

Influencia de la concentración de Fe en la descomposición de metano con catalizadores de Fe-Mg-Al

D.Martín¹, F.Cazaña¹, E.Romeo¹, R. Mallada¹, P.Tarifa¹, M.A. Centeno², A.Monzón¹

¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-U. de Zaragoza, Zaragoza

² Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), CSIC-U. de Sevilla, Sevilla

dmartin@unizar.es

Palabras clave: hidrógeno, metano, hierro, nanotubos de carbono.

Introducción

La descomposición catalítica de metano (DCM) da lugar a H₂ libre de CO_x. Además, seleccionando un catalizador adecuado y unas condiciones de operación idóneas, este proceso permite obtener selectivamente distintos nanomateriales carbonosos (NMCs) de alto valor añadido, como nanotubos (NTCs), nanofibras o grafeno. En este trabajo se ha estudiado cómo afecta la concentración de Fe en catalizadores de Fe_xMgAl₂ tipo hidrotalcita en la productividad y la calidad de los NMCs producidos.

Experimental

Los catalizadores Fe_xMgAl₂ fueron sintetizados por el método de los citratos. Se preparó una disolución acuosa de los precursores metálicos (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O) y los citratos en proporción molar 1:1(Metales:Cit) con una concentración 2M. La disolución se calentó hasta 90°C y se introdujo en un horno donde se mantuvo a esta temperatura durante 12h. Posteriormente, se calcinó a 800°C durante 3h fijando una rampa de calentamiento de 3°C/min.

La descomposición catalítica de metano se llevó a cabo a presión atmosférica en un sistema termogravimétrico operado en condiciones diferenciales. Después de reducir el catalizador a 775°C durante 1h (H₂/N₂=50%/50%), la reacción se llevó a cabo alimentando un flujo total de 700mL/min con una relación CH₄/H₂/N₂ de 2/1/4 durante 3h.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los catalizadores preparados con la fórmula general Fe_xMgAl₂, donde x indica los átomos de Fe introducidos que sustituyen parte del Mg en la hidrotalcita de Mg y Al (MgAl₂O₄). Los porcentajes metálicos obtenidos se encuentran próximos a los teóricos, calculados a partir de la masa de Fe introducida y el peso final de catalizador. Los catalizadores presentan un área BET de entre 41 y 15 m²/g obteniendo menor área para el catalizador con mayor cantidad de hierro.

Tabla 1. Catalizadores sintetizados

Catálisis (Fe _x MgAl ₂)	Fe teórico (% en peso)	Fe Exp. (% en peso)	S _{BET} (m ² /g)
Fe _{0.1} MgAl ₂	4.17	4.21± 0.93	41
Fe _{0.25} MgAl ₂	8.61	8.50± 1.17	41
Fe _{0.5} MgAl ₂	15.33	15.08± 1.52	33
Fe _{0.75} MgAl ₂	20.72	21.01± 1.64	21
Fe _{1.0} MgAl ₂	25.15	23.84± 1.70	15

Los espectros Raman del catalizador fresco ya calcinado (resultados no mostrados) muestran señales de baja intensidad características de Fe₃O₄ hasta un valor de x = 0.75. A partir de este valor se observan señales α-Fe₂O₃ siendo más intensas para x = 1, teniendo en el límite (x = 0.75) una clara mezcla entre los dos espectrogramas [1, 2].

Los resultados de XRD de los catalizadores frescos muestran los picos correspondientes a la espinela de FeMgAl₂O₄. El tamaño de cristal y el parámetro de red calculados indican que el Fe se introduce en la estructura hasta valores de x = 0.5. Sin embargo, para x > 0.5, el exceso Fe se encuentra fuera de la estructura.

En la Figura 1 se representan las curvas de productividad de carbón con el tiempo en función de la concentración de Fe en el catalizador y se observa un aumento de la producción cuando aumenta la cantidad de Fe. De acuerdo con los resultados Raman (no mostrados), se obtienen espectros típicos de CNF (x ≥ 0.75) y CNT (x ≤ 0.5), cuya ratio I_G/I_D sigue la misma tendencia que la productividad, indicando que una menor concentración de Fe produce un NMC con menor número de defectos estructurales. Las imágenes TEM (Figura 2) muestran la formación de CNT, donde los CNTs de mejor calidad se obtienen con el catalizador menos activo, Fe_{0.25}MgAl₂.

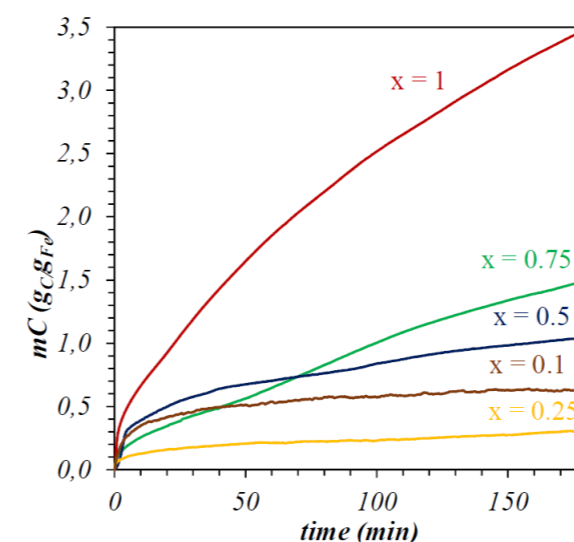


Figura 1. Influencia de la concentración de Fe (Fe_xMgAl₂) en la producción de NMC.

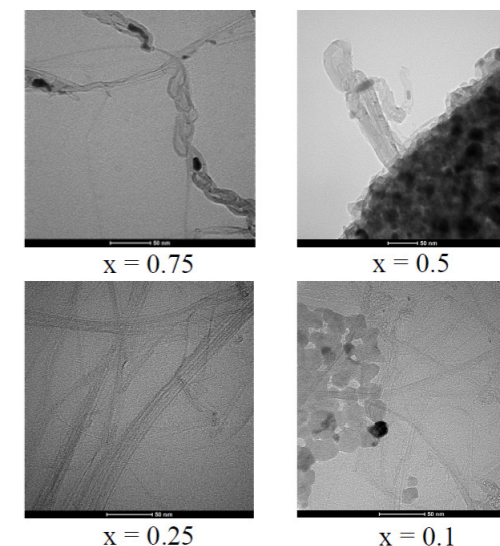


Figura 2. Imágenes TEM (escala 50nm) de los catalizadores después de reacción

Conclusiones

Los catalizadores de Fe preparados a partir de estructuras tipo hidrotalcita son activos en la descomposición de metano. A bajas cargas de hierro se obtienen CNTs de alta calidad mayoritariamente mediante un mecanismo de crecimiento desde la base. Sin embargo, los catalizadores sufren una fuerte y rápida desactivación especialmente para los catalizadores con baja carga de Fe.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico a la EU, Horizon Europe RIA Programme, Grant nº 101069690 y al MICINN-FEDER, Proyecto STORMING: PID2020-113809RB-C3.

Referencias

- [1] Buddhika Gunawardana, Naresh Singhal, Peter Swedlund, Degradation of Chlorinated Phenols by Zero Valent Iron and Bimetals of Iron: A Review; 2011.
- [2] Julie A. Glasscock, Piers R. F. Barnes, Ian C. Plumb, Nick Savvides, Enhancement of Photoelectrochemical Hydrogen Production from Hematite Thin Films by the Introduction of Ti and Si; 2007.