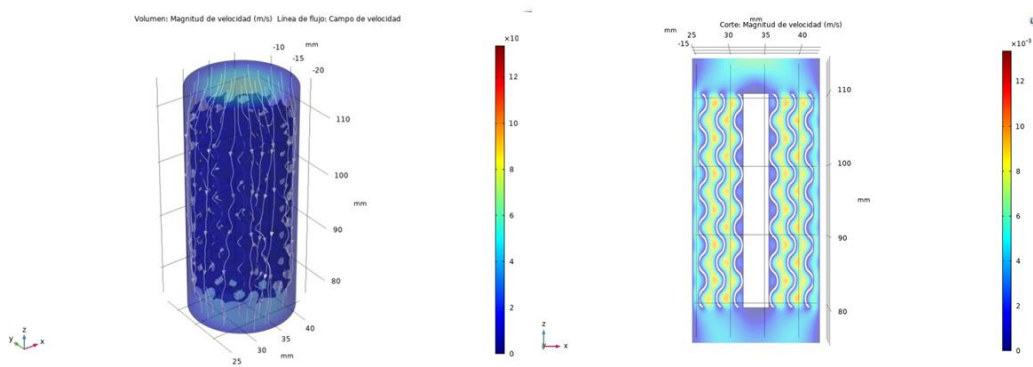


Figura 6.2 Simulación en COMSOL de la velocidad de reacción en sistemas Gyroid

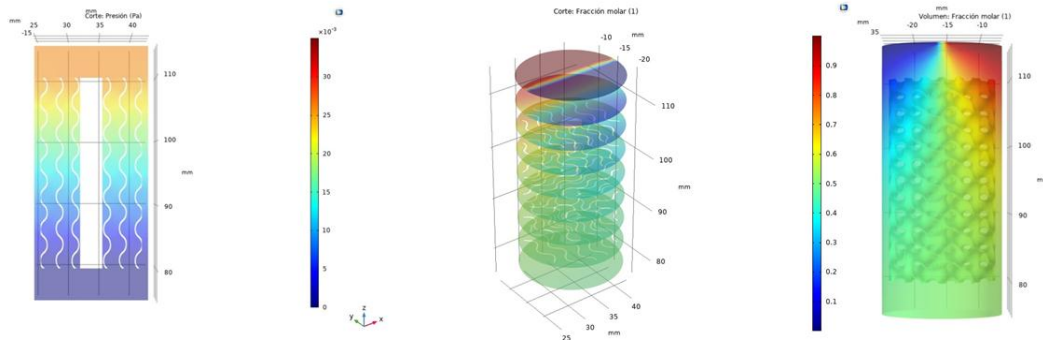


Figura 6.3 Simulación en COMSOL de la presión (izquierda) y fracción molar (centro y derecha) de la reacción en sistema Gyroid

De estas imágenes podríamos extrapolar en el sistema impreso Gyroid, dos componentes de entrada simulados son capaces de mezclarse de forma completa, 1 a 1, a media altura del dispositivo monolítico, manteniendo velocidades muy homogéneas donde en la zona de mayor concentración de poro se produce un descenso de velocidad, signo de que el fluido se retiene en esta zona debido a la geometría intrincada. La diferencia de presión es la esperada, siendo un cambio brusco a la entrada del monolito para ir aminorando conforme avanza el fluido y sale a través del microrreactor.

Anexo III. Desarrollo de actividades formativas para la consecución del perfil de Ingeniero de Aplicaciones

Durante el periodo establecido para el desarrollo de la tesis doctoral, el doctorando llevó a cabo la estrategia formativa propuesta por parte de la empresa donde se dieron distintos temas de aprendizaje, como el conocimiento de las distintas tecnologías de fabricación existentes y su correspondiente diferencia con la fabricación aditiva, materiales comunes utilizados en fabricación aditiva, principales sectores de la industria donde esta se aplicaba y técnicas de venta y atención al cliente. Este proceso continuo de formación se retroalimentaba con la experiencia que se iba adquiriendo por el doctorando con los roles y responsabilidades asignados, destinados a resolver ciertas inquietudes que desde la empresa iban surgiendo. A continuación se pasará a detallar algunas de estas actividades asignadas al doctorando, agrupadas según el tipo de actividad y con las que se ha ido definiendo el perfil de Ingeniero de Aplicaciones.

