



Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
Universidad Zaragoza

Máster Universitario en Iniciación a la Investigación en Ingeniería  
Química y del Medio Ambiente

# Trabajo Fin de Máster

Curso: 2011-2012 - Septiembre 2012

---

Catalizadores basados en hierro para la producción de  
carbono nanoestructurado mediante descomposición  
catalítica de metano

---

Autor:

Daniel Torres Gamarra

Directores:

Isabel Suelves Laiglesia (Director)

José Luis Pinilla Ibarz (Codirector)

Javier Herguido Huerta (Ponente)

Realizado en:





A la Dra. M<sup>a</sup> Jesús Lázaro, directora del Instituto de Carboquímica, y al Dr. Rafael Moliner, responsable del Grupo de Conversión de Combustibles y director de mi Programa de Doctorado, por la posibilidad de realizar el presente Trabajo Fin de Máster en el Instituto de Carboquímica. A la Dra. Isabel Suelves, directora de mi Programa de Doctorado, y al Dr. José Luis Pinilla por la dirección y dedicación prestada al presente Trabajo. Al Dr. Javier Herguido por prestarse como Ponente del mismo. Al grupo de Conversión de Combustibles que convive conmigo en el Laboratorio 3, a los que lo hacen en la nave, y al resto de compañeros con los que, de una manera o de otra, se puede convivir en armonía. Al brillante Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica por su rapidez y eficacia. A mis amigos: Aitor, Julio, Víctor, David, Rogelio, José, Rubén... A mi familia, mis padres, mis hermanos, mis sobrinos y a los que la completan. A los que olvido sin buscarlo. A Sara, el principal motivo por el que este Trabajo ha visto la luz, por el que merece la pena volver al Instituto cada mañana, el rayo de luz que necesito. Gracias...



**- RESUMEN -      Catalizadores basados en Hierro para la producción de Carbono  
Nanoestructurado mediante Descomposición Catalítica de Metano**

La descomposición catalítica de metano (DCM) es una alternativa a los procesos convencionales de producción de H<sub>2</sub>, a partir de la cual puede obtenerse carbono nanoestructurado (CN) en lugar de las elevadas emisiones de CO<sub>2</sub> de los procesos anteriores. Mediante el empleo de catalizadores basados en Fe se moderan las temperaturas de la reacción de descomposición de metano hasta los 700-850 °C, mejorando además la tasa de formación de CN mediante el dopaje con metales de transición tales como Co, Cu o Mo. Estos catalizadores presentan una alta actividad catalítica, además de una documentada capacidad de producir CN como nanofibras de carbono (NFC) y nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM).

En el presente Trabajo se realiza una selección de catalizadores basados en Fe cuyo rendimiento a CN en la reacción de DCM se evalúa inicialmente en reactor termogravimétrico (RT). Posteriormente, se escala el proceso con la evaluación de los catalizadores que mejor comportamiento hayan tenido en termobalanza en una instalación con reactor de lecho rotatorio (RLR), que permite, en este caso, el seguimiento de la producción de H<sub>2</sub>. Finalmente, el CN obtenido en ambas escalas es caracterizado textural, química, estructural, y morfológicamente con el fin de determinar la calidad del mismo.

Con este objetivo se han preparado, mediante el método de fusión, y caracterizado (estructura y reducibilidad) catalizadores de Fe soportados sobre dos promotores texturales distintos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO) y dopados con diferentes metales de transición (Co, Cu ó Mo) en diferentes proporciones.

La adición de dopantes da lugar a un aumento general de la cantidad de carbono depositado y de la velocidad de deposición de carbono, excepto para el uso de Cu como dopante, para las dos configuraciones de reacción (RT y RLR). El dopaje con Mo ofrece los mejores resultados para un contenido del 7,5% de dopante (expresado como MoO<sub>3</sub>); contenido para el cual se obtiene un mínimo del tamaño de dominio cristalino del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el catalizador (observado en XRD).

A partir de la caracterización de los CNs producidos se observa la formación de nanoestructuras de tipo grafitico como NTCPMs y NFCs de tipo *bamboo*. Éstos presentan un alto orden estructural o grado de grafitización con espaciados interplanares próximos a los del grafito, y áreas superficiales en torno a 70 y 120 m<sup>2</sup>/g, las cuales se ven influenciadas principalmente por el tipo de promotor textural utilizado en la preparación del catalizador.

La medición de la textura y las propiedades estructurales indican la alta calidad del carbono depositado, que es un factor clave en la economía del proceso de DCM. Por consiguiente, el RLR parece ser una configuración prometedora que permite obtener simultáneamente una alta conversión de metano junto con una elevada calidad del CN.



## ÍNDICE:

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Alcance del Trabajo Fin de Máster y objetivos	1
1.2.	Contexto	2
2.	ANTECEDENTES	3
2.1.	Carbono nanoestructurado: nanotubos y nanofibras de carbono	3
2.1.1.	Configuraciones para la producción de carbono nanoestructurado	4
2.1.2.	Mecanismo de crecimiento de nanotubos y nanofibras de carbono	6
2.1.3.	Aplicaciones potenciales	7
2.2.	Descomposición Catalítica de Metano	8
2.2.1.	Descripción del proceso: aspectos termodinámicos	8
2.2.2.	Descomposición catalítica sobre catalizadores metálicos	9
3.	SISTEMA EXPERIMENTAL	12
3.1.	Dispositivos experimentales	12
3.1.1.	Termobalanza CAHN TG-2151	12
3.1.2.	Reactor de lecho rotatorio	13
3.2.	Procedimiento experimental	14
3.2.1.	Preparación del catalizador	14
3.2.2.	Condiciones experimentales de ensayo	15
3.2.3.	Ensayos de DCM	17
3.3.	Caracterización físico-química de catalizadores y carbono nanoestructurado	18
4.	RESULTADOS	20
4.1.	Caracterización estructural y de reducibilidad de los catalizadores frescos	20
4.2.	Estudio termogravimétrico de catalizadores basados en hierro	23
4.2.1.	Ensayos con rampa de temperatura: efecto del dopante	23
4.2.2.	Ensayos con rampa de temperatura: temperaturas de máxima formación de carbono	25
4.2.3.	Ensayos en modo isoterma: temperaturas de máxima formación de carbono	26
4.3.	Estudio de escalado: escala planta piloto	27
4.3.1.	Producción de hidrógeno	27
4.3.2.	Producción de carbono	28
4.4.	Caracterización de carbonos nanoestructurados	30
4.4.1.	Caracterización estructural y análisis químico	30
4.4.2.	Caracterización textural	33
4.4.3.	Caracterización morfológica	34
5.	CONCLUSIONES	41
	REFERENCIAS	43
	ANEXO I: RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN	49
A1.	XRD – Difractogramas de los catalizadores frescos	49
A2.	TPR – Perfiles de reducibilidad de los catalizadores frescos	56
A3.	XRD – Difractogramas de los carbonos nanoestructurados producidos	58



## 1. Introducción

### 1.1. Alcance del Trabajo Fin de Máster y objetivos

Actualmente, la producción de hidrógeno a gran escala se basa mayoritariamente en el reformado de metano con vapor de agua (SRM). Sin embargo, este proceso implica la producción de CO<sub>2</sub> como subproducto, siendo necesaria una etapa posterior de captura y almacenamiento. La descomposición catalítica de metano (DCM) permite la producción de H<sub>2</sub> libre de CO<sub>2</sub> debido al hecho de que el carbono se obtiene en estado sólido [1]. Además, este carbono se deposita formando carbono nanoestructurado (CN) de gran valor añadido como nanofibras (NFC) o nanotubos (NTC), que podrían jugar un rol importante en la viabilidad económica del proceso de DCM [2].

Tradicionalmente, los catalizadores empleados en DCM consisten en metales de transición pertenecientes a los grupos 8-10 (Ni, Fe, Co) soportados sobre diferentes óxidos metálicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO...) [3]. Estos catalizadores se caracterizan por promover la formación de CN (NFC o NTC) con propiedades texturales y texturales variables en función de la composición del catalizador y las condiciones de operación [4-5].

Recientemente, ha despertado interés el desarrollo de catalizadores basados en Fe para el proceso de DCM debido a que presentan un mejor comportamiento a elevadas temperaturas de operación que los basados en Ni [6-9]. Mediante el empleo de catalizadores basados en Fe es posible obtener mayores conversiones de metano en comparación con los de Ni debido a las mayores temperaturas a las que puede llevarse la reacción de DCM (550-700 °C para Ni) dando lugar a un desplazamiento positivo en el equilibrio. Por otro lado, la adición de dopantes como Mn, Co, Ni, Cu, Mo o Pd trae consigo una mejora en la extensión de la reacción de DCM y, en algunos casos, del rendimiento a CN [10-12].

Este Trabajo incluye resultados sobre el comportamiento de catalizadores basados en Fe, en términos de producción y calidad del CN producido, y el efecto de la adición de dopantes como Co, Cu o Mo al catalizador original. Se incluyen resultados de análisis termogravimétrico (TGA) a diferentes temperaturas y modos de operación (rampa e isoterma), así como resultados a escala piloto, en una instalación basada en un reactor de lecho rotatorio (RLR). La calidad del CN generado se determina mediante caracterización estructural, química, textural y morfológica.

#### Objetivos:

El objetivo principal del Trabajo es la selección de los mejores catalizadores basados en Fe en términos de producción y calidad de CN, cuya utilización a escala obtenga una buena producción de

H<sub>2</sub> y se minimicen, en la medida de lo posible, problemas asociados al escalado como el taponamiento por carbono del sistema o la rápida desactivación del catalizador.

Dentro de este objetivo global, se enumeran los siguientes objetivos:

- Síntesis y caracterización estructural y de reducibilidad de los catalizadores basados en Fe: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/MgO (Apdo 4.1).
- Estudio a escala termogravimétrica del rendimiento (producción de CN y calidad del mismo) de los catalizadores sintetizados en la producción de CN mediante DCM (Apdo. 4.2). Dentro de este estudio se determinan el efecto y el contenido óptimo de dopante en el catalizador, así como la temperatura de reacción, para la obtención de la máxima cantidad de carbono depositado y la máxima tasa de deposición.
- Escalado del proceso a escala piloto, en instalación de RLR, con seguimiento de la producción de H<sub>2</sub> y CN y de los problemas de operación como el taponamiento del reactor por carbono o la desactivación del catalizador (Apdo. 4.3).
- Caracterización estructural (XRD), química (EDX), textural (adsorción de N<sub>2</sub>) y morfológica (SEM y TEM) del CN producido en las dos escalas de estudio (Apdo. 4.4).

## 1.2. Contexto

El presente Trabajo ha sido realizado en el Grupo de Conversión de Combustibles del Departamento de Energía y Medioambiente del Instituto de Carboquímica (CSIC) dentro de la línea de investigación: "Producción de H<sub>2</sub> libre de CO<sub>2</sub> y materiales nanoestructurados de alto valor añadido mediante la Descomposición Catalítica de Gas Natural (DCGN)". En este caso, se estudia la producción de carbono nanoestructurado mediante DCM a partir de catalizadores basados en Fe.

## 2. Antecedentes

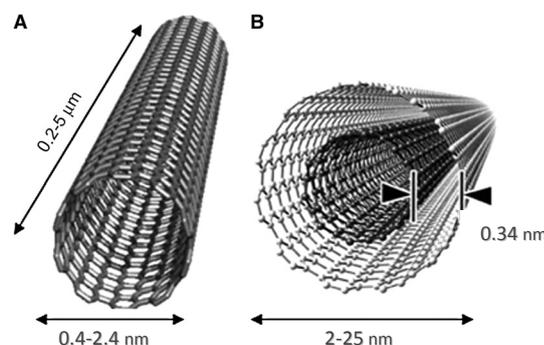
### 2.1. Carbono nanoestructurado: nanotubos y nanofibras de carbono

Los materiales nanoestructurados de carbono (CNs), es decir, materiales de carbono con propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro en al menos una dimensión, comprenden a los fulerenos, nanotubos y nanofibras de carbono (NTCs y NFCs, [13-14]) y grafenos, cuyas diferencias estructurales vienen determinadas por las diversas combinaciones entre átomos de carbono y del tipo de hibridación que presenten sus orbitales ( $sp^2$ : grafenos, e intermedia entre  $sp^2$  y  $sp^3$ : fulerenos, NTCs y NFCs).

La combinación de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , donde cada átomo de carbono se une a otros 3 formando un teselado hexagonal plano, da lugar a las formas alotrópicas del grafeno y del grafito. Los átomos de carbono forman un sistema de anillos condensados que dan lugar a láminas (planos basales o capas de grafeno) cuyo apilamiento paralelo forma la estructura del grafito. En el grafito las capas de grafeno están separadas por una distancia de 0,3354 nm [15], denominada dominio cristalino o espaciado interplanar ( $d_{002}$ ).

El grafeno es, por lo tanto, el componente estructural básico de todos los demás elementos grafiticos, incluidos el propio grafito, los NTCs y NFCs y los fulerenos. En estos últimos, los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia entre la  $sp^2$  y la  $sp^3$ , que hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas.

Los NTCs, al igual que los fulerenos, presentan hibridaciones intermedias entre la  $sp^2$  y la  $sp^3$ . Éstos pueden considerarse como láminas de grafeno enrolladas en forma de tubos de varios nanómetros de diámetro que pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno. Los nanotubos pueden ser de pared simple (NTCPU), o bien de pared múltiple formando cilindros concéntricos (NTCPM). En la Fig. 1 se muestra la estructura de ambos tipos de nanotubos de carbono.



**Fig. 1.** Nanotubos de carbono A) de pared única (NTCPU) y B) de pared múltiple (NTCPM).

El diámetro interno de los NTCPUs varía entre 0,4 y 2,4 nm y la longitud desde pocas micras a varios milímetros. El número de capas de los NTCPMs está entre 2 y 50, de forma que el diámetro externo de estos materiales puede alcanzar hasta más de 10 nm. La distancia entre las paredes concéntricas es de aproximadamente 0,34 nm, similar a la distancia que existe entre las capas de una estructura tridimensional de grafito [13].

Respecto a las NFCs, éstas presentan un diámetro generalmente superior al de los nanotubos, pudiendo superar los 150 nm, y pueden ser huecas o macizas [14]. Como se puede observar en los modelos tridimensionales de la Fig. 2, existen varios tipos de NFCs dependiendo de la disposición de las capas de grafito que las constituyen, que puede ser perpendicular, paralela u oblicua con respecto a la dirección longitudinal de las mismas [14]. Las NFCs del primer tipo (Fig. 2.a) son denominadas de tipo *platelet* o *nanowires* (con diámetros entre 20 y 100 nm), las del segundo (Fig. 2.c) se denominan de tipo *ribbon* o cinta, en las que los planos grafiticos son paralelos al eje longitudinal de la fibra, como los nanotubos de carbono, pero sin estar enrollados sobre sí mismos, y las del tercer tipo (Fig. 2.b) son denominadas de tipo *fishbone* o raspa de pescado, pudiendo ser huecas o macizas [5]. Existe un último tipo de NFC (Fig. 2.d) denominada *stacked cup*, que consiste en un plano de grafito continuo enrollado en forma de espiral hueca a lo largo de su eje longitudinal.

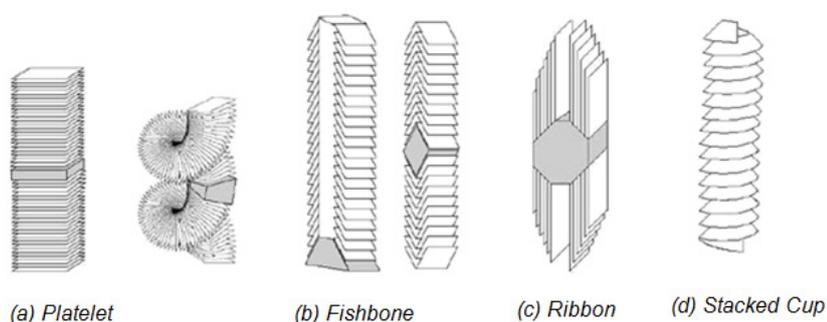
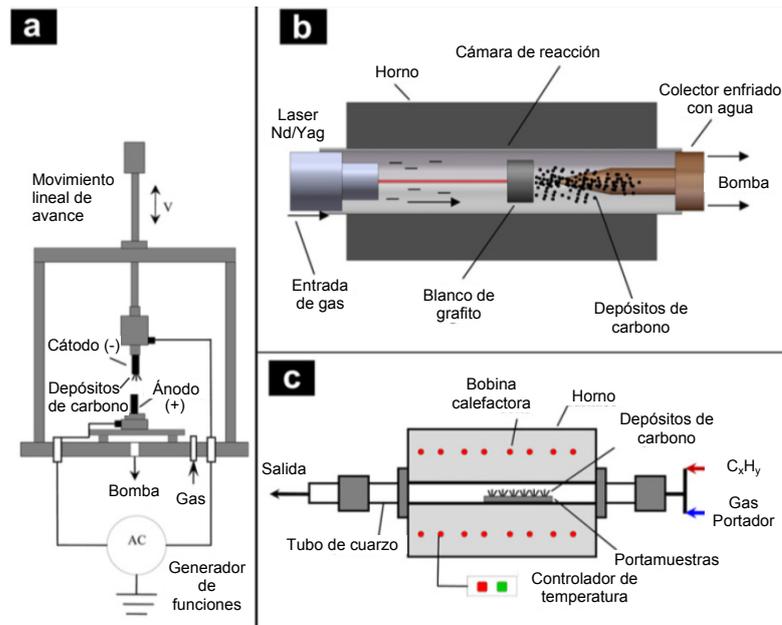


Fig. 2. Disposiciones de las capas de grafito en las nanofibras de carbono, modelos tridimensionales [5]

### 2.1.1. Configuraciones para la producción de carbono nanoestructurado

Para que un sistema sea adecuado en la síntesis de NTC y NFC debe tener tres componentes esenciales: una fuente de carbono, una fuente de calor, y la presencia de partículas metálicas catalíticas. En definitiva, los nanofilamentos de carbono son producidos a partir de la descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos sobre partículas catalíticas metálicas. Los métodos de descarga por arco eléctrico, la ablación con láser pulsado, y la deposición química en fase vapor (CVD) pueden, en cierta medida, reunir las condiciones ideales para la síntesis de NTCs y material fullerénico. La Fig. 3 muestra los diagramas esquemáticos de las configuraciones experimentales utilizadas para la síntesis de CN [16].



