

D.Martín<sup>1\*</sup>, F.Cazaña<sup>1</sup>, E.Romeo<sup>1</sup>, R.Mallada<sup>1</sup>, P.Tarifa<sup>1</sup>, M.A. Centeno<sup>2</sup>, A.Monzón<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-U. de Zaragoza, Zaragoza

<sup>2</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), CSIC-U. de Sevilla, Sevilla  
dmartin@unizar.es

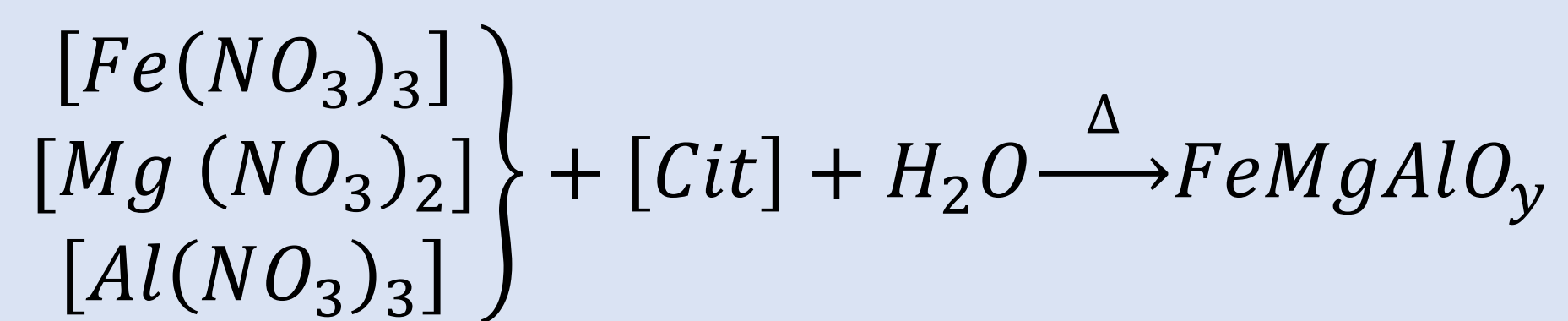
## Introducción

Se estudia la obtención de H<sub>2</sub> libre de emisiones de CO<sub>x</sub> en la descomposición catalítica del metano (DCM). Seleccionando las condiciones de operación idóneas, éste proceso permite obtener nanomateriales carbonosos (NMCs) de alto valor añadido. Estos NMCs, tales como nanotubos (CNTs), nanofibras y materiales grafénicos, presentan unas excelentes propiedades físico-químicas suscitando un gran interés industrial y científico [1]. Con objeto de optimizar este proceso, se ha estudiado cómo afecta una de las principales variables de operación, la temperatura, sobre la cinética de crecimiento y sobre la calidad de estos NMCs.

## Experimental

### Método de los citratos

Los catalizadores son sintetizados por un método sol-gel, a partir de una disolución 2M de los precursores metálicos, cumpliendo la proporción molar 1:1 citratos/metales. La muestra se mantiene a 12 h a 90°C y otras 12h a 120°C. Tras esto, se calienta a 3°C/min, hasta 700-800 °C durante 3h.



### Activación y Reacción en Termoblanza

La descomposición catalítica de metano se llevó a cabo a presión atmosférica en una termobalanza (CI Electronics Ltd., modelo MK2) operada como reactor diferencial.

### Etapas de los experimentos:

1) **Calentamiento:** La muestra se calienta a 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 800°C. Caudal total: 700mLN<sub>2</sub>/min.

2) **Pretratamiento:** Antes de la reacción, el catalizador se reduce durante 1h en una atmosfera de 350 ml/min H<sub>2</sub> y 350 ml/min N<sub>2</sub>.

3) **Reacción:** A la temperatura de reacción seleccionada (entre 700 y 800 °C) se introduce la alimentación de reacción: CH<sub>4</sub> / H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> = 28.6% / 14.3% / 57.1%; Caudal total: 700 mL/min.

## Conclusiones

- ✓ Los catalizadores de FeMgAl preparados son activos en la síntesis selectiva de CNTs.
- ✓ El máximo de productividad de 1.6 g<sub>C</sub>/g<sub>cat</sub> se alcanza en el intervalo 725 - 750 °C.
- ✓ Al aumentar la temperatura de reacción, aumenta la calidad los CNTs.
- ✓ Mediante modelado cinético se puede cuantificar el efecto de las condiciones de reacción [2].