1. Actividades de formación técnico-científica y de generación de conocimiento

a. Análisis de propiedades de materiales poliméricos

Entre estas inquietudes antes mencionadas se encontraban las relacionadas con I+D+i a nivel interno, las cuales desembocaban en actividades que consistían en evaluar propiedades tanto mecánicas, térmicas y químicas de distintos materiales con el fin de conocer un gradiente de resistencias asociadas para consolidar un portfolio de venta. Aunque muchos de estos datos ya venían aportados por el fabricante, al disponer de equipos propios se permitía contrastar los datos reales con los datos aportados, estableciendo así diferencias, ampliaciones o consejos sobre las propiedades finales de los materiales.

Para la evaluación de propiedades de los materiales se fabricaron distintas probetas mediante tecnología FDM (que será detallada en el apartado de introducción), impresas en el laboratorio del grupo de investigación TEP222 con un equipo cedido por SICNOVA®, y, posteriormente, en las instalaciones universitarias se analizaban bajo el ensayo correspondiente. El análisis mecánico de las probetas poliméricas se realizó a través de ensayos de tracción al igual que al impacto mediante ensayo Charpy. Se analizaron materiales como Nylon (Poliamida, PA) y distintos colores del

mismo para evaluar si la carga de aditivo colorante provocaba alteraciones negativas de las propiedades mecánicas. Se evaluaron también distintos tipos de ácido poliláctico (PLA), entre otros materiales.

Al igual que la caracterización mecánica de materiales poliméricos, se llevaron a cabo tratamientos térmicos de los mismos, empleando estufas para estudiar su resistencia a ambientes cálidos de manera sostenida en el tiempo. De este modo, se podían deducir los rangos de temperatura de trabajo óptima de cada material. De modo complementario, a partir de ensayos térmicos también fue estudiada la cristalización del PLA, zonas de cristalización, velocidad y profundidad de la misma para una pieza con una geometría establecida. El fin de dicho estudio era la de contrastar con los datos del proceso térmico aportados por la empresa NatureWorks®, fabricante de este material. La cristalización polimérica por choque térmico aportaba beneficios en cuanto a resistencia mecánica del material a tracción y aumentaba ligeramente la temperatura de servicio. Por contrapartida, se producía un aumento de la fragilidad del material, haciéndolo quebradizo tras recibir impactos.

Se analizó también la degradación de los materiales poliméricos en contacto con agentes químicos de diversa índole, tales como alcohol, ácidos y bases, ya que uno de los proyectos vigentes era la elaboración de una tabla donde se reflejara la solubilidad de distintos materiales frente a reactivos químicos comunes, desde más básicos a más ácidos. No sólo se sometieron piezas impresas con agentes químicos para estudiar su integridad en el tiempo, sino que también se hicieron tratamientos superficiales controlados para generar superficies suavizadas y estanqueidad en las mismas, ya que la tecnología FDM construye capa a capa a nivel de micras, pero el tacto es ligeramente rugoso debido al apilamiento de dichas capas. En este caso concreto varias piezas fueron aportadas por SICNOVA® en distintos materiales con el fin de ser sumergidas en un fluido con una presión concreta, intentando así evitar que el fluido traspasase la pieza. Es por ello que, para forzar una superficie lisa y homogénea, se propuso atacar la superficie con un solvente para cerrar esos huecos, similar al caso del ABS (Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno) con acetona, disolvente conocido y efectivo para suavizar la superficie de la pieza final en este material. Los reactivos que se usaron fueron THF (tetrahidrofurano), diclorometano y otros solventes orgánicos potentes, donde las piezas eran primeramente impregnadas con pincel, y posteriormente sumergidas para estudiar cambios estructurales en superficie. Estos estudios demostraron que la consecución de la estanqueidad de la pieza deriva en un

alisado de la propia superficie óptimo, que a su vez depende directamente del tiempo de exposición al solvente, la altura de capa con la que se ha fabricado la pieza y el porcentaje de relleno de la misma, como en el estudio realizado en piezas fabricadas en policarbonato (PC) y con diclorometano como disolvente¹⁶².