**Fig. 3.** Métodos aplicados actualmente para la producción de CNs: a) descarga por arco eléctrico, b) ablación con láser pulsado y c) CVD.

En el sistema de descarga por arco eléctrico (Fig. 3.a) se produce una descarga entre dos electrodos de grafito enfrentados dentro de una atmósfera de gas inerte a baja presión. La corriente hace sublimar los átomos de carbono, de la superficie de los electrodos, formando un plasma alrededor de éstos. El rendimiento típico, usando esta técnica, es del orden del 30% en peso y los productos obtenidos son tanto NTCPUs como NTCPMs de una longitud típica de unas 50  $\mu\text{m}$ .

La ablación láser (Fig. 3.b) consiste en vaporizar un blanco de grafito mediante la radiación de un pulso láser, en un reactor de alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría, condensando sobre las paredes del reactor. Este procedimiento suele presentar un rendimiento típico del 70% en peso y produce NTCPUs con un diámetro que puede controlarse variando la temperatura en el interior del reactor.

Respecto a la CVD (Fig. 3.c), existen dos tipos: de catalizador soportado y de catalizador flotante. En primer lugar las NFCs, al igual que los NTCs, pueden ser fabricadas por CVD sobre un sustrato donde son depositadas las partículas precursoras de los mismos. Dicho proceso de producción es discontinuo, ya que es necesaria la separación posterior de los nanofilamentos producidos del sustrato. La velocidad de crecimiento de los nanofilamentos puede ser de varios milímetros por minuto. La segunda variante consiste en la técnica del catalizador flotante, donde los compuestos generadores de partículas catalíticas metálicas y los gases de reacción son introducidos de manera continua en la cámara de reacción, de tal manera que los catalizadores van fluyendo por el volumen del horno dando lugar al crecimiento de nanofilamentos a partir de los gases. Así, cuando alcanzan el colector a la salida

del horno se han producido nanofilamentos de carbono de unos 20-200  $\mu\text{m}$  de longitud y con diámetros comprendidos entre varias decenas y varias centenas de nanómetros.

Con este método se consigue un proceso continuo de fabricación de nanofilamentos de carbono, que en cantidades masivas presentan a simple vista el mismo aspecto que el negro de carbono. La calidad estructural de las NFCs es inferior a la de los NTCs, pues mientras estos últimos presentan los planos basales muy bien ordenados, las NFCs crecidas mediante la técnica del catalizador flotante muestran una estructura más irregular, los planos basales más desordenados, así como una mayor proporción de carbono amorfo y pirolítico. No obstante, la facilidad de producción en continuo de las NFCs por la técnica del catalizador flotante, frente al método discontinuo del catalizador soportado en substrato fijo, hace que el precio de este tipo de NFCs sea sensiblemente inferior para aplicaciones que admiten las imperfecciones estructurales intrínsecas a este método de fabricación [17-18].

Para llevar a cabo la producción de CN a nivel industrial mediante CVD se pueden utilizar varios reactores, entre los cuales destacan los de lecho movido: reactores de lecho rotatorio y reactores de lecho fluidizado. En procesos como la DCM, el Grupo de Investigación de Conversión de Combustibles Fósiles del Instituto de Carboquímica, ha obtenido resultados muy satisfactorios de producción de NFCs y NTCs en reactores de lecho movido [9, 19-21].

### 2.1.2. Mecanismo de crecimiento de nanotubos y nanofibras de carbono

En la Fig. 4, se muestra un esquema de las etapas consideradas habitualmente en el mecanismo de formación de los nanofilamentos de carbono. En dicho mecanismo, existe una primera etapa de adsorción (Fig. 4.1) y descomposición del hidrocarburo sobre la partícula metálica que actúa como catalizador (Fe, Co, Mo...) (Fig. 4.2). Tras esta etapa, los átomos de carbono que quedan sobre la superficie del metal reaccionan con éste, formando un carburo superficial que es inestable en las condiciones de reacción y que se descompone rápidamente (Fig. 4.3). Este proceso de segregación del carburo permite que el carbono se introduzca en el seno de la partícula metálica y difunda a través de ella o de su superficie. La fuerza impulsora de este proceso se ha atribuido al efecto de un gradiente de concentración en carbono en la partícula metálica. Finalmente, una vez que el carbono alcanza el exterior de la partícula precipita y sale de la misma formando los filamentos. Estos filamentos pueden ser sólidos o huecos. La presencia de un tipo de filamento u otro se ha adscrito al efecto del tamaño de partícula metálica, a su estado sólido y a la diferente interacción metal-soporte (Fig. 4.4a y Fig. 4.4b).

Oberlin y col. [22] llevaron a cabo en 1976 una serie de estudios sobre el crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas mediante técnicas de caracterización microestructural. La deposición pirolítica de carbono es responsable del engrosamiento de los filamentos, y dicho

proceso de engrosamiento es análogo al proceso de crecimiento, y en consecuencia muy difícil de evitar. Una vez que el proceso de crecimiento llega a su término tiene lugar el proceso de engrosamiento pirolítico, responsable de un aumento continuado del diámetro de los filamentos de carbono. Por otro lado, Baker [23] estudió el crecimiento de los filamentos de carbono por microscopía electrónica, en atmósfera controlada, a partir de la pirólisis de acetileno sobre partículas de níquel (Fig. 5). Como conclusión, propuso un modelo de crecimiento basado en la difusión de carbono a través de las partículas catalíticas. El proceso de crecimiento de los filamentos se detiene cuando la partícula catalítica se desactiva, es decir, cuando sus centros activos son recubiertos por un exceso de carbono.

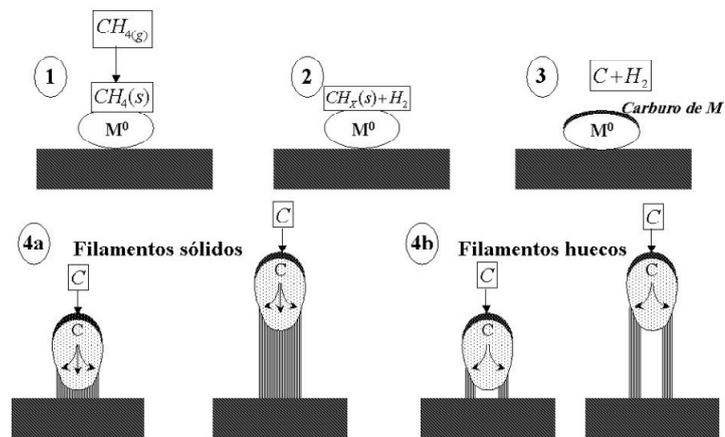


Fig.4. Mecanismos de crecimiento de nanofilamentos de carbono [14].

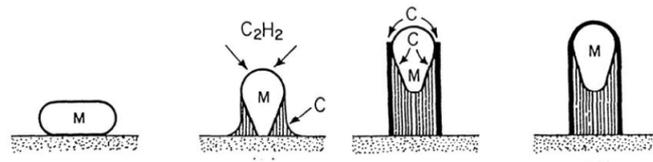


Fig. 5. Modelo de crecimiento de nanofilamentos de carbono sobre partículas metálicas propuesto por Baker [23]

### 2.1.3. Aplicaciones potenciales

El interés sobre los nanofilamentos de carbono sufrió un considerable impulso a raíz del descubrimiento de los NTCPMs por Iijima en 1991 [24] y de los NTCPUs en 1993 [25-26]. Desde entonces, y debido a las excelentes propiedades (eléctricas, térmicas y mecánicas) de estos materiales, los NTCs y las NFCs representan un campo atractivo de estudio para diversas aplicaciones potenciales. Los NTCs tienen propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas (módulo de Young y resistencia a la tracción), que son extraordinariamente altos en comparación con los materiales que se cree que han alcanzado los límites de estas propiedades. Cada uno de los tipos de nanofilamentos de carbono tiene unas aplicaciones específicas que son conferidas por su morfología, aunque los

filamentos de carbono de estructura grafitica (NTCs y NFCs), comparten muchos campos de aplicación como las relacionadas con la introducción de los mismos en matrices poliméricas, debido a su capacidad de impartir propiedades térmicas y eléctricas [27-29], a su actuación como moderadores del coeficiente de expansión térmica, y a su capacidad de reforzar una determinada matriz. Además, destacan otras aplicaciones como su utilización en dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía, como ánodos de baterías de ión litio, o en supercondensadores o ultracondensadores [30-33], su utilización como sensores, biosensores y actuadores [34-35], sistemas de almacenamiento de hidrógeno y metano [36-38] o como soporte de catalizadores [39-40]. En el caso de NTCs destaca también su empleo en nanoconductores y nanointerruptores, dispositivos nanomecánicos, compuestos únicos con propiedades mecánicas y electromagnéticas que pueden ser utilizados como puntas de emisión de campo [41].

## 2.2. Descomposición Catalítica de Metano

Actualmente, la producción de hidrógeno a gran escala se basa mayoritariamente en el reformado de metano con vapor de agua (SRM). Sin embargo, este proceso implica la producción de CO<sub>2</sub> como subproducto, siendo necesaria una etapa posterior de captura y almacenamiento. La descomposición catalítica de metano (DCM) permite la producción de H<sub>2</sub> libre de CO<sub>2</sub> debido al hecho de que el carbono se obtiene en estado sólido [1]. Además, este carbono se deposita formando carbono nanoestructurado (CN) de gran valor añadido como nanofibras (NFC) o nanotubos (NTC), que podrían jugar un rol importante en la viabilidad económica del proceso de DCM [1-2]. En este sentido, no se trataría de un proceso nuevo ya que, durante décadas, ha sido utilizado para producir otros materiales de carbono como el negro de humo (Thermal Black Process) para cauchos o pigmentos, en el que el H<sub>2</sub> producido se utiliza como combustible suplementario para el proceso [42].

En capítulos sucesivos se describe con mayor detalle el proceso de DCM y sus aspectos termodinámicos (Apdo. 2.2.1), incluyéndose una visión general de los catalizadores empleados en el proceso (Apdo. 2.2.2).

### 2.2.1. Descripción del proceso: aspectos termodinámicos

La reacción de DCM es un proceso que permite obtener en una sola etapa hidrógeno y carbono según la reacción R.1. Este proceso es moderadamente endotérmico, siendo 37.8 kJ/mol la energía necesaria para producir un mol de H<sub>2</sub> que, dependiendo de la procedencia de la misma, dará lugar o no a la emisión de CO<sub>2</sub> de manera indirecta.

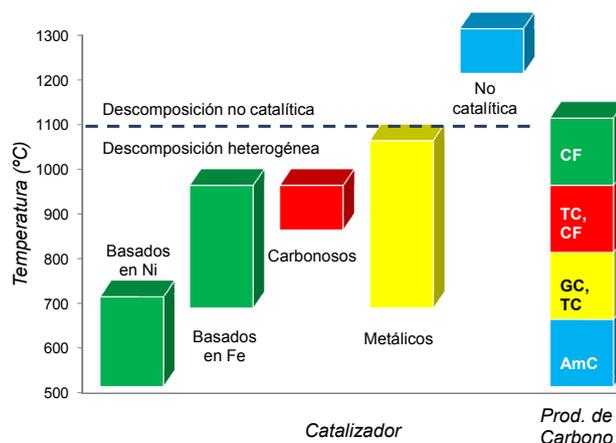


El proceso es sencillo, iniciándose la descomposición de metano en torno a 557 °C, según los cálculos teóricos de Wang y cols. publicados en 1996 [43]. No obstante, las temperaturas requeridas para la disociación total del metano superan los 1327 °C [44], haciendo obligado el empleo de catalizadores que aceleren la cinética y disminuyan la energía de disociación de los enlaces C-H, lo que permite que el proceso discurra a temperaturas entre 600-900 °C [43]. A su vez, la reacción de DCM es, en parte, autocatalítica dado que el carbono generado en la reacción también cataliza el proceso [45].

Existe, por lo tanto, un elevado potencial para incrementar significativamente el rendimiento de la reacción de DCM, particularmente, mediante la optimización del proceso y del catalizador y una mejor interpretación de la naturaleza de la acción catalítica de las especies carbonosas.

### 2.2.2. Descomposición catalítica sobre catalizadores metálicos

Con el fin de reducir la temperatura máxima en la DCM se han utilizado, según la diferente bibliografía al respecto, catalizadores basados en diferentes metales de transición. En la Fig. 6 se refleja la mayor parte de los datos bibliográficos sobre catálisis referentes a los rangos de temperatura y los productos de carbono encontrados en la DCM [1, 46].



**Fig. 6.** Rangos de temperatura (°C) por tipos de catalizador y productos de carbono obtenidos. Catalizadores: 1) basados en Ni; 2) basados en Fe; 3) carbonosos; 4) resumen de datos relacionados con catalizadores basados en Co, Ni, Fe, Pd, Pt, Cr, Ru, Mo y W; 5) descomposición no catalítica. Productos de carbono: CF) filamentos de carbono; TC) carbono turboestrático; GC) carbono grafitico; AmC) carbono amorfo.

Tradicionalmente, los **catalizadores metálicos** empleados en DCM consisten en metales de transición pertenecientes a los grupos 8-10 (Ni, Fe, Co) soportados sobre diferentes óxidos metálicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO...) [3]. Estos catalizadores se caracterizan por promover la formación de filamentos de carbono (NFC o NTC) con propiedades texturales y texturales variables en función de la composición del catalizador y las condiciones de operación [4, 5].

Recientemente, ha despertado interés el desarrollo de **catalizadores basados en Fe** para el proceso de DCM debido a que presentan un mejor comportamiento a elevadas temperaturas de operación que los basados en Ni [6-9, 47] que, por lo general, es la fase metálica activa en todos los catalizadores comerciales de descomposición de metano debido a su alta actividad por centro metálico superficial, a su estabilidad y, principalmente, a su bajo precio. Mediante el empleo de catalizadores basados en Fe es posible obtener mayores conversiones de metano en comparación con los de Ni debido a las mayores temperaturas a las que puede llevarse la reacción de DCM (700 °C para Ni) dando lugar a un desplazamiento positivo en el equilibrio. Los catalizadores basados en Fe pueden, además, catalizar la formación de CNT [48]. Por otro lado, la adición de dopantes como Mn, Co, Ni, Cu, Mo o Pd en catalizadores basados en Fe trae consigo una mejora en la extensión de la reacción de DCM y, en algunos casos, del rendimiento a CN [10-12].

La principal característica de la acción catalítica es que las partículas metálicas del catalizador se encuentran localizadas en el extremo de los crecientes CNT y, en la mayoría de los casos son arrastrados por el soporte (esto podría dar lugar a un consumo indeseable de metales altamente costosos). La desactivación del catalizador ocurre cuando las partículas metálicas son encapsuladas por capas gráficas no reactivas. La descomposición de metano en catalizadores metálicos puede también producir otras formas de carbono, incluyendo carbono grafitico, turboestrático y carbídico, que ocurre usualmente a elevadas temperaturas y viene acompañado por una rápida desactivación del catalizador debido al bloqueo de sus centros activos por depósitos de carbono. A temperaturas superiores a 1000-1100 °C, la descomposición térmica no catalítica de metano lleva a la producción de varias formas de carbono amorfo como el negro de carbono.

En la práctica, la fase activa del catalizador se compone de óxidos metálicos (NiO, FeO...) dispersados sobre el promotor textural ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{SiO}_2$ ...) que previamente a la reacción de descomposición de metano son reducidos a la forma metálica (Ni, Fe...). Esta reducción de los óxidos metálicos a la forma metálica se denomina etapa de inducción y va acompañada con la formación de óxidos de carbono. La reducción de los óxidos metálicos se lleva a cabo con  $\text{H}_2$  gas antes de la reacción. La descomposición de metano es catalizada por la fase activa en forma metálica. Durante el transcurso de la reacción (después de un máximo inicial) se produce el agotamiento de la fase metálica catalíticamente activa en una etapa de descomposición estable en la que el carbono producido bloquea los centros activos del catalizador.

