

# Descomposición catalítica de metano y biogás utilizando un mineral de hierro como catalizador: influencia de las condiciones de operación y de los tratamientos fisicoquímicos

J. López<sup>1</sup>, D. Torres<sup>1</sup>, J.L. Pinilla<sup>1</sup>, I. Suelves<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Carboquímica-CSIC

jlopez@icb.csic.es

Palabras clave: hidrógeno, descomposición catalítica de metano, nanomateriales de carbono, minerales de hierro.

## Introducción

El hidrógeno es un vector energético clave para conseguir un sistema de energía sostenible y libre de emisiones de CO<sub>x</sub>. En este sentido, la descomposición catalítica de metano (DCM) se presenta como un proceso prometedor de producción de hidrógeno [1]. La DCM consiste en la descomposición de metano en hidrógeno y carbono a alta temperatura (550-900 °C). Una ventaja de esta reacción sobre otros procesos de producción de H<sub>2</sub>, es que el carbono se captura como un sólido nanoestructurado, por lo que esta tecnología no tiene asociadas emisiones directas de CO<sub>2</sub> [2].

En este escenario, es imperativa la búsqueda de catalizadores metálicos de bajo coste (residuos y minerales en bruto, entre otros) que maximicen la producción de hidrógeno en la DCM. Además, el acondicionamiento fisicoquímico de los catalizadores de partida puede modificar las propiedades de los mismos y mejorar la conversión de metano y la selectividad a hidrógeno en la reacción.

## Experimental

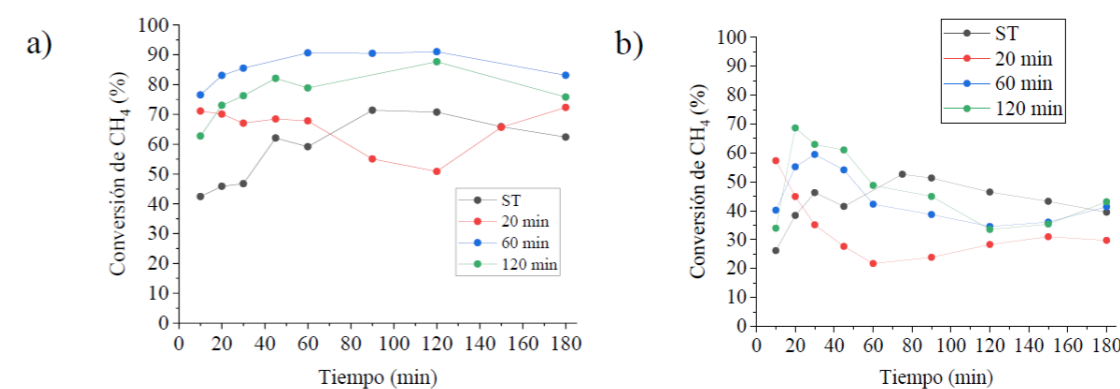
Se ha utilizado un mineral de hierro como catalizador en la DCM. Este mineral está compuesto mayoritariamente por óxidos de hierro (75,4 % en peso) y otros óxidos metálicos como SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las propiedades del mineral han sido modificadas mediante molienda en un molino de bolas de circonio, estudiándose el efecto del tiempo de molienda (20, 60 y 120 minutos) a 550 rpm en las propiedades fisicoquímicas del material resultante. La reacción de DCM se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo durante 3 horas a 900 °C, tras la reducción del mineral con H<sub>2</sub> a 900 °C durante 1 hora. Además, se estudiaron diferentes velocidades espaciales para observar las diferencias entre los diferentes pretratamientos (2 y 4 L/g<sub>cat</sub>·h). La conversión de metano y la selectividad a hidrógeno se determinaron analizando los gases de salida mediante cromatografía de gases. Los minerales de hierro y el producto carbonoso (híbrido hierro-carbono) generado en la DCM se analizaron mediante XRD, ICP-OES, TPR, TEM y fisiorción de N<sub>2</sub>.

## Resultado y discusión

Los dominios cristalinos de las fases de hierro presentes en los minerales tratados y sin tratar (ST) así como de los híbridos de hierro-carbono estructurado obtenidos tras reacción se determinaron mediante XRD (Tabla 1). Durante la reducción del catalizador, este óxido da lugar a α-Fe, la fase activa para la DCM. Se observa que el tratamiento de molienda reduce el tamaño de dominio cristalino del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el mineral, siendo mayor dicha reducción conforme aumenta el tiempo de molienda hasta los 60 minutos. A tiempos mayores, no se aprecia una disminución aparente del tamaño de cristal. Durante la reducción del catalizador, este óxido da lugar a α-Fe, la fase activa para la DCM, cuyos tamaños de partículas se homogenizan tras reacción independientemente del tratamiento realizado, probablemente a causa de la fragmentación del hierro en el crecimiento del carbono. Respecto a su actividad catalítica la conversión de metano (Figura 1. a)) alcanzada a 900 °C y para una velocidad espacial de metano de 2 L/h·g<sub>cat</sub> es considerablemente mayor cuando el material ha sido molido entre 60 y 120 minutos respecto a la del mineral original (ST), lo que se atribuye principalmente a un menor tamaño de cristal del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el catalizador fresco. Cuando la velocidad espacial aumenta a 4 L/h·g<sub>cat</sub> (Figura 1. b)) las diferencias entre moliendas se mantienen al inicio de la reacción, pero se reducen conforme aumenta el tiempo debido a la mayor desactivación de los catalizadores molidos.

**Tabla 1.** Dominios cristalinos de las fases de hierro de los minerales y los productos carbonosos medidos por XRD.

	ST	20 min	60 min	120 min
Catalizador fresco: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nm)	82	47	27	28
Tras reacción: α-Fe (nm)	36	38	31	30



**Figura 1.** Conversiones de CH<sub>4</sub> para velocidades espaciales de a) 2 y b) 4 L/g<sub>cat</sub>·h.

## Conclusiones

La reducción del tamaño cristalino de la fase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el mineral de hierro mediante molienda mecánica mejora la conversión de CH<sub>4</sub> (cercana a la máxima de acuerdo al límite termodinámico) en la reacción de DCM y, en consecuencia, la producción de H<sub>2</sub>. Este trabajo pone de manifiesto la viabilidad del uso de minerales de bajo coste para la producción de H<sub>2</sub> libre de CO<sub>2</sub> y materiales de carbono de alto valor añadido.

## Agradecimientos

Proyecto SUSJETFUEL (TED2021-131416B-I00) financiado por MCIN/AEI /10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/ PRTR y por el MCIN con fondos NextGenerationEU de la Unión Europea (PRTR-C17-I1) dentro del programa Energía e Hidrógeno Verde-CSIC, como parte de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC (PTI+) Transición Energética Sostenible+ (PTI-TRANSENER+). D.T. agradece al MICIN la concesión de la ayuda Juan de la Cierva Incorporación (JdC-I) (IJC2020-045553-I). Los autores también agradecen a PROMINDSA por proporcionar el mineral de hierro utilizado en este trabajo y al Gobierno de Aragón por la subvención concedida al Grupo de Conversión de Combustibles (T06\_23R).

## Referencias

- [1] E. Tezel, H. E. Figen, S. Z. Baykara, Hydrogen production by methane decomposition using bimetallic Ni-Fe catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, 2019; 44:9930-9940.
- [2] N. Bayat, M. Rezaei, F. Meshkani, Methane decomposition over Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for production of CO<sub>x</sub>-free hydrogen and carbon nanofiber, International Journal of Hydrogen Energy, 2016; 41:1574-1584.