b. Parametrización y elaboración de perfiles de impresión óptimos

Paralelamente a los ensayos de materiales, se llevaron a cabo tareas de parametrización y validación de procesos de impresión de los materiales con los que SICNOVA® buscaba firmar acuerdos de distribución. Concretamente, los ensayos se ejercían sobre materiales poliméricos enfocados de nuevo en la tecnología más conocida de fabricación aditiva, FDM, para así extraer su perfil de impresión propiamente dicho (Figura 6.4), donde se analizaban parámetros tales como:

- Temperatura de extrusión
- Temperatura de bandeja o base
- Velocidad de impresión
- Multiplicador de extrusión o control de flujo
- Adhesivo a utilizar en el proceso
- Pre-tratamiento o Post-tratamiento de la pieza
- Pre-tratamiento o Post-tratamiento del material
- Almacenaje óptimo

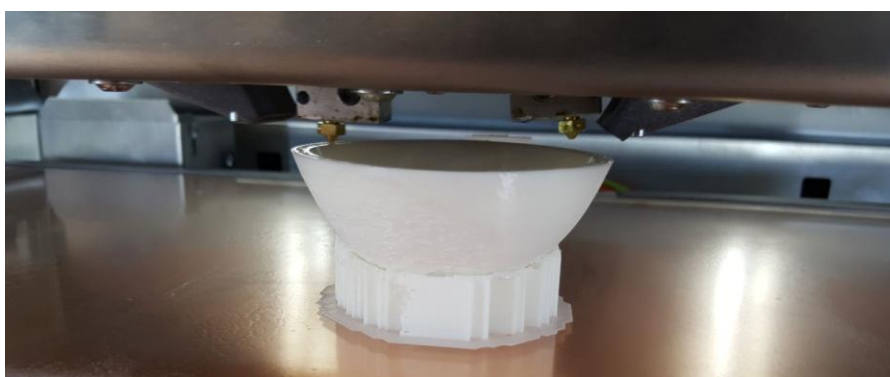


Figura 6.4. Parametrización de material polimérico en FDM. Equipo: JCR600

Dichos parámetros se estudiaban para cada tipo de polímero, entre los que destacaban: PLA (Ácido Poliláctico), PETG (Polietilen Tereftalato de Glicol), PVA (Polivinil Alcohol), ABS, TPU (Poliuretano Termoplástico), PC (Policarbonato), PP

(Polipropileno), filamentos reforzados con fibras de carbono y vidrio, etc. Una vez conocidos estos datos, para aquellos materiales analizados de mayor interés se establecían acuerdos de distribución. La parametrización y características de impresión de los materiales se complementaban con el estudio del método óptimo de almacenaje de los mismos, así como con la elaboración de guías de buenas prácticas de estos materiales tanto a nivel interno como para los clientes (Figura 6.5).

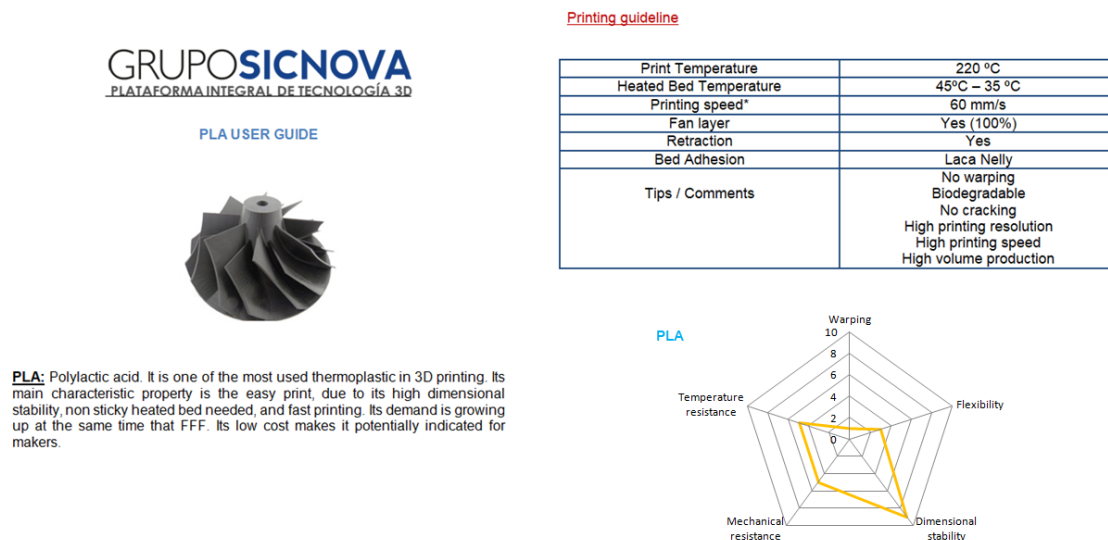


Figura 6.5. Guía de buenas prácticas elaborada a partir del know-how generado tras pruebas de impresión y caracterización de PLA