Existen problemas asociados a la desactivación del catalizador debido al carbono que se deposita sobre la superficie del catalizador. Así, el carbono se puede quemar para separarlo del reactor y regenerar la actividad del metal catalítico. Alternativamente, el carbono se puede gasificar con vapor

para producir una cantidad adicional de hidrógeno [49]. En cualquier caso, la cantidad de  $\text{CO}_2$  producido es comparable con otros procesos (reformado).

Frente a catalizadores carbonos, los catalizadores metálicos ofrecen una mayor actividad catalítica, exhibiendo una actividad inicial extremadamente alta en la reacción de descomposición de metano. Además, la estructura del producto de carbono obtenido puede determinarse en función de las condiciones de operación y la composición de la fase activa del catalizador metálico obedeciendo a una mayor estructuración molecular que en el caso de catalizadores carbonos. Esto es, la formación de un compuesto de mejores y más variadas propiedades y, por lo tanto, de mayor valor comercial.

### 3. Sistema experimental

Los ensayos realizados en el presente Trabajo se han llevado a cabo en instalaciones y equipos pertenecientes al Instituto de Carboquímica de Zaragoza del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. A continuación se describirán dichos equipos en el apartado de Dispositivos Experimentales (Apdo. 3.1), así como el procedimiento experimental (Apdo. 3.2), en el que se incluye la preparación de los catalizadores estudiados, las condiciones experimentales de ensayo y los ensayos de DCM realizados. Finalmente se describen los equipos y condiciones experimentales utilizados para la caracterización de los catalizadores frescos (previa reducción) y los CNs producidos (Apdo. 3.3).

#### 3.1. Dispositivos experimentales

Los dispositivos de reacción utilizados en orden de escala ascendente, son: una termobalanza (CHAN TG-2151; Apdo. 3.1.1) en modos de operación isoterma y con rampa de temperatura para la selección de los mejores catalizadores basados en Fe, y un reactor a escala planta piloto de lecho móvil rotatorio [19] (Apdo. 3.1.2) para el estudio del escalado y de los problemas asociados al mismo. En los diferentes apartados del Trabajo se hace referencia a estos dispositivos como RT (reactor termogravimétrico) y RLR (reactor de lecho rotatorio).

##### 3.1.1. Termobalanza CAHN TG-2151

Los ensayos de DCM realizados para la selección de los catalizadores se han realizado en una termobalanza CAHN TG-2151. Esta termobalanza puede usarse hasta una presión máxima de 10 MPa y temperaturas hasta los 900 °C. El conjunto del sistema consta de un sistema de medida, control y mezcla de los gases alimentados, la termobalanza propiamente dicha, un sistema de regulación de presión y un sistema informático de control del peso de muestra, temperatura y presión. En la Fig. 7 se muestra un esquema del conjunto.

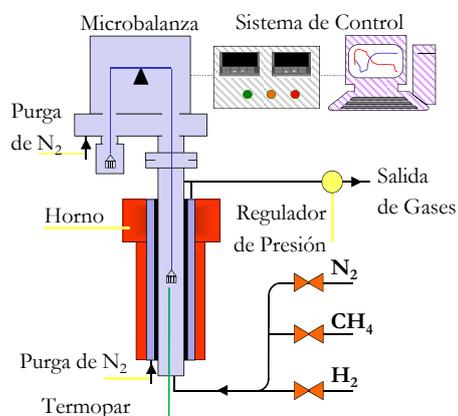


Fig. 7 - Esquema del sistema termogravimétrico CAHN TG-2151.

El flujo de cada gas de reacción se mide y controla por medio de controladores de flujo másico, capaces de operar a elevadas presiones. Todos los gases proceden de botellas presurizadas. El reactor es de cuarzo, tiene 31 mm de diámetro interno y se encuentra alojado en el interior del horno eléctrico. La estructura externa del horno es capaz de soportar las altas presiones a las que puede operar la termobalanza. A través de un espacio existente entre la estructura externa del horno y el reactor de cuarzo se hace pasar un flujo de  $N_2$  a la presión del reactor para prevenir la corrosión de las partes internas del horno. Por el interior de la estructura de cabeza se hace pasar un flujo de  $N_2$  para prevenir la corrosión de los componentes electrónicos de la microbalanza. De uno de los brazos de la microbalanza queda suspendida una cestilla de malla de platino, para evitar su corrosión y permitir el flujo de gas a su través. Con el conjunto horno/reactor unido a la cabeza, la cestilla se sitúa a la mitad de la longitud del reactor. La cestilla tiene un tamaño de 11 mm de diámetro y 4 mm de altura y en su interior quedará soportada la muestra sólida. Unos pocos milímetros por debajo de la cestilla se sitúa un termopar que proporciona el valor de la temperatura utilizada para el control de la misma dentro del reactor.

El gas se introduce por la parte inferior de la termobalanza, existiendo un flujo ascendente a través del reactor. El flujo de gas introducido al reactor, al horno y a la estructura de cabeza se mezcla en la salida lateral de los gases y es conducido a un sistema de regulación de presión. El peso de la muestra y la temperatura y la presión en el reactor se controlan y registran continuamente por medio de un sistema informático.

### 3.1.2. Reactor de lecho rotatorio

La instalación de DCM en lecho rotatorio [19], cuyo diagrama aparece reflejado en la Fig. 8, está constituida por un reactor tubular de Kanthal (aleación de Fe, Cr (20-30 %) y Al (4-7,5 %)) de 65 mm de diámetro interno y 800 mm de longitud, integrado en un horno y conectado mediante un sistema de engranajes a un motor (0,5 c.v.), el cual permite que el reactor pueda girar (20 rpm) estableciendo un lecho de carácter rotatorio. Se complementa con un sistema de medida y control de flujo de gases de entrada ( $N_2$ ,  $CH_4$  o  $H_2$ , pureza > 99.99%) y de temperatura y medidores de presión diferencial y presión absoluta en el lecho del reactor. Esta instalación permite una producción de CN del orden de decenas de gramos por hora [9, 19, 20, 50]

Para llevar el seguimiento de la producción de  $H_2$  en los ensayos de DCM se analizan los gases de salida en un cromatógrafo de gases (HP Varían CP 4900) compuesto de dos columnas empaquetadas: Porapak tipo Q y tamiz molecular MS5, la segunda de las cuales permite la separación de  $H_2$  y  $CH_4$  y posterior detección mediante TCD a la salida de la misma. El muestreo del gas de salida se realiza mediante la toma de muestras en bolsas de gas cada 30 minutos. En todos los casos, ningún otro gas,

salvo  $H_2$  y  $CH_4$  fue detectado en la corriente de salida del reactor. La conversión de metano se calcula a partir de la concentración de  $H_2$  en el gas de salida según la expresión Eq.1:

$$x_{CH_4} = \frac{\%H_2}{200 - \%H_2} \quad \text{Eq.1}$$

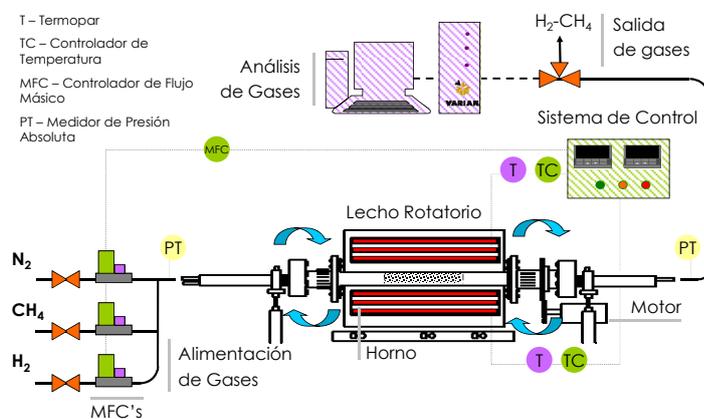


Fig. 8. Diagrama de la instalación de DCM con RLR.

## 3.2. Procedimiento experimental

### 3.2.1. Preparación del catalizador

Con la finalidad de estudiar el rendimiento a CN de los catalizadores basados en Fe:  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  (50:50; mol) y  $Fe_2O_3/MgO$  (50:50) y el efecto de la adición de Co, Cu y Mo en diferentes proporciones: 2,5, 5, 7,5 y 10 (%; mol; expresado como óxidos:  $Co_3O_4$ , CuO y  $MoO_3$ ), se han preparado los catalizadores que se muestran en la Tabla 1 mediante el método de fusión: a partir de la mezcla de las respectivas sales y posterior calcinación con aire a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas [51].  $Al_2O_3$  y MgO actúan como promotores texturales. La elección de las bases de estudio:  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  (50:50) y  $Fe_2O_3/MgO$  (50:50) se ha hecho en función a resultados obtenidos en estudios anteriores [51-52].

El resultado de la fusión de las sales precursoras es un sólido particulado uniforme compuesto por los óxidos de Fe, Al, Mg, Co, Cu y Mo (en función de la composición catalizador), del que se selecciona la fracción 100-200  $\mu\text{m}$ . Este catalizador (*catalizador fresco* u *oxidado*) se reduce con  $H_2$  gas, a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora, previamente a la reacción de DCM, de forma que los óxidos de Fe y los de los dopantes (Co, Cu o Mo) son reducidos completamente a la forma metálica y catalíticamente activa. De esta manera se obtiene el *catalizador reducido* o *activo*, que estará compuesto por una fase activa (Fe, Co, Cu y/o Mo en forma metálica) y un promotor textural estable ( $Al_2O_3$  o MgO).

**Tabla 1.** Porcentaje molar de dopante y de Fe/promotor de cada catalizador dependiendo de la expresión referida a su estado: fresco o reducido.

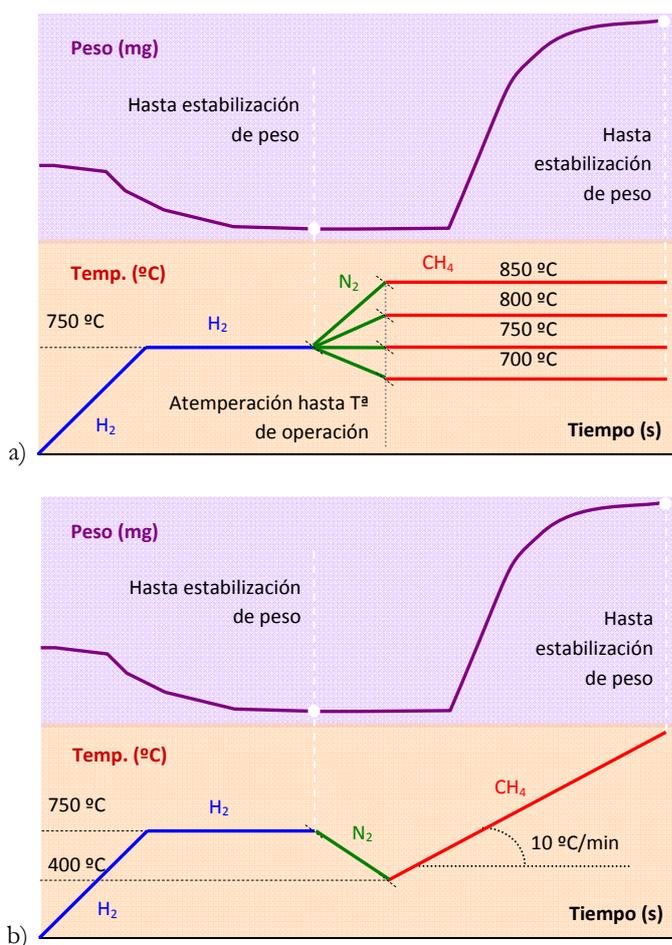
Catalizador	Expresado como catalizador fresco Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + X %DopO		Expresado como catalizador reducido Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + X %Dop	
	Relación Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% DopO	Relación Fe:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Dop
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50)	50:50	0	2:1	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2,5%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	50:50	2,5	2:1	4,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	50:50	5,0	2:1	9,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	50:50	7,5	2:1	14,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	50:50	10,0	2:1	18,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2,5%CuO	50:50	2,5	2:1	1,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%CuO	50:50	5,0	2:1	3,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%CuO	50:50	7,5	2:1	5,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10%CuO	50:50	10,0	2:1	6,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 12,5%CuO	50:50	12,5	2:1	8,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 15%CuO	50:50	15,0	2:1	10,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2,5%MoO <sub>3</sub>	50:50	2,5	2:1	1,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%MoO <sub>3</sub>	50:50	5,0	2:1	3,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%MoO <sub>3</sub>	50:50	7,5	2:1	5,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10%MoO <sub>3</sub>	50:50	10,0	2:1	6,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 12,5%MoO <sub>4</sub>	50:50	12,5	2:1	8,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 15%MoO <sub>4</sub>	50:50	15,0	2:1	10,5
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + X %DopO		Fe/MgO + X %Dop	
	Relación Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :MgO	% DopO	Relación Fe:MgO	% Dop
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO (50:50)	50:50	0	2:1	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 2,5%MoO <sub>3</sub>	50:50	2,5	2:1	1,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 5%MoO <sub>3</sub>	50:50	5,0	2:1	3,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 7,5%MoO <sub>3</sub>	50:50	7,5	2:1	5,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 10%MoO <sub>3</sub>	50:50	10,0	2:1	6,9

### 3.2.2. Condiciones experimentales de ensayo

La reacción de DCM se ha llevado a cabo en dos dispositivos experimentales distintos: una termobalanza y un RLR ya descritos en Apdo. 3.1.1 y Apdo. 3.1.2, respectivamente. De forma preliminar, se han realizado ensayos de DCM en RT a presión atmosférica (Termobalanza CAHN TG-2151), trabajando tanto en modo isoterma (Fig. 9.a), utilizando temperaturas entre 700-850 °C, como con rampa de temperatura de 10 °C/min desde 400 °C hasta la desactivación del catalizador (850-900 °C) (Fig. 9.b). La masa de catalizador fresco introducida a la termobalanza es de 10 mg, mientras que la corriente de alimentación de H<sub>2</sub> ó CH<sub>4</sub> (99,99%) es de 1 l/min durante las fases de reducción y de reacción de DCM, respectivamente. La reducción del catalizador se realiza con corriente de H<sub>2</sub> desde temperatura ambiente hasta 750 °C a razón de 10 °C/min y estabilización a 750 °C hasta producirse la reducción total del catalizador, lo que se traduce en una estabilización del peso de la muestra durante el ensayo. Después de la reducción del catalizador se produce la atemperación de la muestra con corriente de N<sub>2</sub> hasta la temperatura deseada de DCM. La evolución de la actividad

catalítica se registra de forma termogravimétrica a través de los cambios observados en el peso de muestra debido a la progresiva deposición de carbono como producto de reacción.

Los resultados obtenidos de la termobalanza son los registros de peso y temperatura, tomados a intervalos de tiempo de 1-5 s. Estos datos muestran la variación del peso de muestra con el tiempo a lo largo de la reacción de DCM, y de la reducción previa del catalizador. En la Fig. 9.a y la Fig. 9.b se muestran los termogramas típicos que se obtienen en la reducción y reacción de DCM.



**Fig. 9.** Condiciones de ensayo de DCM en modo a) isoterma y b) rampa de temperatura. Programa de temperatura (abajo) y variación típica del peso de muestra (arriba) durante el ensayo.

Los experimentos de DCM realizados en la instalación de RLR [9, 19] tienen lugar bajo la mismas condiciones que en RT en modo isoterma. En este caso, todos los ensayos son a 750 °C a partir de 10 g de catalizador fresco. De igual manera, el catalizador es reducido en atmósfera de H<sub>2</sub> durante una hora (incluyendo rampa de calentamiento a 10 °C/min) con el fin de reducir las especies oxidadas de las fases activas (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MoO<sub>3</sub>) a Fe y Mo. Posteriormente, se alimenta metano puro durante 3 h a una temperatura de DCM de 750 °C y una velocidad espacial (WHSV, definida aquí como la tasa de flujo de metano en condiciones normales por gramo de catalizador cargado inicialmente) de 1,5 l<sub>N</sub>/g<sub>cat</sub>-h.