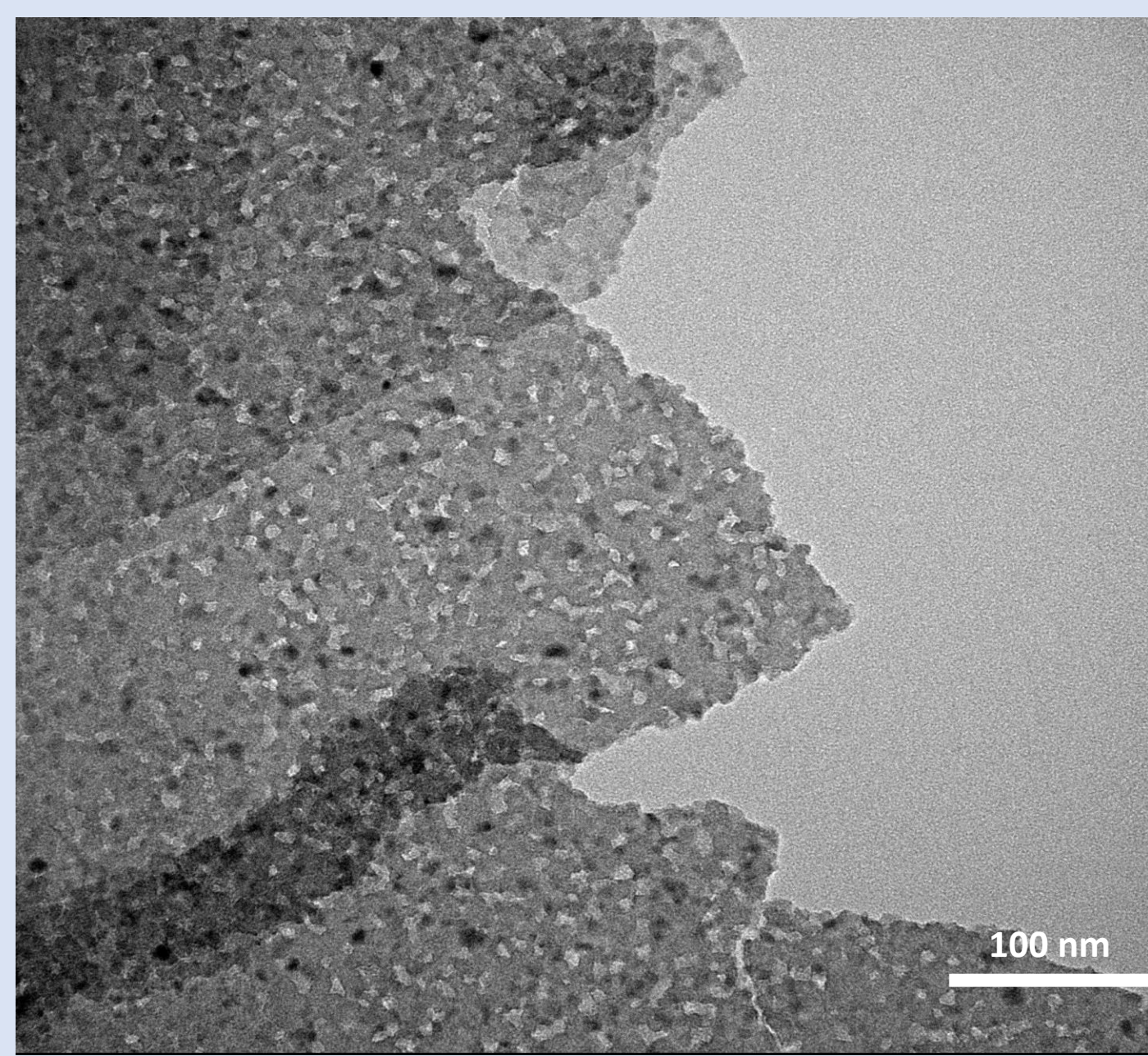
## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico a la EU, Horizon Europe RIA Programme, Grant n° 101069690 y al MICINN-FEDER, Proyecto: PID2020-113809RB-C31.

## Resultados

### Caracterización del catalizador fresco

La composición y propiedades estructurales de los catalizadores son caracterizadas por difracción de rayos X, fisisorción de N<sub>2</sub>, microscopia electrónica y espectroscopia Raman. Mediante difracción de rayos X se observa la formación de la espinela FeMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Las imágenes de SEM confirman la morfología propia de este tipo de estructuras y el análisis de EDX corrobora que los ratios atómicos Fe/Mg/Al son igual a los nominales. Los resultados de adsorción (ver Tabla), indican la formación de un sólido sinterizado, en concordancia con la alta temperatura de calcinación y con los resultados de XRD.



Parámetro	Valor
S <sub>BET</sub>	51 m <sup>2</sup> /g
V <sub>poro</sub>	0,075 cm <sup>3</sup> /g
d <sub>poro</sub>	3,9 nm

EDX	Wt%	At%
O K	42.26	56.91
Mg K	12.68	11.23
Al K	13.42	10.72
Fe K	23.33	9.00

Fig 1.- Caracterización del catalizador fresco.