c. Innovación y desarrollo de material propio

Continuando con un perfil investigativo que se aleja del análisis y parametrización de los materiales, desde SICNOVA® se dispuso también a generar un filamento propio con propiedades específicas, por lo que se cedió una extrusora de pequeño formato al grupo TEP222 por parte de la empresa. Con ella, se pretendía resolver la necesidad de imitar al material conocido con el nombre comercial ULTEM (Polieterimida, PEI), patentado por la empresa Stratasys. La característica principal de dicho material es su alta resistencia a temperatura, ya que se encuentra englobado dentro de los polímeros con carácter “High Performance”, haciéndolos muy útiles para las aplicaciones más demandantes en la industria. Por parte del grupo de investigación, se propuso un aditivo poroso obtenido por calcinación de residuos orgánicos procedentes de la industria cervecera, las tierras diatomeas. Se esperaba que este aditivo, de carácter cerámico por su alto contenido en sílice, aportara un extra de resistencia térmica a un

material base, PLA, para asemejarse así a las características del ULTEM mencionado anteriormente. En la extrusora se incorpora una mezcla de cantidad conocida de granza de PLA y polvo de tierra diatomea, pero sin conseguir homogeneidad ni en diámetro de filamento, ni en la propia mezcla. Es por eso que se intentó hacer la mezcla previa al tratamiento para la conversión del plástico en hilo o filamento. Se probó a sintetizar PLA a partir de maicena de supermercado, llevando a cabo una acidificación posterior y llevando a ebullición¹⁶³. En ese instante previo a su enfriamiento se fue añadiendo el polvo inorgánico para mezclar y cortar en frío posteriormente, resultando en la obtención de un producto irregular, sin llegar a obtener homogeneidad, y mediante un proceso poco reproducible y preciso (Figura 6.6).

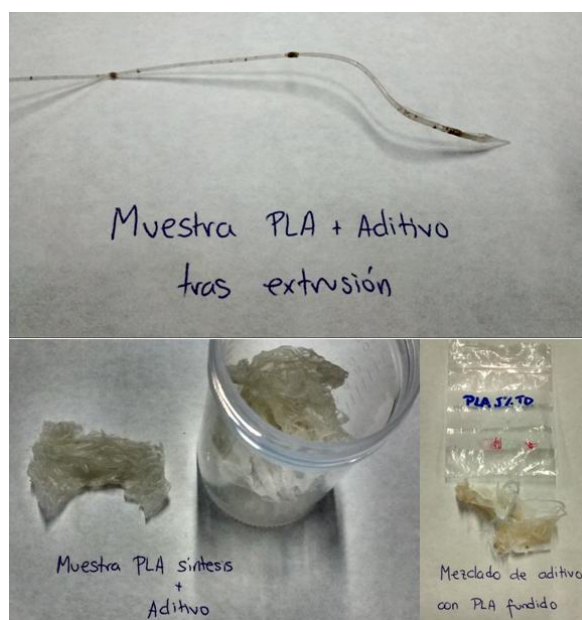


Figura 6.6. Mezclado de PLA en granza y aditivo inorgánico en laboratorio, sin conseguir homogeneidad ni por extrusión (superior) ni por mezclado en síntesis (inferior)

Se decidió subcontratar el proceso de mezclado y producción de filamento al centro tecnológico del plástico Andaltec, situado en Martos, Jaén, generando así un producto final mediante una extrusora industrial con doble tolva. El producto final contaba con el diámetro adecuado de filamento para FDM con un aspecto aparentemente homogéneo y con capacidad de impresión. El material era más complejo de imprimir que el PLA base, debido a la alta carga inorgánica que este presentaba. Además, atascaba la boquilla de la impresora, quizás debido a una homogeneidad no perfecta, además de posible falta de aditivos lubricantes o estabilizantes de filler o partícula.