### 3.2.3. Ensayos de DCM

**Tabla 2.** Ensayos de DCM realizados en termobalanza y en reactor de lecho rotatorio.

Reactor (modo)	Catalizador	Masa cat. fresco (g)	WHSV (l/g <sub>cat</sub> -h)	Q CH <sub>4</sub> (l/h)	T <sup>a</sup> Reacc. (°C)	Duración (h)
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50)	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2,5%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2,5%CuO	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%CuO	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%CuO	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10%CuO	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 12,5%CuO	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 15%CuO	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2,5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 12,5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 15%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO (50:50)	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 2,5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 7,5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (R-10 °C/min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 10%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	400-900	*
RT (Iso-700 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50)	0,01	6000	60	700	*
RT (Iso-750 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50)	0,01	6000	60	750	*
RT (Iso-800 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50)	0,01	6000	60	800	*
RT (Iso-850 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50)	0,01	6000	60	850	*
RT (Iso-700 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,01	6000	60	700	*
RT (Iso-750 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,01	6000	60	750	*
RT (Iso-800 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,01	6000	60	800	*
RT (Iso-850 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,01	6000	60	850	*
RT (Iso-700 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	700	*
RT (Iso-750 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	750	*
RT (Iso-800 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	800	*
RT (Iso-850 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	850	*
RT (Iso-700 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO (50:50)	0,01	6000	60	700	*
RT (Iso-750 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO (50:50)	0,01	6000	60	750	*
RT (Iso-800 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO (50:50)	0,01	6000	60	800	*
RT (Iso-850 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO (50:50)	0,01	6000	60	850	*
RT (Iso-700 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 7,5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	700	*
RT (Iso-750 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 7,5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	750	*
RT (Iso-800 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 7,5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	800	*
RT (Iso-850 °C)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 7,5%MoO <sub>3</sub>	0,01	6000	60	850	*
RLR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50)	10	1,5	15	750	3
RLR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%MoO <sub>3</sub>	10	1,5	15	750	3
RLR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO (50:50)	10	1,5	15	750	3
RLR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 7,5%MoO <sub>3</sub>	10	1,5	15	750	3

**Notas:** en el campo “Reactor (modo)” se especifica el reactor utilizado: reactor de lecho rotatorio (RLR) o reactor termogravimétrico (RT), seguido del modo de operación (en caso de usar RT): modo con rampa de temperatura (R-10 °C/min) o modo isoterma (Iso-Temperatura de DCM). \* = la “duración” de los ensayos realizados en termobalanza viene marcada por el inicio de la desactivación del catalizador.

### 3.3. Caracterización físico-química de catalizadores y carbono nanoestructurado

En el presente apartado se presentan las técnicas, aparatos y condiciones de medida utilizados para la caracterización de los catalizadores frescos y los CNs obtenidos mediante DCM. Las técnicas empleadas han sido: difracción de rayos-X (XRD) y reducción a temperatura programada (TPR) para la caracterización de catalizadores frescos (Apdo. 4.1) y: XRD, adsorción de N<sub>2</sub> a 77K y microscopías electrónicas de barrido (SEM-EDX; microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N y analizador EDX Röntec XFlash) y de transmisión (TEM; Microscopio TEM Tecnai F30) para la caracterización de CNs (Apdo. 4.4).

Los análisis realizados por **XRD** de catalizadores y CNs se han llevado a cabo en un difractómetro Bruker D8 powder Advance Series 2. Los datos de difracción fueron adquiridos en el rango de 3-80° 2θ, con pasos de 0,05° 2θ y tiempo de adquisición de 3 s. La caracterización cristalográfica del CN aporta información sobre el ángulo de difracción (θ) y la anchura a altura media (FWHM), correspondientes al plano 002 del pico del grafito. Dicha información permite conocer parámetros estructurales del carbono como el espaciado interplanar entre las capas de grafenos (d<sub>002</sub>), el tamaño del dominio cristalino (L<sub>c</sub>) o el grado de grafitización (g) [53].

Para calcular el espaciado interplanar (d<sub>002</sub>) se ha utilizado la Ley de Bragg (Eq.2); ésta relaciona el ángulo de difracción con la distancia entre planos, mientras que para calcular el tamaño del dominio cristalino (L<sub>c</sub>) que está relacionado con FWHM se ha empleado la ecuación de Debye-Sherrer (Eq.3) aplicada a la banda 002. Además se muestra el grado de grafitización (g) de las muestras, calculado a partir de la ecuación de Mering y Maire (Eq.4; válido para 0,3354 ≤ d<sub>002</sub> ≤ 0,3440 nm) [8, 54-55].

$$\text{Ecuación de la ley de Bragg:} \quad n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad \text{Eq.2}$$

donde: n: número entero (= 1); λ: longitud de onda de los rayos X (0,15406 nm); d: distancia entre planos de la red cristalina (nm); θ: ángulo de difracción (rad).

$$\text{Ecuación de Debye-Sherrer:} \quad L_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \frac{1}{2} \cos(\theta)} \quad \text{Eq.3}$$

donde: λ: longitud de onda de los rayos X (0,15406 nm), L<sub>c</sub>: tamaño de dominio cristalino (nm), β1/2: FWHM del pico C(0 0 2) (rad), θ: ángulo de difracción (rad).

$$\text{Ecuación de Mering-Marie:} \quad d_{002} = 0,3354 + 0,0086(1 - g) \quad \text{Eq.4}$$

donde: d<sub>002</sub>: distancia entre capas de grafenos (nm); g: grado de grafitización.

La reducibilidad del catalizador fresco se estudia mediante **TPR** (reducción a temperatura programada). Los respectivos perfiles de reducción se obtienen en un analizador AutoChem II 2920 (Micromeritics) con detector TCD a partir de 10 mg de muestra y usando una rampa de temperatura de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1050 °C bajo un flujo de 50 ml/min de mezcla H<sub>2</sub> (10%)/Ar.

Las propiedades texturales de los CNs se han medido por **adsorción de N<sub>2</sub>** a 77K en un aparato Micromeritics ASAP 2020. El área superficial, y el volumen y tamaño de poro se calculan aplicando el método BET [56] a las respectivas isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>.

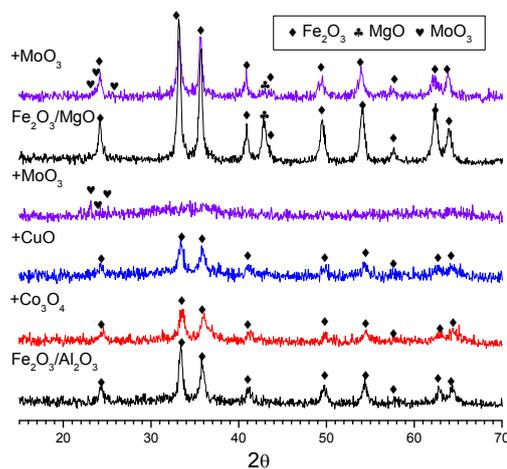
Todos los análisis fueron realizados en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica (CSIC), salvo los TEM que fueron realizados en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas del Instituto de Nanociencia de Aragón (Universidad de Zaragoza).

## 4. Resultados

Este apartado incluye resultados sobre el comportamiento de catalizadores basados en Fe, en términos de producción y calidad del CN producido, y el efecto de la adición de dopantes como Co, Cu o Mo al catalizador original. Se incluyen resultados de análisis termogravimétrico (TGA) a diferentes temperaturas y modos de operación (Apdo. 4.2), así como resultados a escala piloto, en instalación basada en un reactor de lecho rotatorio (RLR) (Apdo. 4.3). La calidad del CN generado se determina mediante caracterización estructural, química, textural y morfológica (Apdo. 4.4). De forma introductoria, se presentan los resultados de la caracterización estructural y de reducibilidad de los catalizadores preparados para este trabajo (Apdo. 4.1).

### 4.1. Caracterización estructural y de reducibilidad de los catalizadores frescos

El catalizador fresco (en estado oxidado) ha sido caracterizado mediante XRD y reducción a temperatura programada (TPR), en equipos y condiciones de medida que han sido descritos en el Apdo. 3.3. En este apartado se muestran los resultados de dicha caracterización obtenidos para las bases ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ) y los catalizadores dopados al 7,5% (en óxido), cuyos difractogramas y perfiles de reducción se muestran en las Fig. 10. y Fig. 11., respectivamente (los difractogramas y perfiles de reducción del resto de catalizadores se incluyen en el Anexo I). Además, en la Tabla 3. se resumen las fases detectadas y el tamaño de cristal de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para todos los catalizadores estudiados mediante XRD.

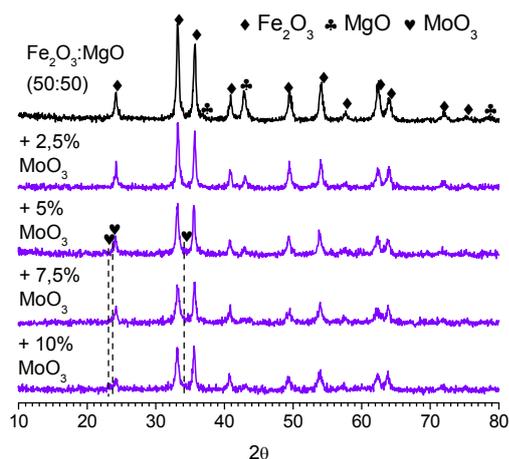


**Fig. 10.** Difractogramas de los catalizadores frescos (en estado oxidado). De abajo a arriba:  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (50:50, mol),  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7,5%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7,5%  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7,5%  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  (50:50, mol) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  (50:50, mol) + 7,5%  $\text{MoO}_3$ .

Los catalizadores basados en  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como única fase cristalina, salvo en el caso del dopado con  $\text{MoO}_3$  que habiendo sido preparado también con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como promotor textural no revela ninguna reflexión correspondiente a esta fase, lo que evidencia su naturaleza poco cristalina.

En este último caso, la única fase detectada por XRD corresponde a  $\text{MoO}_3$ . Los catalizadores dopados con  $\text{CuO}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no presentaron fases cristalinas correspondientes a tales especies. Respecto al tamaño de cristal del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , éste disminuye conforme aumenta la carga de Co o Cu en el catalizador fresco, alcanzando valores de 7,8 o 9,3 nm, respectivamente, para una adición del 10% de precursor de dopante al catalizador original, el cual presenta un tamaño de cristal del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 17,7 nm.

En el caso de los catalizadores preparados con  $\text{MgO}$  como promotor textural, los patrones de XRD evidencian la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{MoO}_3$  (cuando el Mo está presente en la formulación del catalizador). El efecto de la adición de Mo como dopante puede observarse para el catalizador de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  (50:50). En la Fig. 11 se muestran los difractogramas obtenidos por XRD del catalizador fresco (sin reducir) dopado con  $\text{MoO}_3$ . En éstos solo se observan las fases cristalinas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$ . La adición de  $\text{MoO}_3$  reduce el tamaño del dominio cristalino del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hasta un mínimo de 18,4 nm para un 7,5% de dopante (véase Tabla 3).



**Fig. 11.** Difractograma del catalizador fresco (sin reducir)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  (50:50) dopado con  $\text{MoO}_3$ . Se incluye el tamaño de cristal del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Como puede observarse en la Tabla 3 el tamaño de cristal del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el catalizador alcanza valores en el rango de 10-25 nm. Éste es mayor en el caso de catalizadores con  $\text{MgO}$  como promotor textural cuyos difractogramas presentan una naturaleza más cristalina (Fig. 11). En los catalizadores  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , no pudo calcularse debido al carácter amorfo de los mismos.

**Tabla 3.** Catalizadores frescos: fases cristalinas detectadas mediante XRD, contenido en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (teórico) y tamaño de cristal de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	Fases detectadas	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% wt.)	Tamaño cristal Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nm)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,61	17,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2,5%Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	12,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	10,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53	10,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10%Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	7,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2,5%Cu	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60	12,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%Cu	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,59	12,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%Cu	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	11,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10%Cu	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57	9,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2,5%MoO <sub>3</sub>	Amorfo	0,59	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%MoO <sub>3</sub>	Amorfo	0,58	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%MoO <sub>3</sub>	Amorfo	0,56	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10%MoO <sub>3</sub>	Amorfo	0,54	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO (50:50)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y MgO	0,80	24,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 2,5%MoO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y MgO	0,77	25,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 5%MoO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO y MoO <sub>3</sub>	0,74	23,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 7,5%MoO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO y MoO <sub>3</sub>	0,72	18,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 10%MoO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO y MoO <sub>3</sub>	0,69	21

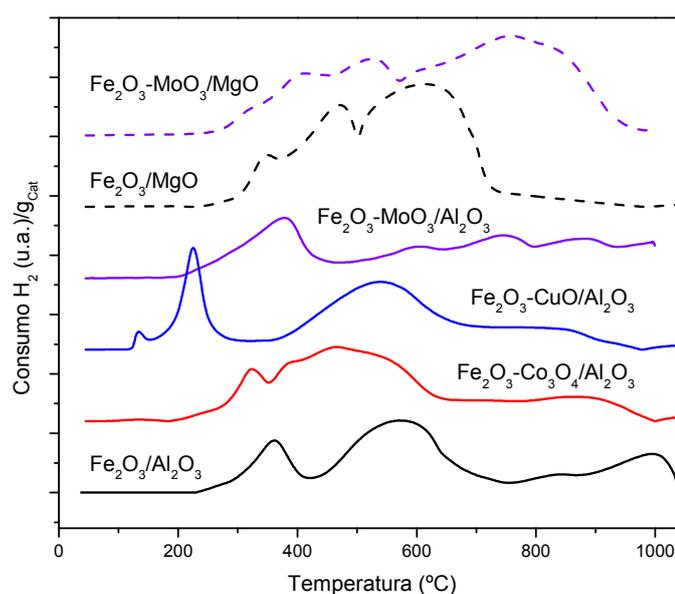
El estudio de la reducibilidad de los catalizadores frescos ha sido realizado mediante reducción a temperatura programada (TPR), cuyos respectivos perfiles se muestran en la Fig. 12. Los perfiles TPR de los catalizadores basados en Fe pueden dividirse en tres zonas a consecuencia de un proceso gradual de reducción. La primera de ellas, en torno a los 370 °C, refleja una primera etapa de reducción del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Éste sólo se desplaza a menor temperatura (200 °C) en el dopado con CuO, donde además aparece un pico de reducción en torno a 125 °C atribuible a la reducción del CuO a Cu [57-58].

El segundo pico de reducción, amplio y mucho más grande que se encuentra a temperaturas en 500 y 600 °C para los catalizadores preparados con MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, representa la reducción de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe metálico. De hecho, algunos autores han asignado a esta región de temperatura intermedia, en la que puede apreciarse dos picos superpuestos, (p.ej. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO) a una secuencia en dos etapas de la reducción de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, concretamente de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a FeO y de FeO a Fe metálico [59]. La fase FeO puede ser estable en MgO debido a la fuerte interacción Fe-Mg retardando su transformación a Fe en los catalizadores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO [60], lo que resulta en un mayor consumo de hidrógeno en la última etapa de reducción.

De acuerdo con algunas referencias [61], este pico ancho también puede ser atribuible a la reducción de MoO<sub>3</sub> tanto a un óxido de baja valencia, MoO<sub>2</sub>, o a Mo metálico. La aparición de picos de reducción en la zona de alta temperatura (700-950 °C) indica la presencia de diferentes óxidos mixtos cuya naturaleza química y grado de cristalinidad no fueron detectados por XRD. En todos los

casos, el dopaje con Mo parece mover los picos de reducción hacia temperaturas más altas promoviendo una disminución en la reducibilidad de los catalizadores. En el caso de los dopajes con Cu o Co en catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  se obtiene el efecto contrario obteniéndose una mayor reducibilidad [57-58].

Para la reducción de los catalizadores estudiados se empleó una temperatura de 750 °C, a la cual, según el perfil de reducibilidad de los mismos, se han reducido las especies mayoritarias del catalizador a la fase activa.



**Fig. 12.** Perfiles TPR de los catalizadores frescos: De abajo a arriba:  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (50:50, mol),  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7,5%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7,5%  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7,5%  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  (50:50, mol) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  (50:50, mol) + 7,5%  $\text{MoO}_3$ .

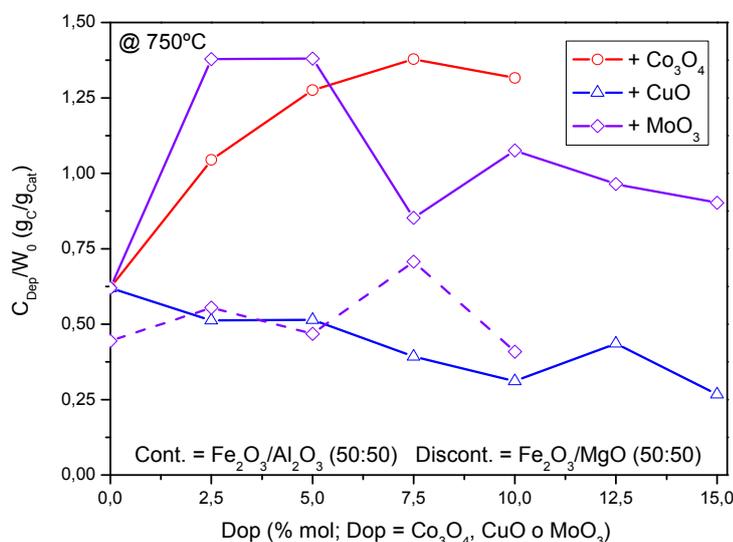
## 4.2. Estudio termogravimétrico de catalizadores basados en hierro

El rendimiento en la reacción de DCM de los diferentes catalizadores se ha llevado a cabo en RT a presión atmosférica (Termobalanza CAHN TG-2151; Apdo. 3.1.1) bajo el procedimiento experimental descrito en el Apdo. 3.2.2. A su vez, todos los ensayos realizados en este reactor (RT) aparecen en la Tabla 2 (Apdo. 3.2.3).