### Estudio de la temperatura de reacción.

La figura 2 indica que, tras 180 min de reacción, la formación de CNTs (g<sub>C</sub>/g<sub>Cat</sub>) alcanza un máximo entre 725-750 °C. A partir de esta temperatura, la desactivación del catalizador hace que la productividad disminuya fuertemente. Las medidas de Raman y TEM indican que la calidad de los CNTs aumenta con la temperatura de reacción, al disminuir los defectos estructurales.

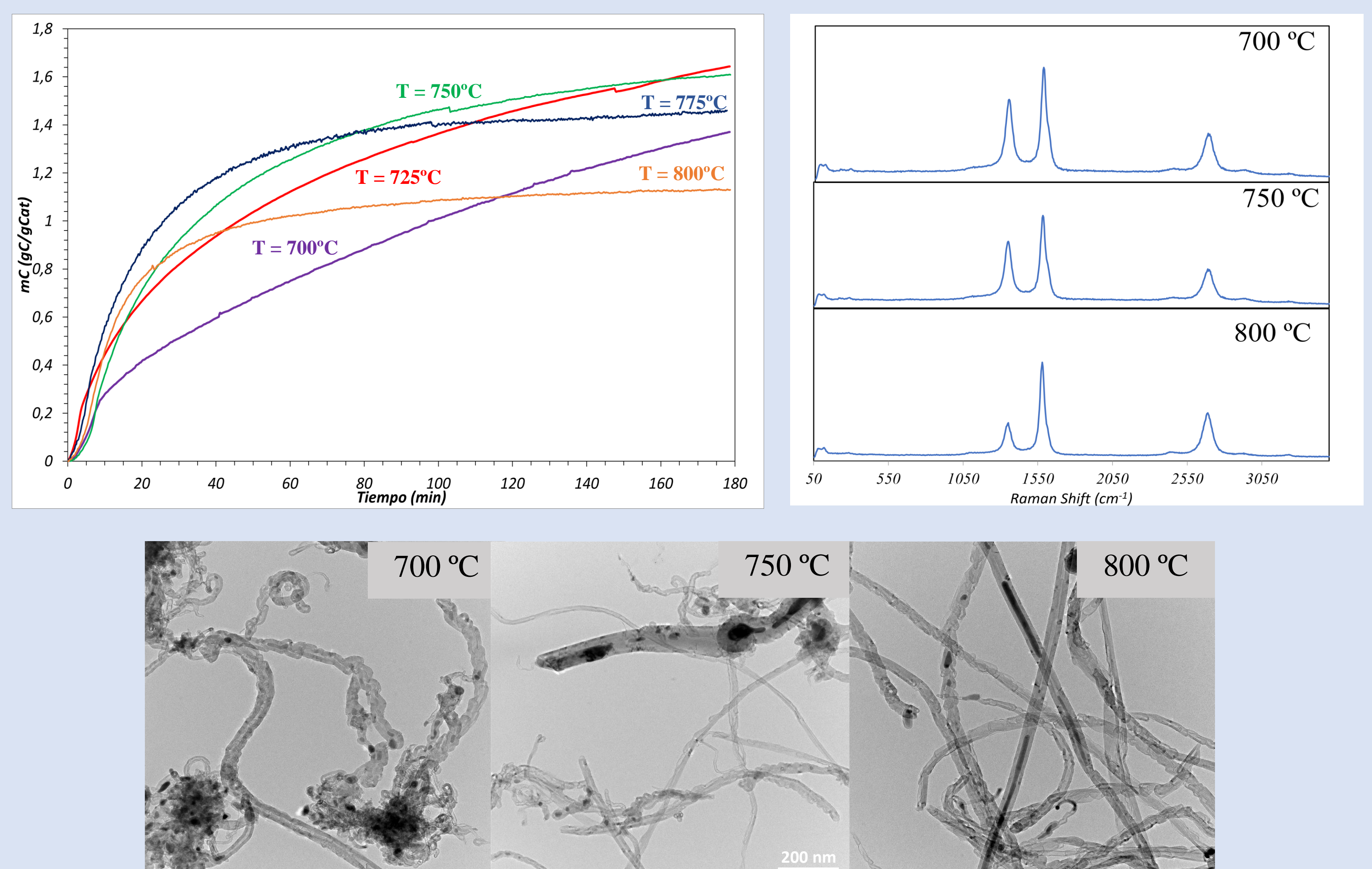


Fig 2.- Influencia de la temperatura de reacción en la producción de NMC (CNTs). Ratio CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> = 2. Curvas de ganancia de carbón sobre gramo de catalizador e imágenes TEM del proceso.

### Referencias

- [1] W-W. Liu, S.P. Chai, A.R. Mohamed, U. Hashim, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 1171-1185.  
[2] N. Latorre, E. Romeo, F. Cazaña, T. Ubieta, C. Royo, J. I. Villacampa, and A. Monzón, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 11, 4773-4782