Complementariamente, se llevaron a cabo tratamientos térmicos básicos (en horno y durante un tiempo determinado) de distintas probetas impresas con este material generado en distintas concentraciones de carga inorgánica, resultando en la fusión total del polímero base y, por tanto, la no integración del aditivo en la matriz polimérica (Figura 6.7). Debido a estos resultados no productivos se decidió pausar el desarrollo del material en esta etapa.



Figura 6.7. Piezas impresas tras mezclado homogéneo (izquierda). Tratamiento térmico sobre probetas en distintas concentraciones de aditivo inorgánico (derecha)

Continuando con proyectos de investigación relacionados con la producción de material propio, como previamente se ha enunciado, SICNOVA® solicitó y recibió financiación para la creación de su propio filamento metálico en colaboración con la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM). Este proyecto, en el cual el doctorando ha participado en el testeo de impresión del filamento generado, está basado en la tecnología MIM (*Metal Injection Moulding*), donde se persigue la fabricación de un filamento bobinable de carácter metálico apto para la fabricación aditiva con tecnología FDM. En él, ciertos materiales base como TPE (Elastómero Termoplástico) y EVA (Etilvinilacetato), se mezclan en diferentes concentraciones con polvo metálico de acero inoxidable 17-4PH. El resultado que se persigue es el de obtener piezas mediante FDM que deben ser sometidas a procesos de *debinding* y *sintering* para eliminar el polímero aglutinante o *binder* y, posteriormente, sinterizar la pieza resultante para que sea de carácter 100% metálico y totalmente densa (Figura 6.8). En este proceso, la pieza sufre una merma en dimensión, más acentuada en el eje Z que en X e Y. Se participó en consonancia con el grupo de investigación DYPAM (*Design and Processing of Advanced Materials*), perteneciente a la Universidad de Castilla-La Mancha y liderado por la Dr. Gemma Herranz. En sus instalaciones se fabricaba el filamento, mientras que en SICNOVA® se estudiaba su imprimibilidad y se extraían los

parámetros de impresión. El resultado de esta colaboración fue satisfactorio, pese a tener que llevar a cabo esta serie de postprocesos para poder llegar hasta la pieza final.



Figura 6.8. a) Pieza tras impresión o en verde. b) Pieza 100% metálica tras etapa de sinterizado

d. Ingeniería de Aplicaciones

Un gran éxito fue el estudio de aplicabilidad de la impresión 3D en el sector médico, siendo este el primer contacto del doctorando con aplicaciones reales y vigentes de la fabricación aditiva. La tarea del doctorando fue continuar con una propuesta novedosa establecida por SICNOVA® con anterioridad¹⁶⁴, donde, con ayuda de imágenes digitales (TACS) proporcionadas por distintos hospitales como la Clínica de las Nieves en Jaén o el hospital Gregorio Marañón en Madrid, se podían recrear órganos de pacientes a través de una impresora 3D, sirviendo el objeto físico como guía quirúrgica a los cirujanos. El órgano objeto de estudio con el que más se ha trabajado ha sido el hígado. Tras imprimir las vías hepáticas en distintos colores (rojo y azul) y el hígado hueco, se colaba a través de un agujero una resina bicomponente transparente que curaba en estufa. Tras destruir esa carcasa, el hígado salía totalmente transparente con las vías hepáticas embebidas en su interior, sirviendo así para que el cirujano sepa posicionarse y conocer profundidades previa-operación (Figura 6.9). Esta guía les proporcionada un amplio conocimiento del proceso operatorio, recortando en tiempo y aumentando en la eficiencia de la intervención.