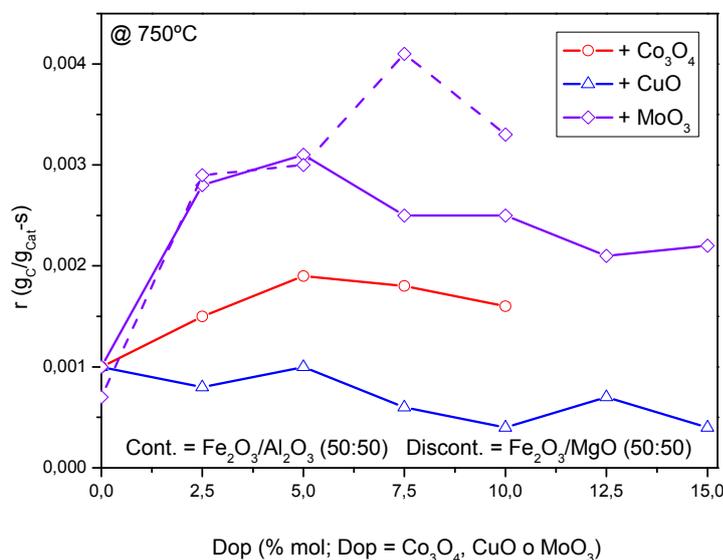
### 4.2.1. Ensayos con rampa de temperatura: efecto del dopante

Inicialmente, se estudia el efecto, positivo o negativo, del dopado con Co, Cu y Mo y se establece la composición adecuada de cada catalizador a partir de ensayos de DCM con rampa de temperatura. Los resultados obtenidos en modo rampa de temperatura se resumen en las figuras Fig. 13 y Fig. 14, en las que se muestran los valores de producción de CN acumulados durante la rampa hasta la

temperatura de 750 °C (en el rango de temperaturas en el que se obtienen las mayores velocidades de deposición de carbono (Apdo. 4.2.2)).



**Fig. 13.** Cantidad de carbono depositado en función del contenido en dopante (ensayos DCM con rampa de temperatura), referido al precursor expresado en porcentaje molar de óxido añadido a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO (50:50, mol). T<sup>a</sup>: 750 °C.



**Fig. 14.** Velocidad de deposición de carbono en función del contenido en dopante (ensayos DCM con rampa de temperatura), referido al precursor expresado en porcentaje molar de óxido añadido a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO (50:50, mol). T<sup>a</sup>: 750 °C.

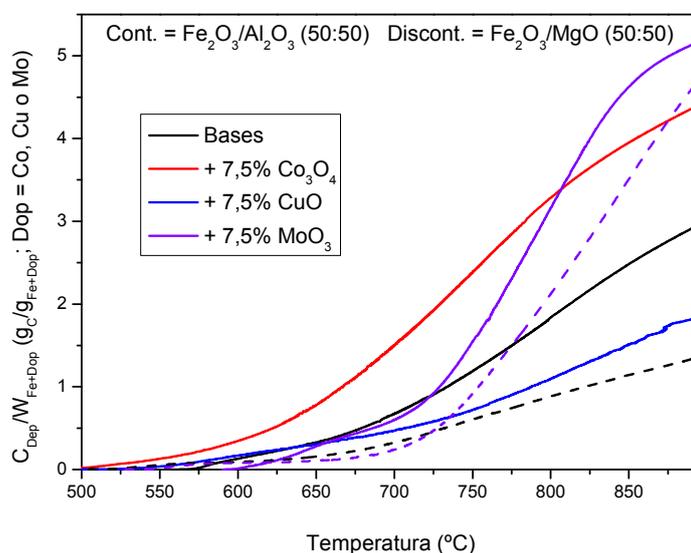
La adición de dopantes da lugar a un incremento en la cantidad de carbono depositado (Fig. 13) y en la velocidad de deposición de carbono (Fig. 14), excepto cuando el Cu es usado como dopante. En trabajos previos, el Cu dio buenos resultados como dopante en catalizadores para DCM con Ni como

fase activa [62]. El Cu actúa como un promotor, probablemente mediante el aislamiento de sitios de Ni en la estructura por sustitución catiónica parcial, hecho que no ha podido contrastarse mediante la caracterización del catalizador con Fe como fase activa.

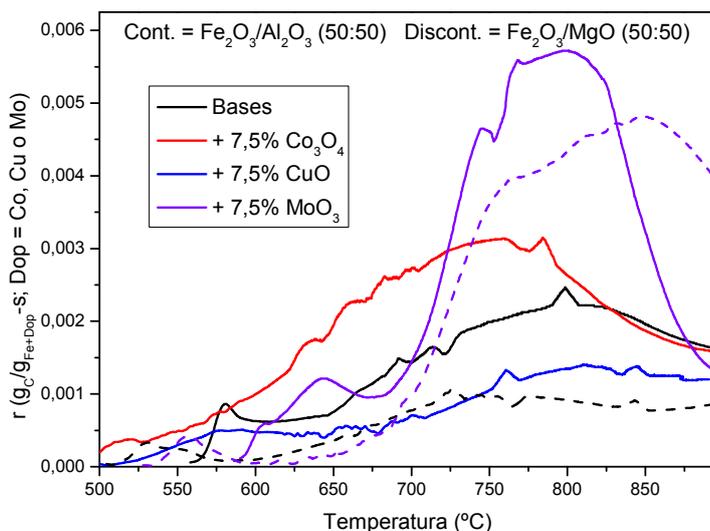
En todos los casos, se da un incremento continuo en la cantidad de carbono depositado a partir de la adición de Co o Mo, junto con un máximo en la velocidad de deposición de carbono, hasta un cierto contenido en dopante, diferente para cada uno. Los mejores resultados se obtienen cuando se usa Mo como dopante para los dos promotores texturales estudiados ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$ ), porque aunque la cantidad de carbono depositado es similar a la obtenida con la adición de Co, la velocidad de deposición es mayor (Fig. 14). Dependiendo del dopante, el promotor textural y del parámetro evaluado (cantidad o velocidad de deposición de carbono) el contenido óptimo de precursor de dopante en el catalizador es del 5-7,5%. Este porcentaje, para el que se obtiene la máxima deposición de carbono, coincide con el mínimo tamaño del dominio cristalino del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , p.ej. 18,4 nm para un 7,5% de  $\text{MoO}_3$  en catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  (véase Apdo. 4.1; Tabla 3.)

#### 4.2.2. Ensayos con rampa de temperatura: temperaturas de máxima formación de carbono

El efecto de los dopantes en la deposición de carbono en función de la temperatura para catalizadores preparados con un 7,5% de dopante (expresado en óxidos metálicos) se muestra en la Fig. 15 y la Fig. 16.



**Fig. 15.** Cantidad de carbono depositado por gramo de fase activa en función de la temperatura (ensayos DCM con rampa de temperatura). Catalizadores preparados con un 7,5% de precursor de dopante (óxido metálico).



**Fig. 16.** Velocidad de deposición de carbono por gramo de fase activa en función de la temperatura (ensayos DCM con rampa de temperatura). Catalizadores preparados con un 7,5% de precursor como óxido metálico.

Los catalizadores dopados, salvo el caso ya comentado del dopado con CuO, muestran un mejor rendimiento en el rango de temperatura de operación: 700-900 °C. En este sentido las velocidades máximas de deposición se encuentran en todos los casos entre 750 y 850 °C, temperaturas que serán estudiadas en ensayos de DCM con rampa de temperatura. El dopaje con Mo ofrece los mejores resultados, similares para ambos promotores, alcanzado valores de 4,6 g de carbono por gramo de fase activa (Fe + dopante) a 850°C.

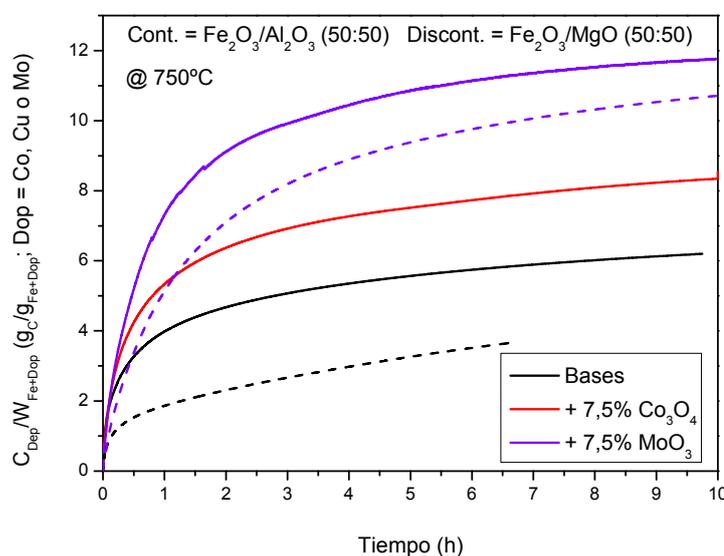
#### 4.2.3. Ensayos en modo isoterma: temperaturas de máxima formación de carbono

En modo isoterma se ha llevado a cabo la reacción de DCM a cuatro temperaturas distintas: 700, 750, 800 y 850 °C, rango en el que se obtienen, en ensayos con rampa de temperatura, mayores deposiciones de carbono (Fig. 15) y altas tasas de deposición (Fig. 16). Los datos de deposición de carbono por gramo de fase activa (Fe + dopante) o gramo de dopante se recogen en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Carbono depositado por gramo de fase activa (Fe + Dopante) y por gramo de dopante. Cálculos realizados con los valores de carbono acumulados a las 3 horas de ensayo: valores expresados por hora (ensayos DCM en modo isoterma).

Tª	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		+ 7,5% MoO <sub>3</sub>			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 7,5% MoO <sub>3</sub>		
	gC/gFe-h	gC/gFe+Co-h	gC/gCo-h	gC/gFe+Mo-h	gC/gMo-h	gC/gFe-h	gC/gFe+Mo-h	gC/gMo-h
700	1,48	1,71	15,63	2,49	20,39	0,66	1,53	12,54
750	1,69	2,31	11,29	3,31	27,04	0,89	2,73	22,34
800	1,78	2,28	11,15	2,35	19,24	0,87	2,48	20,27
850	1,50	1,93	9,45	2,36	19,34	0,67	2,46	20,12

La temperatura óptima de trabajo corresponde a 750 °C, salvo para el caso del catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; éstos obtienen valores similares de deposición a 800 °C. Se observa además, que el dopaje con Mo presenta el mejor rendimiento a carbono, con cantidades de carbono depositado notablemente mayores por gramo de dopante, independientemente del tipo de promotor textural. Este hecho extrapola los datos obtenidos con rampa de temperatura, donde el dopaje con Mo presenta mayores velocidades de deposición a partir de los 700 °C, independientemente del tipo de promotor textural (Fig. 16). En la Fig 17. se muestran las curvas de carbono producido para estos catalizadores a 750 °C durante el ensayo de DCM. Como puede observarse, se obtiene un comportamiento temporal similar para todos los catalizadores, con el inicio de la desactivación de los mismos antes de una hora de ensayo.



**Fig. 17.** Carbono depositado por gramo de fase activa (Fe + Dopante) durante el transcurso de la reacción de DCM (ensayos DCM isotermos).  $T^a$ : 750 °C. Catalizadores preparados con un 7,5% de precursor de dopante.

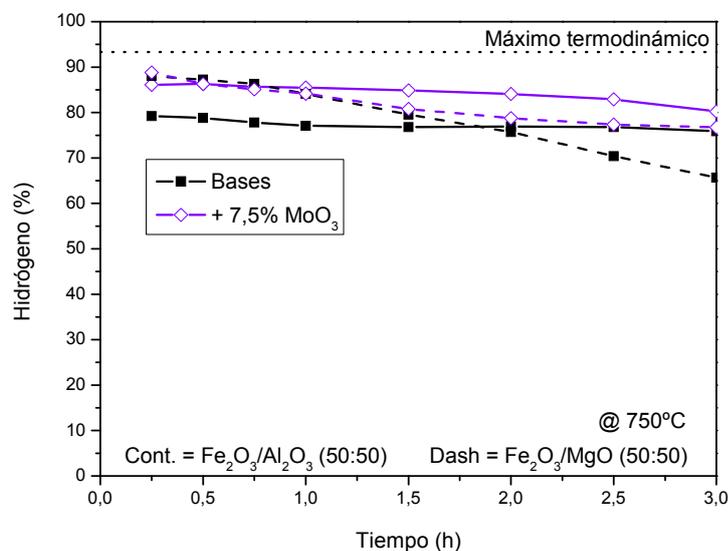
### 4.3. Estudio de escalado: escala planta piloto

El comportamiento de los catalizadores en la reacción de DCM a escala piloto se ha llevado a cabo en un reactor de lecho rotario (descrito en: Apdo. 3.1.2), partiendo de los catalizadores metálicos que mejores resultados obtuvieron en termobalanza, en este caso los dopados con Mo y sus respectivas bases. En estos ensayos se analiza las producciones de hidrógeno (porcentaje en volumen en el gas de salida) (Apdo. 4.3.1) y de CN (Apdo. 4.3.2). Las condiciones de los ensayos realizados en este reactor (RLR) aparecen en la Tabla 2 (Apdo. 3.2.3).

#### 4.3.1. Producción de hidrógeno

Los datos de concentración de  $\text{H}_2$  en el gas de salida durante el transcurso de la reacción de DCM en RLR para los catalizadores dopados con Mo y sus bases se incluyen en la Fig. 18. Los ensayos se

realizaron bajo las mismas condiciones de operación: reducción y reacción de DCM a 750 °C, WHSV de 1,5 l<sub>N</sub>/g<sub>Cat</sub>-h, 10 g de catalizador fresco y 3 horas de duración.

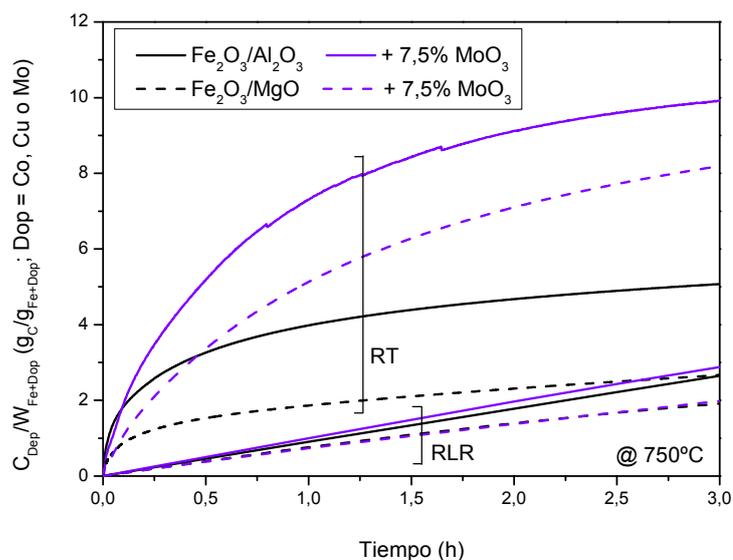


**Fig. 18.** Producción de hidrógeno (% vol) en ensayos de DCM en RLR. Catalizadores: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50:50, mol), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 7,5% MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO (50:50, mol) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO (50:50, mol) + 7,5% MoO<sub>3</sub>. T<sup>a</sup>: 750 °C y WHSV: 1,5 l<sub>N</sub>/g<sub>Cat</sub>-h.

Para la velocidad espacial estudiada (1,5 l<sub>N</sub>/g<sub>Cat</sub>-h) no se observan diferencias muy significativas en la producción de H<sub>2</sub> obtenida para cada catalizador. Estas diferencias son más evidentes a mayores WHSV [51]. Las concentraciones de hidrógeno iniciales se encuentran en torno al 88% (excepto para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 79%), encontrándose cercanas al valor máximo termodinámico para 750 °C (93%). Durante el transcurso de la reacción de DCM no se observa una desactivación brusca del catalizador, salvo en el caso del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO que mejora notablemente con el dopado de Mo. En el caso del catalizador de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtiene una mejora en la concentración de H<sub>2</sub> debida al dopado hasta del 8%. Respecto a los resultados obtenidos a escala termogravimétrica puede extrapolarse el comportamiento de los catalizadores aunque son menos evidentes los efectos de la desactivación del catalizador debido a la diferencia de velocidad espacial.

### 4.3.2. Producción de carbono

En la Fig. 19 se muestra la producción de CN por gramo de fase activa durante el transcurso de la reacción de DCM en RLR y RT para los catalizadores dopados con Mo y sus bases. Para RLR, la producción de CN ha sido calculada a partir de los datos de conversión de metano (Eq.1, Apdo. 3.1.2) calculados con los valores de concentración de H<sub>2</sub> medidos en ensayos de DCM a 750 °C, WHSV de 1,5 l<sub>N</sub>/g<sub>Cat</sub>-h, 10 g de catalizador fresco y 3 horas de duración (Fig. 18). Así mismo, en la Tabla 5 se resumen los valores totales de producción de CN.



**Fig. 19.** Producción de carbono por gramo de fase activa en ensayos de DCM en RLR y RT. Catalizadores: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50:50, mol), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 7,5% MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO (50:50, mol) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO (50:50, mol) + 7,5% MoO<sub>3</sub>. T<sup>a</sup>: 750 °C y WHSV: 1,5 l<sub>N</sub>/g<sub>cat</sub>-h.

**Tabla 5.** Producción de CN (carbono depositado + catalizador reducido) en función del catalizador y el reactor utilizado. Incluye valores de carga inicial de catalizador fresco, CN producido por gramo de catalizador fresco y hora y CN total producido en ensayo de 3 horas de duración y 750 °C de temperatura.

Catalizador del CN	Reactor (modo)	Catalizador fresco (g)	g <sub>CN</sub> /g <sub>cat</sub> -h	CN <sub>Total</sub> (g)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50)	RT (Iso-750 °C)	0,0113	0,77	0,0263
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50)	RLR	10,0	0,71	21,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%MoO <sub>3</sub>	RT (Iso-750 °C)	0,0110	1,43	0,0471
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,5%MoO <sub>3</sub>	RLR	10,0	0,83	24,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO (50:50)	RT (Iso-750 °C)	0,0093	0,60	0,0167
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO (50:50)	RLR	10,0	0,74	22,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 7,5%MoO <sub>3</sub>	RT (Iso-750 °C)	0,0112	1,45	0,0488
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 7,5%MoO <sub>3</sub>	RLR	10,0	0,78	23,42

Atendiendo a los valores aportados de producción de CN por gramo de catalizador fresco (Tabla 5), se aprecian rendimientos a CN del mismo orden para los catalizadores empleados en RLR, comprendidos entre 0.71 y 0,83 g<sub>CN</sub>/g<sub>cat</sub>-h, donde como ya se comentó en el apartado anterior, no se observa una desactivación clara del catalizador a la WHSV de estudio. En RT, salvo para el catalizador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO, se obtienen mayores rendimientos a CN, entre 0,6 y 1,45 g<sub>CN</sub>/g<sub>cat</sub>-h, atribuibles a una mayor WHSV de ensayo. El efecto de la adición de Mo es palpable en las dos escalas de ensayo y para los dos promotores texturales, duplicando, en termobalanza, los valores de producción del catalizador sin dopar. Estos mismos resultados relacionados con la fase activa presente en el catalizador fresco (Fig 19), muestran una mayor diferencia de rendimiento siendo, en este caso, el comportamiento de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 7,5% MoO<sub>3</sub> muy superior a su equivalente con MgO como promotor textural.

#### 4.4. Caracterización de carbonos nanoestructurados

Además de la producción de CN, la calidad del mismo ha sido determinada mediante caracterización estructural (XRD), química (EDX), textural (adsorción de  $N_2$ ) y morfológica (SEM y TEM), con el objeto de realizar una diferenciación más exhaustiva del rendimiento de cada catalizador (producción y calidad del CN). En la Tabla 6 se resumen los análisis realizados. A modo de simplificación, los CNs se identifican en el presente apartado como CN-“Catalizador”; así, el CN identificado como CN- $Fe_2O_3/Al_2O_3$  corresponde al CN obtenido a partir del catalizador  $Fe_2O_3/Al_2O_3$ .

**Tabla 6.** Análisis realizados al CN producido a partir de diferentes catalizadores y reactores.

CN-“Catalizador”	Reactor (modo)	XRD	Ads. $N_2$	SEM	EDX	TEM
CN- $Fe_2O_3/Al_2O_3$	RT (Iso-750 °C)	X	X	X	X	-
	RT (Iso-800 °C)	X	X	-	-	-
	RLR	X	X	X	X	X
CN- $Fe_2O_3-MoO_3/Al_2O_3$	RT (Iso-750 °C)	X	X	X	X	-
	RT (Iso-800 °C)	X	X	-	-	-
	RLR	X	X	X	X	X
CN- $Fe_2O_3-Co_3O_4/Al_2O_3$	RT (Iso-750 °C)	X	X	X	X	-
	RT (Iso-800 °C)	X	X	-	-	-
CN- $Fe_2O_3/MgO$	RT (Iso-750 °C)	X	X	X	X	-
	RT (Iso-800 °C)	X	X	-	-	-
	RLR	X	X	X	X	X
CN- $Fe_2O_3-MoO_3/MgO$	RT (Iso-750 °C)	X	X	X	X	-
	RT (Iso-800 °C)	X	X	-	-	-
	RLR	X	X	X	X	X

##### 4.4.1. Caracterización estructural y análisis químico

En la Tabla 7 se recogen los parámetros estructurales de los CNs obtenidos por DCM a partir de los diferentes catalizadores basados en Fe tanto en RLR como en RT. En dicha tabla se recogen parámetros estructurales del carbono como el espaciado interplanar entre las capas de grafenos ( $d_{002}$ ), el tamaño del dominio cristalino ( $L_c$ ) o el grado de grafitización ( $g$ ). Éstos han sido calculados a partir de la posición y anchura del pico de carbono (0 0 2) aplicando la ley de Bragg y la fórmula de Debye-Sherrer para  $d_{002}$  y  $L_c$  [53] y la fórmula de Mering y Maire para el grado de grafitización [8, 54-55]. Éstas ecuaciones y las condiciones de medida del difractómetro se incluyen en el Apdo. 3.3.

Debido a su naturaleza intrínseca, las principales características de los difractogramas de los CNs son similares a las del grafito (véase Fig. 20): la presencia de un pico de grafito (0 0 2) cuyo espaciado interplanar puede obtenerse a partir de su posición (en torno a los  $2\theta = 26$ ) según la ley de Bragg, y una familia de picos (h k 0) debida al entramado de capas sueltas de grafito. Por consiguiente, el perfil de XRD no es útil para diferenciar detalles microestructurales entre los CNs y la estructura de

grafito [63], pero puede ayudar a determinar la pureza de la muestra, a partir de parámetros tales como el grado de grafitización.

**Tabla 7.** Parámetros estructurales obtenidos mediante XRD de los CNs obtenidos en termobalanza en modo isoterma a 750 y 800 °C y en RLR a 750 °C. Se aportan el espaciado interplanar ( $d_{002}$ ), el tamaño del dominio cristalino ( $L_c$ ) y el grado de grafitización ( $g$ ) calculados.

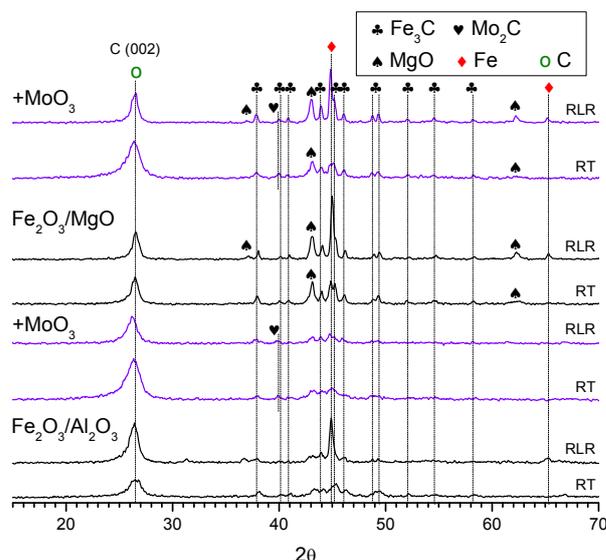
CN-Catalizador	Reactor (modo)	$d_{002}$ (nm)	$L_c$ (nm)	$g$ (%)
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RT (Iso-750 °C)	0,3385	7,2	64
	RT (Iso-800 °C)	0,3372	8,2	79
	RLR	0,3374	9,0	76
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RT (Iso-750 °C)	0,3373	5,3	78
	RT (Iso-800 °C)	0,3392	5,3	56
	RLR	0,3394	8,6	54
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RT (Iso-750 °C)	0,3371	7,5	80
	RT (Iso-800 °C)	0,3373	9,1	78
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO	RT (Iso-750 °C)	0,3362	11,3	91
	RT (Iso-800 °C)	0,3367	10,5	85
	RLR	0,3364	12,3	88
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> /MgO	RT (Iso-750 °C)	0,3372	6,0	79
	RT (Iso-800 °C)	0,3362	6,9	91
	RLR	0,3364	11,7	88

Como puede observarse en la Tabla anterior, los CNs obtenidos presentan un alto orden estructural debido a su naturaleza gráfica. El tipo de promotor estructural presente en el catalizador (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o MgO) es el parámetro de mayor influencia en el grado de grafitización del CN obtenido, de este modo los catalizadores con MgO presentan espaciados interplanares más cercanos a los del grafito (en torno a 0.3365 nm para los CNs obtenidos a partir de catalizadores con promotor de MgO frente a 0,3380 nm para los obtenidos con promotor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), por lo que su grado de grafitización es mayor (88% frente a 70%, respectivamente). Conforme disminuye  $d_{002}$  y  $L_c$  aumenta se tiene un mayor orden estructural. Respecto al efecto del dopado, no se observa un efecto claro sobre el ordenamiento del material, aunque de forma general da lugar a CNs débilmente menos gráficos, con valores de espaciado interplanar mayores.

Respecto al efecto de escala, se obtienen CNs con dominios cristalinos equiparables para las dos configuraciones de reacción (RT y RLR), no obstante se observa un dominio cristalino del carbono mayor en los CNs producidos en RLR respecto de los ensayos homólogos (mismo catalizador) producidos en RT.

Atendiendo a las fases cristalinas presentes en los CNs, además de la del carbono gráfico (0 0 2), el Fe y F<sub>3</sub>C están presentes en todas las muestras. También se pueden encontrar las fases de MgO, y Mo<sub>2</sub>C, dependiendo de la composición del catalizador de partida. En la Fig. 20 pueden verse los

difractogramas de los diferentes CNs producidos a 750 °C. Los picos asociados a la composición del catalizador están más presentes en los perfiles de los CNs producidos en RLR.



**Fig. 20.** Perfiles XRD de los CNs obtenidos en RT y RLR a 750 °C. Catalizadores: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50:50, mol), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 7,5% MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO (50:50, mol) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO (50:50, mol) + 7,5% MoO<sub>3</sub>. T<sup>a</sup>: 750 °C y WHSV: 1,5 l<sub>N</sub>/g<sub>Cat</sub>-h.

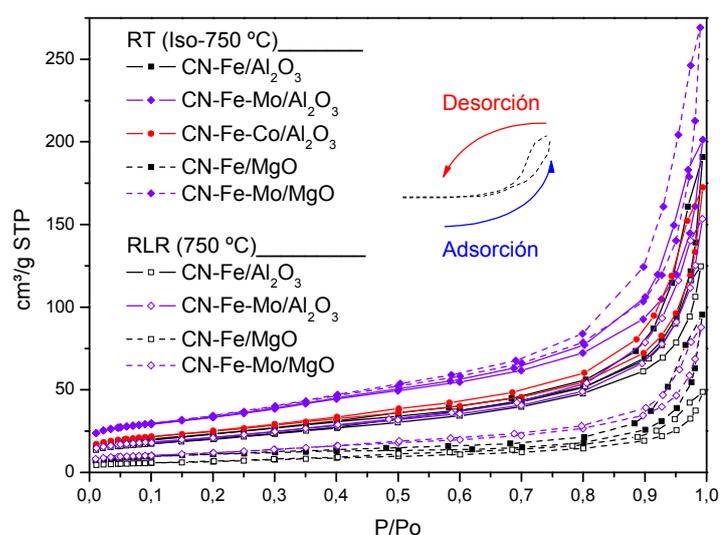
Mediante SEM-EDX se obtiene la composición química (C, O, Fe, Al, Mg, Co y Mo) de los diferentes CNs, que se resume en la Tabla 8. El Fe, el dopante (Co ó Mo) y en menor medida el C son catalíticamente activos en la reacción de DCM. Las relaciones atómica Fe/Al y Fe/Mg en los CNs se encuentran en una proporción cercana a la del catalizador fresco, en torno a 1 y 2, respectivamente. Respecto a la concentración de Mo, ésta se encuentra cercana a la del catalizador reducido (3,9 y 5,1 % para Fe-Mo/Al y Fe-Mo/Mg, respectivamente, aunque Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO no llegan a reducirse). De forma global, el CN (C + catalizador reducido) preparado en RLR presenta un mayor contenido en metales (debidos al catalizador) por una menor relación de carbono depositado.

**Tabla 8.** Composición química determinada mediante SEM-EDX de CNs producidos en RT y RLR a 750 °C. Valores correspondiente a composición atómica en porcentaje.

CN-Catalizador	Reactor	C	O	Fe	Prom.		Dop.		(Fe/Prom) <sub>at</sub>	(Dop./Cat) <sub>at</sub>
					Al	Mg	Co	Mo		
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RT	76,6	14,3	4,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,81	0,00
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RT	87,4	9,7	1,4	1,4	0,0	0,0	0,1	0,96	2,11
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RT	80,9	12,5	2,6	3,2	0,0	0,8	0,0	0,81	12,23
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO	RT	75,8	11,0	7,7	0,0	5,5	0,0	0,0	1,40	0,00
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> /MgO	RT	90,2	5,5	2,9	0,0	1,3	0,0	0,2	2,23	3,68
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RLR	70,9	18,4	6,2	4,5	0,0	0,0	0,0	1,37	0,00
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RLR	82,8	11,7	2,6	2,9	0,0	0,0	0,1	0,92	1,50
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO	RLR	78,7	10,2	6,9	0,0	4,3	0,0	0,0	1,62	0,00
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> /MgO	RLR	74,8	10,7	8,3	0,0	5,6	0,0	0,6	1,46	4,05

#### 4.4.2. Caracterización textural

Mediante la adsorción física de  $N_2$  a baja temperatura (77K) sobre la superficie del CN se evalúa la superficie total específica de la muestra y el volumen y tamaño de sus poros. Estos parámetros se determinan mediante la aplicación de la ecuación BET [56] a las isoterma de adsorción que, en todos los casos, se podrían ajustar a isoterma de tipo IV (véase Fig. 21) [64], característica de sólidos mesoporosos. En éstas se detecta un delgado ciclo de histéresis desde la zona de altas presiones relativas hasta aproximadamente  $p/p_0 = 0.4$ . Este ciclo de histéresis es de tipo H3, según la actual nomenclatura de la IUPAC, que se caracteriza por no presentar una adsorción límite a  $p/p_0$  alta y se encuentra en agregados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendija [64]. Por tanto, en el caso de NTCPMs y NFCs, la histéresis H3 debe ser asignada a los mesoporos creados en las superficies externas de los CNs entrecruzados. En la Tabla 9 se resumen los valores de superficie específica y volumen y tamaño de poros de los diferentes CNs estudiados donde, como se ha comentado, los valores de volumen y tamaño de poro se calculan para una geometría de poro de tipo rendija.



**Fig. 21.** Isotermas de adsorción/desorción de  $N_2$  a 77K de los CNs producidos en RT y RLR a 750 °C.

Observando las áreas superficiales obtenidas, los CNs generados a partir de catalizadores con  $Al_2O_3$  como promotor textural presentan mayores valores que los de  $MgO$ , esta diferencia se encuentra relacionada precisamente con el área superficial del promotor textural usado. La adición de Mo al catalizador incrementa la superficie específica del CN generado en comparación con los generados a partir del catalizador sin dopar. Por su parte, la adición de Co no da lugar a CN con características texturales diferentes a las del CN de  $Fe_2O_3/Al_2O_3$ . Respecto a los ensayos realizados en termobalanza, puede observarse que para la temperatura óptima de producción de CN (750 °C) se obtiene una

mayor área superficial que a una temperatura mayor, 800 °C en este caso, para los CNs obtenidos a partir de catalizadores con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como promotor. Con MgO como promotor, el área superficial no varía sustancialmente con la temperatura. Así mismo, los CNs producidos en RLR presentan una menor área superficial que los llevados a cabo en RT, en idénticas condiciones de temperatura (750 °C), siendo también menores para CNs producidos con catalizadores de MgO.