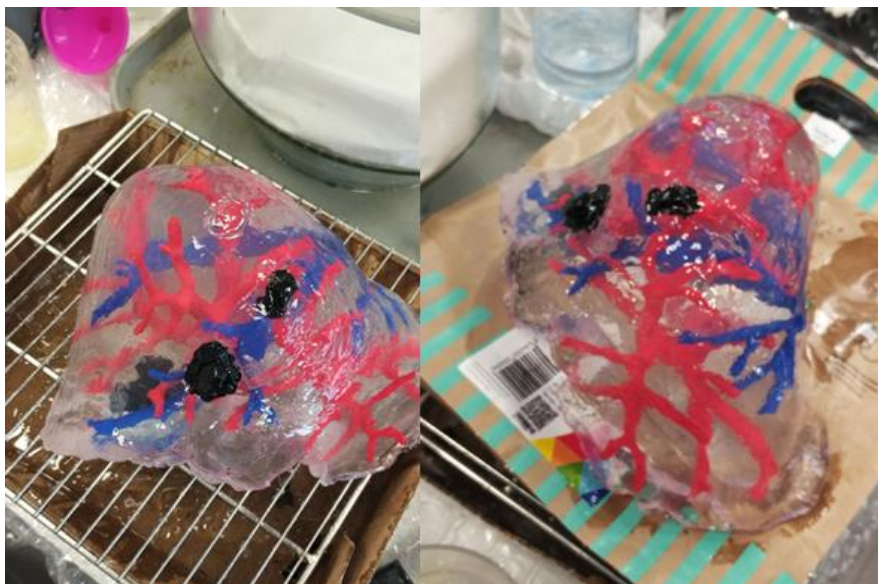


Figura 6.9. Aplicación de la fabricación aditiva en medicina. Guías quirúrgicas

La toma de contacto con hospitales fue continuada paralelamente con la empresa DQbito¹⁶⁵, empresa colaboradora tanto con SICNOVA® como con el grupo TEP222, ofreciendo formaciones sobre cómo tratar estas imágenes para poder ser aptas para su impresión y el propio funcionamiento de la tecnología de fabricación aditiva FDM.

El doctorando ha podido formarse, aplicar lo aprendido y ejercer como ingeniero de aplicaciones también en otros sectores, como es el caso del sector de aeronáutica, donde se estrecharon relaciones entre fabricante (Ultimaker®), intermediario (SICNOVA®) y cliente (Airbus). Otras colaboraciones se han llevado a cabo en el sector de la alimentación, con la multinacional Heineken¹⁶⁶ y en el sector de producción de bienes para el hogar, como es el caso concreto de Ikea®. En todas estas colaboraciones se analizaron necesidades en el sector, se elaboraron propuestas de innovación y estudios y validaciones de la aplicabilidad de la fabricación aditiva en sus respectivas plantas. Una vez el cliente es asesorado por parte de SICNOVA® y el fabricante, toma protagonismo y empieza a aplicar la tecnología para su propio beneficio (Figura 6.10). Para conocer más sobre otros casos de éxito, SICNOVA® dispone de un apartado en su propia web donde se detallan en profundidad¹⁶⁷.



Figura 6.10. Aplicabilidad de la fabricación aditiva (FDM) en la planta de producción cervecera Heineken. Producción de piezas de repuesto (arriba). Aplicabilidad de la fabricación aditiva (FDM) en el sector de automoción, en Volkswagen¹⁶⁸. Herramientas de producción (abajo)

2. Actividades de formación en asesoría personalizada de clientes

Relacionada con la ingeniería de aplicaciones, otra competencia desarrollada en SICNOVA® es la asesoría especializada a clientes, cuyo comienzo se ve asociado en el control de fabricación de piezas de demostración, DEMO o benchmarks bajo petición del cliente potencial. Este tipo de peticiones es para clientes que aún no tienen la tecnología o son desconocedores de la misma, por lo que proponían una pieza para ver si podía ser fabricada en 3D, con el fin de que si la tecnología cubría sus necesidades podrían adquirir el equipo. Estas piezas requerían unas características especiales, como un material concreto, analizar posibilidades de materiales que mejor encajen para su aplicación, ajustar a los tiempos de fabricación requeridos, análisis geométricos para determinar viabilidad de fabricación, etc. Estos estudios personalizados, permitieron emitir informes que recogían análisis de tiempos y costes de fabricación concreta para clientes, donde se les hacía conocer el ahorro en tiempo y económico que les suponía fabricar su propuesta mediante impresión 3D y, no menos importante, información detallada acerca de parámetros relacionados con el

hardware, software y material utilizado para la fabricación de la pieza para su aplicación concreta. La realización de Piezas Demo o Benchmarks bajo las pautas del cliente y el criterio de SICNOVA® convergía en una venta asegurada para la empresa, por lo que conocimientos en hardware, materiales y diseño de pieza era necesario para dicho fin.