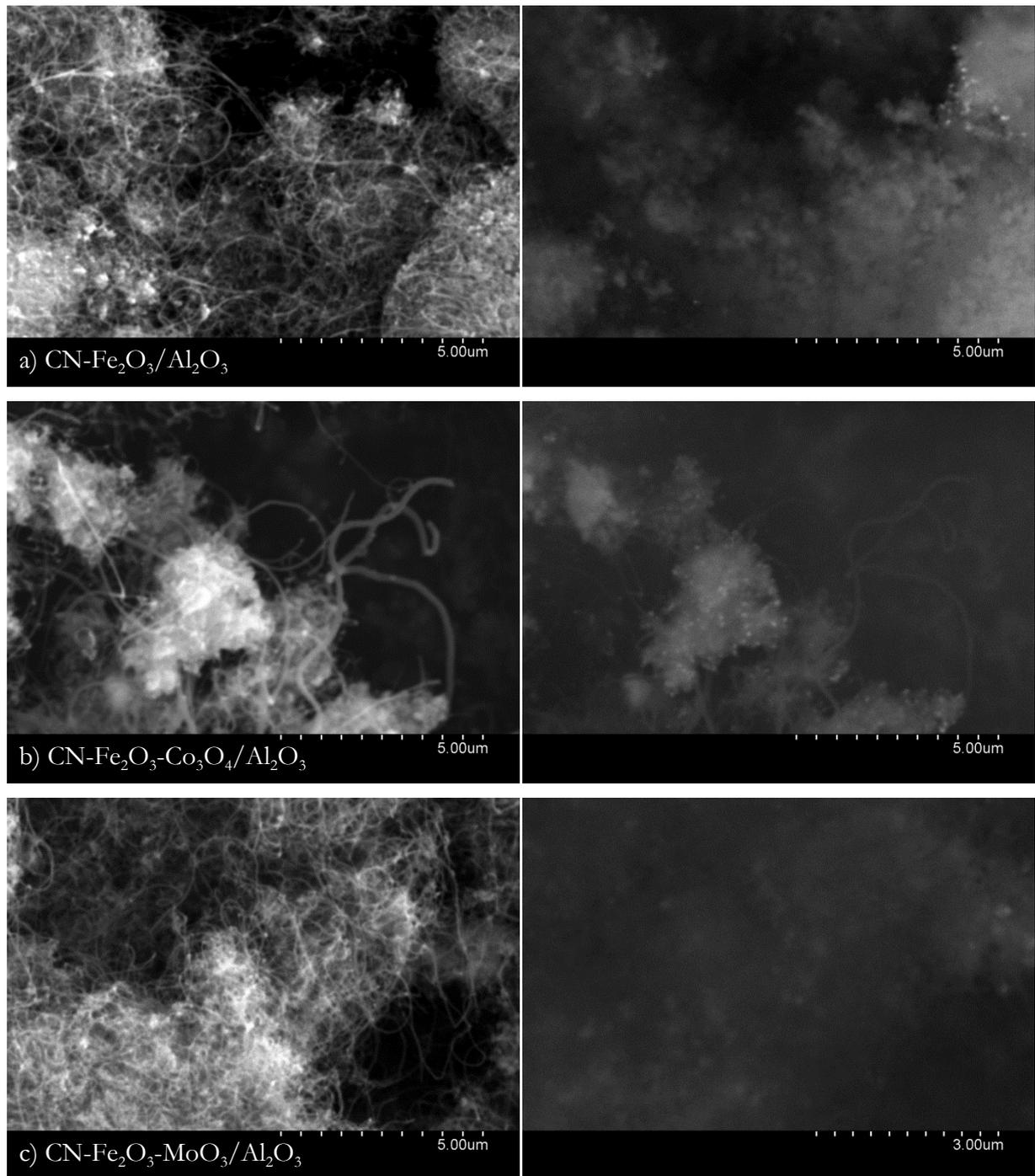
**Tabla 9.** Parámetros texturales de los CNs: superficie específica, volumen y tamaño de poro.

CN-Catalizador	Reactor (modo)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol. Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño poro (Å)
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RT (Iso-750 °C)	82	0,29	143,2
	RT (Iso-800 °C)	60	0,24	160,0
	RLR	72	0,19	107,1
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RT (Iso-750 °C)	118	0,31	105,4
	RT (Iso-800 °C)	97	0,27	112,7
	RLR	76	0,24	124,6
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RT (Iso-750 °C)	87	0,27	122,6
	RT (Iso-800 °C)	63	0,21	137,3
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO	RT (Iso-750 °C)	35	0,15	169,1
	RT (Iso-800 °C)	35	0,15	169,1
	RLR	24	0,08	126,9
CN-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> /MgO	RT (Iso-750 °C)	123	0,42	135,4
	RT (Iso-800 °C)	119	0,43	144,6
	RLR	43	0,14	126,2

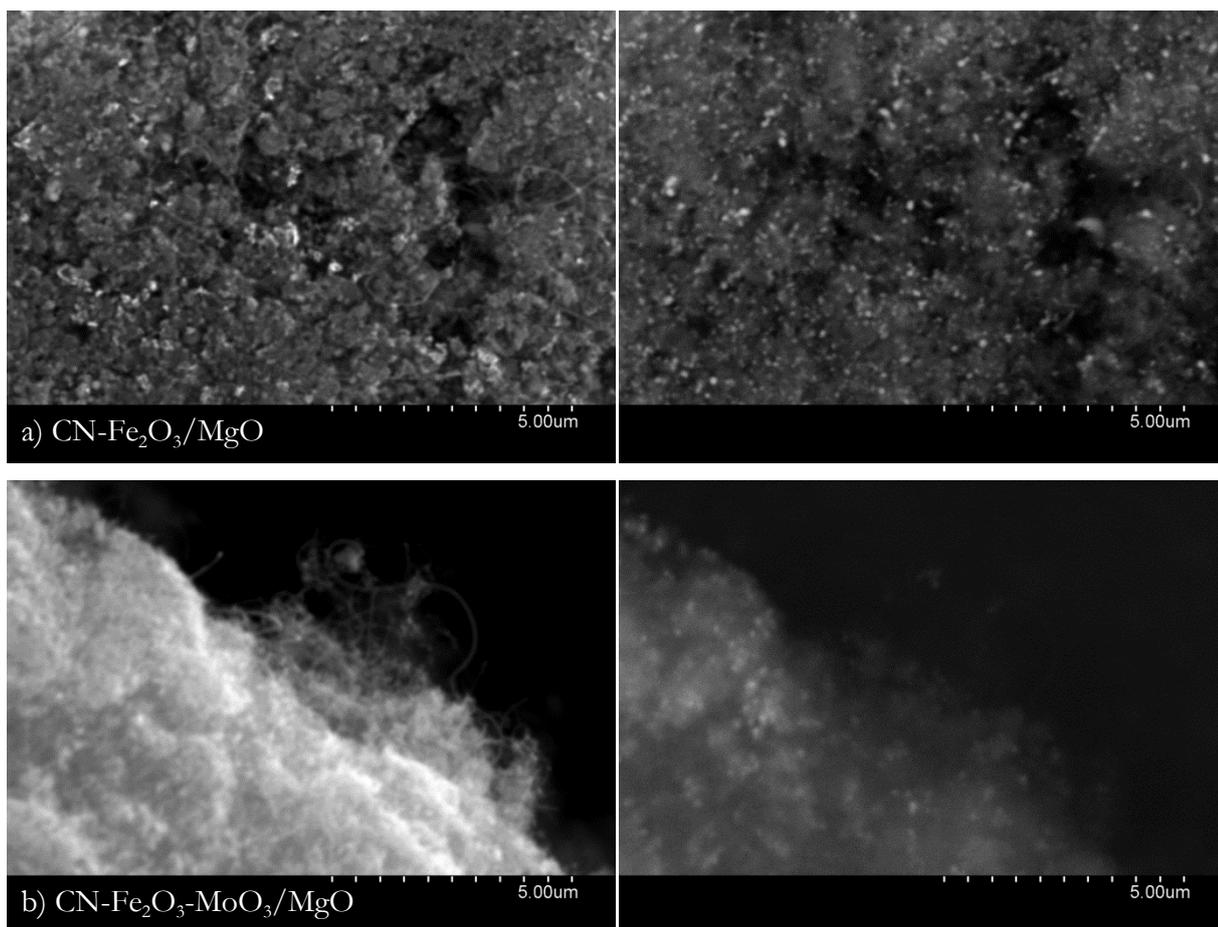
#### 4.4.3. Caracterización morfológica

La caracterización morfológica superficial de los CNs producidos a 750 °C en RT y RLR se ha elaborado a partir de la observación y toma de imágenes a través de las microscopías electrónicas de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

En las Fig. 22, Fig. 23 y Fig. 24 se muestran las imágenes SEM del CN producido durante la DCM en RT (Fig. 22 y Fig. 23) y RLR (Fig. 24). En una primera inspección, independientemente del catalizador utilizado, se observa la formación de nanofilamentos de carbono que emergen de las partículas de Fe, ya clasificados como NTCPM y NFC de tipo *bamboo* en estudios anteriores [9, 51]. No obstante, existen diferencias morfológicas significativas en función del catalizador utilizado, relacionadas concretamente con la naturaleza del promotor textural utilizado en la síntesis del mismo. Los catalizadores preparados con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como promotor textural (Fig. 22) dan lugar a filamentos más homogéneos y de mayor relación de aspecto que los producidos con catalizadores de MgO (Fig. 23), que a su vez, presentan aglomerados. Este hecho se mantiene a mayor escala, en RLR se aprecia una mayor cantidad de aglomerados y de estructuras filamentosas menos definidas, en los diferentes CNs generados independientemente del tipo de catalizador de origen (Fig. 24).



**Fig. 22.** Izda.: Imágenes SEM de los CNs obtenidos en RT en ensayos de DCM en modo isoterma (750 °C): a) CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y c) CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dcha.: Imágenes SEM correspondientes a electrones retrodispersados.

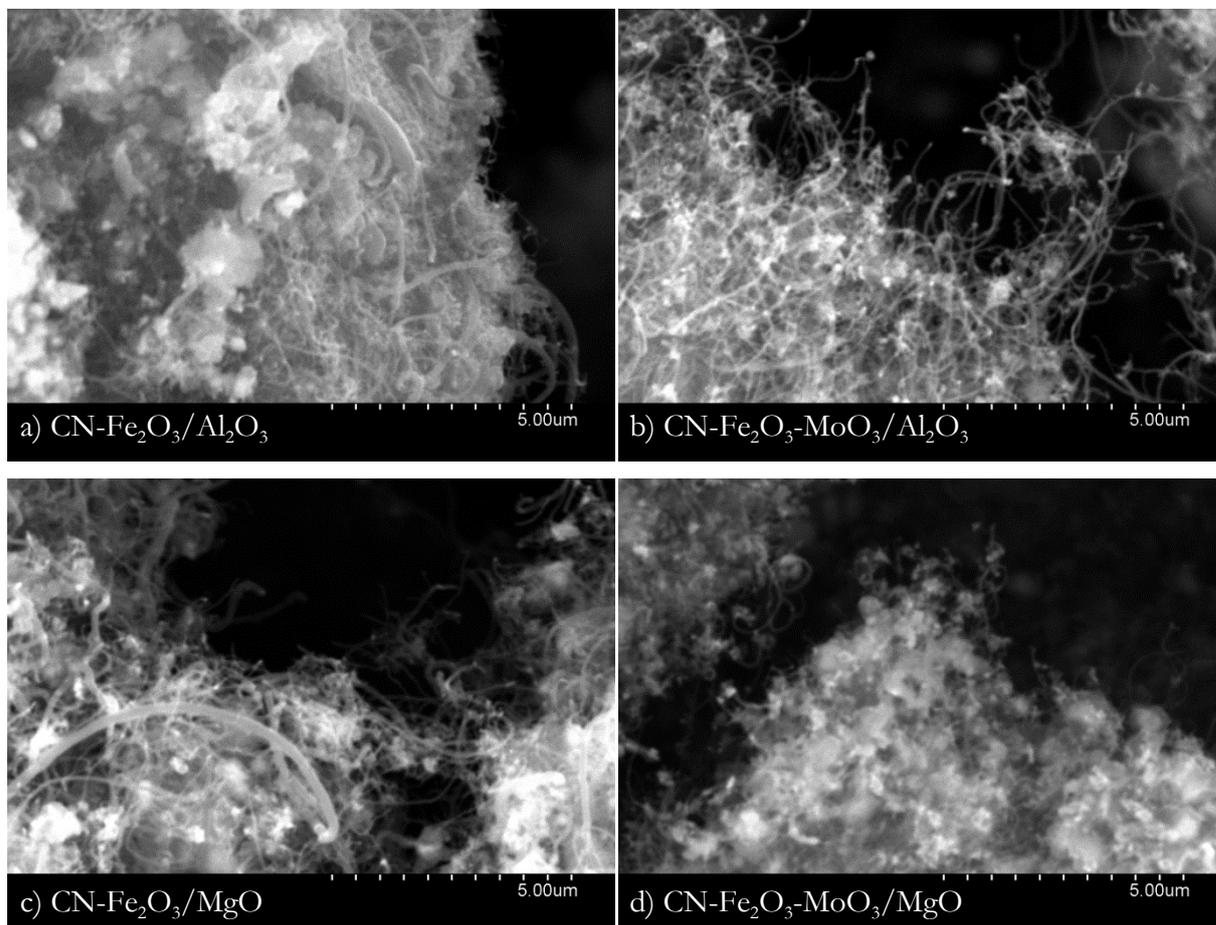


**Fig. 23.** Izda.: Imágenes SEM de los CNs obtenidos en RT en ensayos de DCM en modo isoterma (750 °C): a) CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO y b) CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/MgO. Dcha.: Imágenes SEM correspondientes a electrones retrodispersados.

El dopaje con Mo o Co de los catalizadores precursores de CN repercute en su aspecto final en mayor o menor medida dependiendo del promotor textural empleado en la elaboración del catalizador. En el caso de catalizadores basados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se observan diferencias topográficas significativas influenciadas por el dopado con Mo (Fig. 22. a) y c)), mientras que el dopado con Co da lugar a CN con mayor heterogeneidad de diámetros, incluyendo estructuras de mayor envergadura (Fig. 22. a) y b)). A diferencia de éstos, el efecto de la adición de Mo en la mejora del rendimiento a CN de catalizadores de MgO se aprecia claramente a partir de las imágenes de SEM (Fig. 23. a) y b)), donde la cantidad de CN aumenta en gran medida respecto del catalizador sin dopar. El efecto del dopado con Mo es más evidente en RLR, donde se observa la formación de CN con mayor homogeneidad de diámetros, también menores en su conjunto, y menor presencia de aglomerados (Fig. 24).

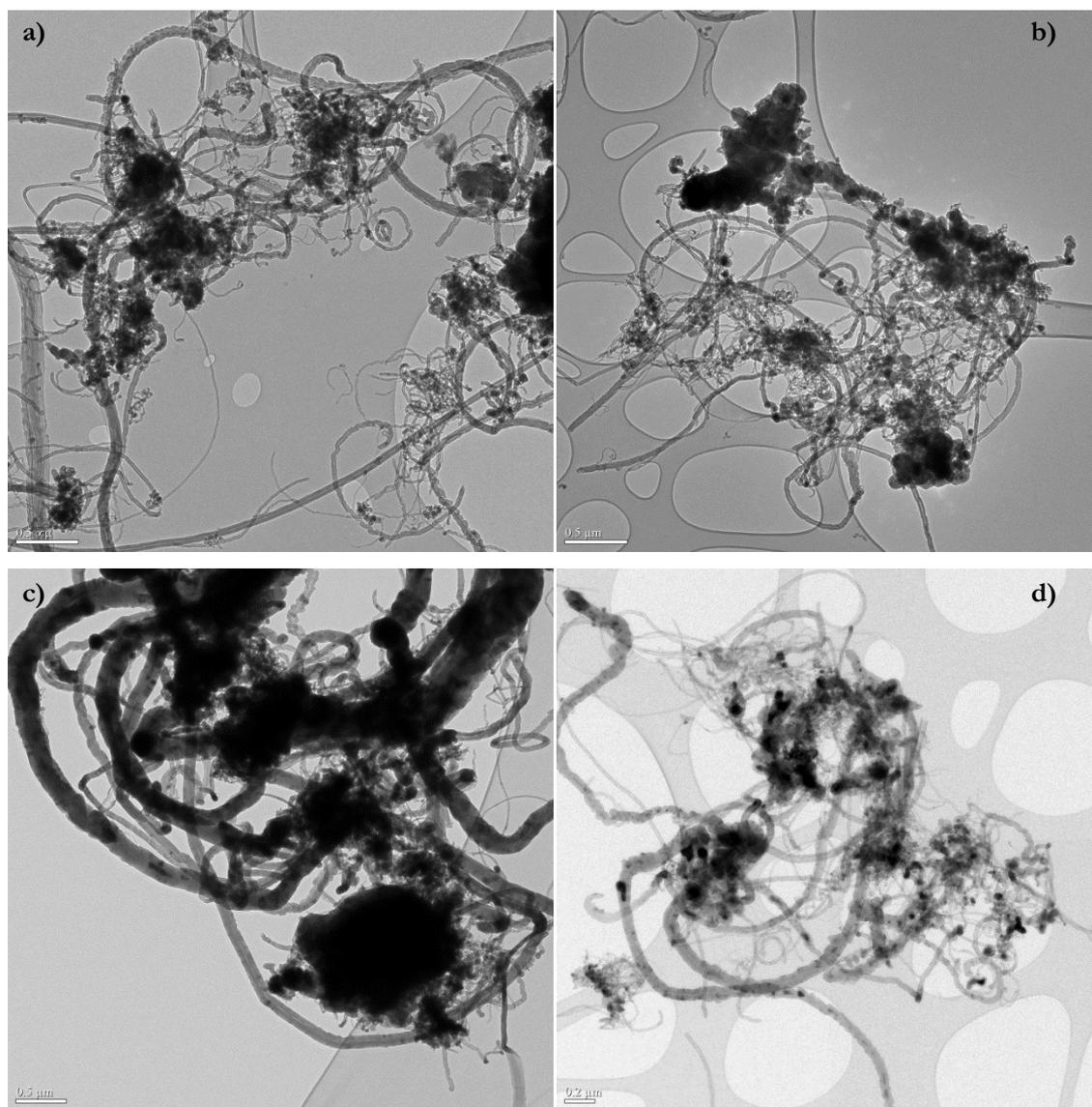
El mejor comportamiento de los catalizadores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO en términos de producción de hidrógeno y de calidad del CN (mayor área superficial, menor contenido metálico...) podría deberse a la interacción de las partículas de Fe con el Mo, que evita que las partículas de Fe se aglomeren durante la reducción del catalizador o durante la reacción de DCM [51].