3. Actividades y eventos de divulgación y comerciales del sector de la fabricación aditiva

Gracias a la experiencia y formación adquirida, se ha asistido a numerosos eventos, webinars, congresos y ferias a nivel nacional e internacional relacionados con el sector donde se ha representado a SICNOVA®, con el fin de crear nuevas relaciones y afianzar las ya existentes con los compañeros del sector, universidades y centros de investigación. Como ejemplo, se referencia a una de las ferias internacionales más famosas del mundo sobre el sector de la fabricación aditiva: Formnext¹⁶⁹, en Frankfurt, en la que el doctorando ha participado.

4. Actividades de formación como divulgador y como capacitador de personal técnico del sector de la fabricación aditiva

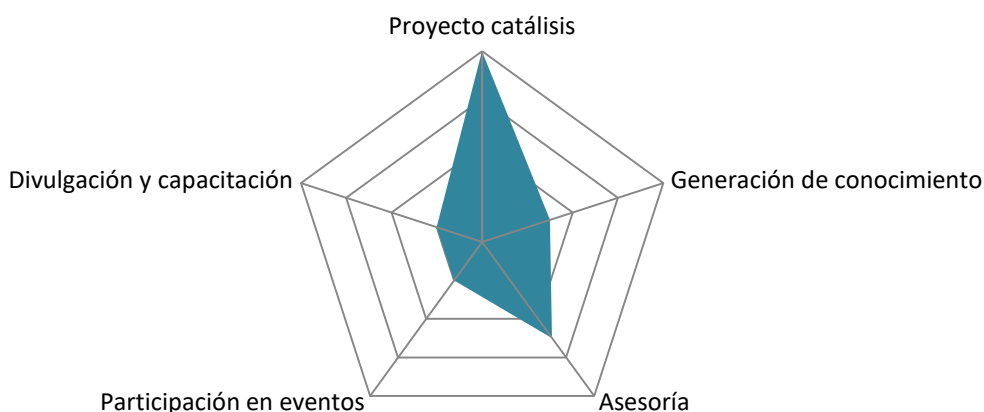
Todo el conocimiento generado con el paso del tiempo por el doctorando fue aprovechado en distintas ponencias de carácter empresarial y académico. Con el objetivo de potenciar la venta en la empresa, era necesario y estratégico nutrir con información interna a nivel interdepartamental. Es por ello que para los compañeros de la misma filial y de distintas sucursales se generaban también formaciones donde se exponían las principales características de los materiales testados, aplicabilidad y otra información útil cuyo fin último era la de asesorar al cliente final para convencimiento de adquisición de equipos. Una vez se realizaron con éxito a nivel interno estas formaciones, se consideró oportuno empezar a extrapolarlas a cliente final, hasta el día de hoy, donde se sigue con esta actividad. Respecto al ámbito académico, se ha participado con la Universidad de Jaén, con la cual se mantenía y mantiene relación gracias a la conexión con el grupo de investigación TEP222, en distintas charlas de máster y ciclos de conferencias. Se llegó incluso a asesorar y tutorizar a alumnos de TFM para trabajos de aplicabilidad de materiales poliméricos y su potencial transformación mediante fabricación aditiva, como era la valorización de residuo de

polivinilbutiral (PVB) obtenido de la fabricación de lunas de automóviles, para poder hacerlo filamento y testarlo en impresoras de SICNOVA®, adquiriendo así propiedades de imprimibilidad y propiedades mecánicas y térmicas.

También se facilitó al doctorando la participación en programas de formación realizados por distintos fabricantes de material de los que SICNOVA® es actualmente *re-seller* en España, como es el ejemplo de la marca de impresoras FDM reconocida mundialmente Ultimaker® o el fabricante de plásticos y productos químicos BASF®, donde se aprendió a procesar y aplicar los distintos productos que introducían en el mercado, facilitando así a los futuros clientes su interpretación y manejo. Es en uno de los programas formativos y acreditativos de Ultimaker, cuyo objetivo es certificar al usuario a raíz de la adquisición de nuevas aptitudes, cuando formalmente se asigna al doctorando de manera oficial el título conocido como: “Ingeniero de Aplicaciones”, acreditando así en SICNOVA® el perfil denominado con el mismo nombre, buscado por parte de la empresa y el grupo de investigación tal y como se vio en sus objetivos alineados.

De forma resumida, en la Gráfica 6.1 se podrá ver de manera gráfica el tiempo empleado por el doctorando industrial en cada una de las actividades expuestas.

Tiempo empleado en las actividades del doctorado industrial



Gráfica 6.1. Tiempo empleado por el doctorando para cada actividad empresarial

Referencias

- 162 Suárez-Macías, J. *et al.* Surface treatments with dichlorometane to eliminate printing line son polycarbonate components printed by fused deposition modelling technology. *Materials*, 13, 2724, doi:10.3390/ma13122724 (2020)
- 163 Ecología Verde. URL: <https://www.ecologiaverde.com/como-hacer-plastico-biodegradable-con-maicena-1535.html>
- 164 SICNOVA. En: Aplicaciones. URL: <https://SICNOVA@3d.com/sectores/aplicaciones/analisis-prequirurgico/>
- 165 DQBITO. URL: <https://www.dqbito.com/>
- 166 SICNOVA. En: Noticias. URL: <https://SICNOVA@3d.com/blog/noticias/heineken-ultimaker/>
- 167 SICNOVA. En: Blog. URL: <https://SICNOVA@3d.com/blog/casos-de-exito/>
- 168 SICNOVA. En: Blog. URL: <https://SICNOVA@3d.com/blog/casos-de-exito/volkswagen-mas-de-un-90-de-ahorro-en-tiempo-y-costes-con-ultimaker/>
- 169 Formnext. URL: <https://formnext.mesago.com/frankfurt/en.html>

Anexo IV. Abstracts de artículos publicados

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral se ha generado conocimiento que se ha podido recopilar y publicar en revistas científicas. En este Anexo, por términos de confidencialidad, se expondrán los abstracts de los artículos publicados en los que ha participado el doctorando.

“A review on additive manufacturing and materials for catalytic applications: Milestones, key concepts, advances and perspectives”

O.H. Laguna, P.F. Lietor, F.J. Iglesias Godino, F.A. Corpas-Iglesias

Materials & Design 208 (2021) 109927

DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109927

Abstract

Catalysis, a driving force of the chemical industry is increasingly being influenced by additive manufacturing. The link between them is based on the need to intensify catalytic processes in order to make them more efficient and sustainable. Additive manufacturing can satisfy such a need, generating devices with an advanced design, easy production, and great adaptation, in addition to their catalytic functionality. The exponential growth of examples reported on the application of 3D-printing in catalysis has led to the need to compile and analyse these cases and thus establish, through this review, the most in-depth analysis done to date. The manuscript includes a brief background of the history of additive manufacturing and the classification of the different printing techniques. Subsequently, it identifies the intensification of processes, among other aspects, as the key for understanding the union of additive manufacturing and catalysis. Then, it explores in detail how such a combination occurs, establishing the most comprehensive classification to date between the two large groups of printable devices with catalytic properties. Finally, a series of perspectives are proposed in which the most probable courses of new advances in this field of research are identified.

“Ti (C,N) and WC-Based Cermets: a review of synthesis, properties and applications in additive manufacturing”

Lida Heydari, Pablo F. Lieter, Francisco A. Corpas-Iglesias, Oscar H. Laguna

Materials 2021, 14, 6786.

DOI: 10.3390/ma14226786

Abstract

In recent years, the use of cermets has shown significant growth in the industry due to their interesting features that combine properties of metals and ceramics, and there are different possible types of cermets, depending on their composition. This review focuses on cemented tungsten carbides (WC), and tungsten carbonitrides (WCN), and it is intended to analyze the relationship between chemical composition and processing techniques of these materials, which results in their particular microstructural and mechanical properties. Moreover, the use of cermets as a printing material in additive manufacturing or 3D printing processes has recently emerged as one of the scenarios with the greatest projection, considering that they manufacture parts with greater versatility, lower manufacturing costs, lower raw material expenditure and with advanced designs. Therefore, this review compiled and analyzed scientific papers devoted to the synthesis, properties and uses of cermets of TiC and WC in additive manufacturing processes reported thus far.