La dispersión y tamaño del Fe puede verse mediante SEM de electrones retrodispersados (puntos brillantes), electrones del haz incidente que han sido reflejados en la superficie de la muestra (Fig. 22. Dcha. y Fig. 23. Dcha.). Los CNs caracterizados presentan una buena dispersión de Fe, presentando partículas de mayor tamaño (visto por XRD y TEM) las muestras con MgO en la composición del catalizador utilizado.



**Fig. 24.** Imágenes SEM de los CNs obtenidos en RLR en ensayos de DCM a 750 °C: a) CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO y d) CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/MgO.

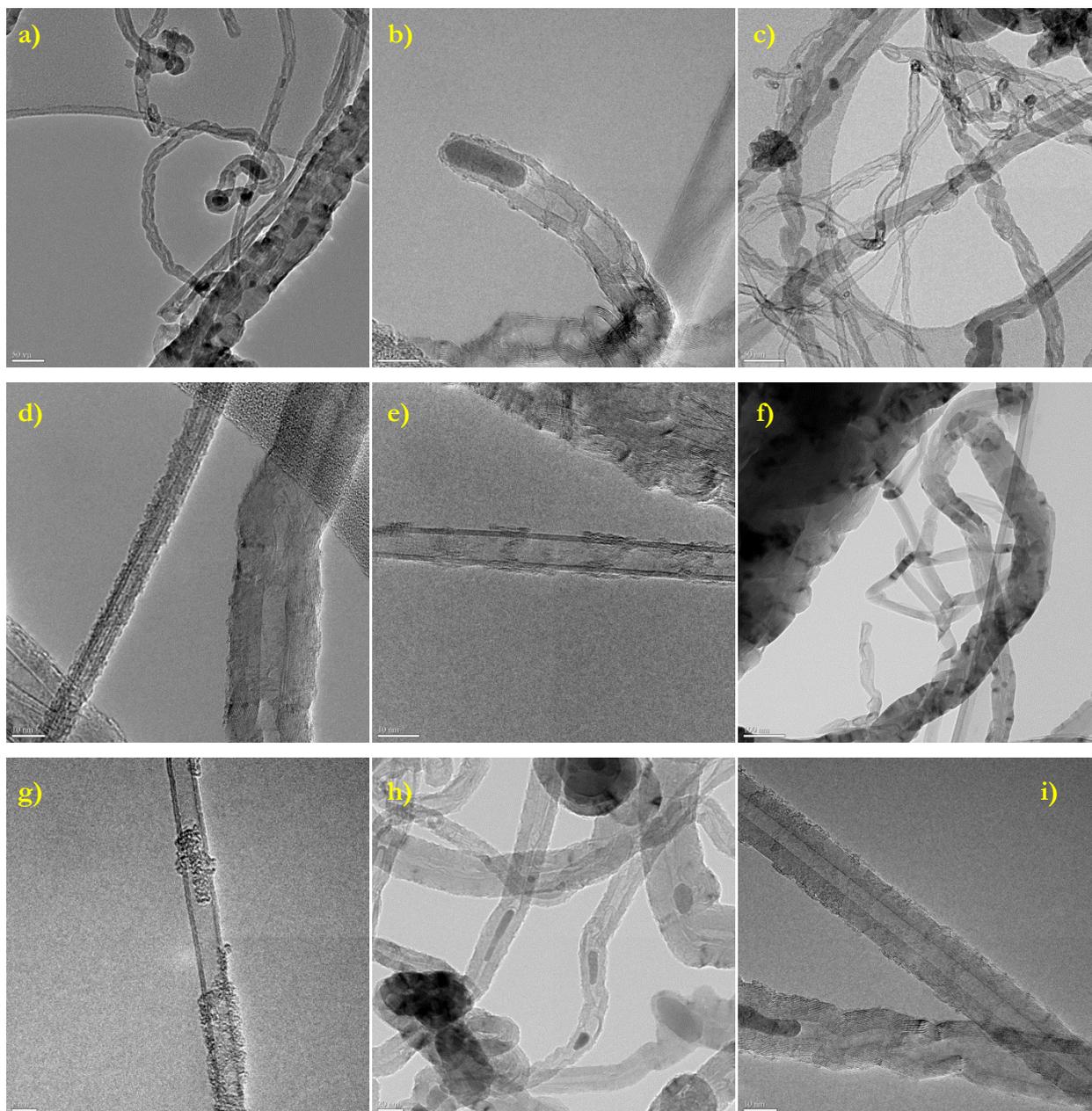
Mediante TEM se pueden observar los diferentes carbonos depositados sobre catalizadores de Fe obtenidos en RLR bajo determinadas condiciones experimentales ( $T^a$ : 750 °C y WHSV: 1.5 l/g<sub>Cat</sub>-h). En la Fig. 25, se muestra una vista general representativa de los materiales obtenidos en la que puede observarse un alto grado de heterogeneidad de diámetros junto con la presencia de CNs de diferentes tamaños y estructuras. Los CN-\_/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestran una mayor homogeneidad y en general, una distribución de diámetros más estrecha que los CN-\_/MgO, que en el caso de CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO presenta NFCs de hasta 400 nm de diámetro (Fig. 25.c). La adición de Mo al catalizador produce CN de diámetros menores (menores a 100 nm) y mayor homogeneidad, con independencia del promotor textural utilizado en la elaboración del catalizador (Fig 25.b y Fig 25.d).



**Fig. 25.** Imágenes TEM de los CNs obtenidos en RLR a 750 °C, y 1,5 l/g<sub>cat</sub>-h (WHSV): a) CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO y d) CN-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/MgO.

Los CNs se forman a partir de cristales de Fe de diferentes tamaños, que dan lugar a diferentes estructuras de carbono. En la Fig. 26. a), b), c), h) e i) puede observarse la variabilidad de tamaños (entre 10 y 60 nm de longitud) y morfologías de las partículas de Fe, con características comunes como su apariencia alargada y redondeada. Los planos paralelos de carbono grafitico son generados desde las caras longitudinales de la partícula, a partir de la cual van emergiendo los diferentes nanofilamentos de carbono hasta la desactivación eventual de la misma una vez se haya recubierto totalmente (Fig. 26. b)) [51]. En los ensayos de DCM realizados en RLR a partir de catalizadores basados en Fe se ha observado la formación mayoritaria de nanofibras de tipo cadena o *bamboo* (p.ej.: Fig. 26. a), b) y h) y, en menor frecuencia, nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) de unas pocas capas (p.ej.: Fig. 26. d), e) y g)), y de decenas de ellas (p.ej.: Fig. 26. i)), caracterizados por el apilamiento paralelo de las capas grafiticas al eje del nanotubo. Los nanotubos observados presentan

un núcleo hueco de uno 5-10 nm y unos diámetros de 10-20 nm. Además, a partir del catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  (50:50) se ha observado la formación de nanocintas de grafeno o *nanoribbons*.



**Fig. 26.** Imágenes TEM de los CNs obtenidos en RLR a 750 °C, y 1,5 l/g<sub>cat</sub>-h (WHSV) a partir de los catalizadores a y b)  $\text{CN-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , c), d) y e)  $\text{CN-Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , f) y g)  $\text{CN-Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  y h) e i)  $\text{CN-Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{MgO}$ .

El mecanismo de formación de nanofilamentos de carbono se compone de los siguientes pasos elementales [65]: (i) descomposición de  $\text{CH}_4$  en la superficie del catalizador metálico que conduce a la formación de carbono e hidrógeno atómico, que posteriormente se desorbe como  $\text{H}_2$ , (ii) la difusión de carbono hacia el interior de la partícula de catalizador, lo que lleva de forma local a la formación transitoria de carburo, (iii) la segregación de carbono desde la mayor parte de la superficie de las partículas de catalizador, y (iv) la formación de nanofilamentos de carbono desde la superficie de

carbono que tiene lugar en la superficie del catalizador. La descomposición de carburos metálicos en el caso de catalizadores de Fe deben ser tenidos en cuenta y se considera como los pasos cruciales en el mecanismo de la síntesis de CNT. Este hecho se apoya en la presencia de  $Fe_3C$ ,  $Mo_2C$  y partículas activas de Fe en el estudio de XRD, como se muestra en la Fig. 20. Este mecanismo se conoce como el ciclo del carburo [8].  $Fe_3C$  se forma por la descomposición de hidrocarburos en un fragmento libre de la superficie de la partícula catalítica. Ya que  $Fe_3C$  es metaestable bajo ciertas condiciones, se descompone formando carbono grafitico en forma de CN y Fe, siendo éste último la fase activa a la DCM [8].

## 5. Conclusiones

Este Trabajo incluye resultados sobre la producción de CN a partir de DCM utilizando catalizadores basados en Fe. Éstos han sido probados tanto en análisis termogravimétrico (TGA) a diferentes temperaturas y modos de operación, como en escala piloto, en instalación con reactor de lecho rotatorio (RLR). A su vez, se ha determinado la calidad del CN generado mediante caracterización estructural, química, textural y morfológica.

Inicialmente se sintetizaron y caracterizaron 18 **catalizadores basados en Fe**: 2 sin dopar  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (50:50, mol),  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  (50:50) y 16 dopados con Co, Cu y Mo:  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{MgO}$ . Éstos presentaron  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en su composición cristalina con un tamaño de cristal en el rango de 10-25 nm, salvo para  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  que presentó una estructura amorfa. La adición de Co o Mo al catalizador trajo consigo una reducción en el tamaño de dominio cristalino del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , el cual alcanzó valores mínimos para la adición del 7,5% (mol) de dopante (expresado cómo  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{MoO}_3$ ) a la que se obtuvo una mayor deposición de carbono en la DCM, 10,3 y 18,4 nm para  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{MgO}$  respectivamente. A partir de los ensayos de reducibilidad realizados a los catalizadores se estableció una temperatura de reducción para los mismos de 750 °C.

A escala termogravimétrica se estudió el rendimiento (producción de CN y calidad del mismo) de los catalizadores sintetizados en la reacción de DCM. En ensayos con **rampa de temperatura** se determinó el efecto y el contenido óptimo de dopante en el catalizador. La adición de dopantes aumentó la cantidad de carbono depositado y la velocidad de deposición de carbono, excepto para el uso de Cu como dopante, obteniéndose valores máximos a un cierto contenido en dopante que, dependiendo del tipo de dopante, el promotor textural y del parámetro evaluado (cantidad o velocidad de deposición de carbono) se encuentra en torno al 5-7,5% mol.

A partir de estos mismos ensayos se determinó además la temperatura óptima de reacción para la obtención de la máxima cantidad de carbono depositado y la máxima tasa de deposición. Los catalizadores estudiados mostraron un mejor rendimiento en el rango de temperatura de operación comprendido entre 700-900 °C. En este sentido las velocidades máximas se encontraron en todos los casos entre 750 y 850 °C. El dopaje con Mo ofreció los mejores resultados para los dos promotores texturales estudiados ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$ ) en ensayos de DCM con rampa de temperatura, alcanzado por ejemplo valores de 2,1 y 3,2 g de carbono por gramo de fase activa (Fe + dopante, ambos en forma metálica) para  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{MgO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  a 800 °C, respectivamente, donde el Co también ofreció buenos valores de cantidad de carbono depositado (3.3 g) aunque no acompañados

de una velocidad de deposición comparable a la del dopado con Mo: 0,0026 g<sub>C</sub>/g<sub>FA</sub>-s, respecto de 0,0043 y 0,0057 para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/MgO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 800 °C, respectivamente.

En **modo isoterma** se llevó a cabo la reacción de DCM dentro del rango de temperaturas de mayor producción de CN para un 7,5% de dopante en el catalizador: 700, 750, 800 y 850 °C. A la temperatura de 750 °C se obtuvieron los mayores valores de deposición de carbono. Los catalizadores sin dopar, que mantienen altas velocidades de deposición a temperaturas mayores, obtuvieron valores similares de deposición a 800 °C. A esta temperatura el dopaje con Mo mejoró el rendimiento del catalizador, con independencia del tipo de promotor textural presente en el mismo, con cantidades de carbono depositado mayores por gramo de fase activa: 3,3 y 2,7 g<sub>C</sub>/g<sub>FA</sub>-h para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/MgO, respecto de sus respectivas bases: 1,7 y 0,9 g<sub>C</sub>/g<sub>FA</sub>-h.

El escalado del proceso a **escala piloto**, en instalación de RLR, permitió el seguimiento de la producción de H<sub>2</sub>, que alcanzó valores próximos a los termodinámicamente posibles en los instantes iniciales de la reacción. En los ensayos de 3 horas realizados se obtuvieron producciones globales del 70 al 90% de H<sub>2</sub> en el gas de salida. Respecto a los resultados obtenidos en RT, en RLR se reprodujo el comportamiento de los catalizadores aunque fueron menos evidentes los efectos de la desactivación del catalizador debido a la diferencia de velocidad espacial. Para la WHSV estudiada (1,5 l/g<sub>Cat</sub>-h) no se observó una desactivación tan brusca del catalizador, iniciada en la primera hora de reacción en RT, ni taponamiento del reactor por carbono.

Atendiendo a los valores aportados de producción de CN por gramo de catalizador fresco, se apreciaron rendimientos a CN del mismo orden para los catalizadores empleados en RLR, comprendidos entre 0,71 y 0,83 g<sub>CN</sub>/g<sub>Cat</sub>-h. En RT, salvo para el catalizador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO, se obtuvieron mayores rendimientos a CN, entre 0,6 y 1,45 g<sub>CN</sub>/g<sub>Cat</sub>-h, atribuibles a una mayor WHSV de ensayo. El efecto de la adición de Mo fue palpable en las dos escalas de ensayo y para los dos promotores texturales, duplicando, en RT, los valores de producción del catalizador sin dopar.

A partir de la **caracterización de los CNs** producidos a 750 °C se observó la formación de nanoestructuras de tipo grafitico como NTCPMs y NFCs de tipo *bamboo*. Éstos presentaron un alto orden estructural o grado de grafitización con espaciados interplanares próximos a los del grafito, y áreas superficiales en torno a 70 y 120 m<sup>2</sup>/g, las cuales se ven influenciadas principalmente por el tipo de promotor textural utilizado en la preparación del catalizador.

La medición de la textura y las propiedades estructurales de los CNs indica la alta calidad del carbono depositado, que es un **factor clave** en la economía del proceso de DCM. Por consiguiente, el RLR parece ser una configuración prometedora que permite obtener simultáneamente una alta conversión de metano junto con una elevada calidad del CN.

## Referencias

- [1] N.Z. Muradov, T.N. Veziroğlu, *From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy*, International Journal of Hydrogen Energy, 30, 2005, 225-237.
- [2] N.Z. Muradov, *Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels*, International Journal of Hydrogen Energy, 26, 2001, 1165-1175.
- [3] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, *Hydrogen production by methane decomposition: A review*, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 2010, 1160-1190.
- [4] J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios, *Influence of nickel crystal domain size on the behaviour of Ni and NiCu catalysts for the methane decomposition reaction*, Applied Catalysis A: General, 363, 2009, 199-207.
- [5] I. Martin-Gullon, J. Vera, J.A. Conesa, J.L. González, C. Merino, *Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor*, Carbon, 44, 2006, 1572-1580.
- [6] S. Ahmed, A. Aitani, F. Rahman, A. Al-Dawood, F. Al-Muhaish, *Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon*, Applied Catalysis A: General, 359, 2009, 1-24.
- [7] A. Konieczny, K. Mondal, T. Wiltowski, P. Dydo, *Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 2008, 264-272.
- [8] M.A. Ermakova, D.Y. Ermakov, A.L. Chuvilin, G.G. Kuvshinov, *Decomposition of Methane over Iron Catalysts at the Range of Moderate Temperatures: The Influence of Structure of the Catalytic Systems and the Reaction Conditions on the Yield of Carbon and Morphology of Carbon Filaments*, Journal of Catalysis, 201, 2001, 183-197.
- [9] J.L. Pinilla, R. Utrilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, I. Suelves, A.B. García, *Ni- and Fe-based catalysts for hydrogen and carbon nanofilament production by catalytic decomposition of methane in a rotary bed reactor*, Fuel Processing Technology, 92, 2011, 1480-1488.
- [10] J.P. O'Byrne, Z.I. Li, J.M. Tobin, J.A. Larsson, P. Larsson, R. Ahuja, J.D. Holmes, *Growth of Carbon Nanotubes from Heterometallic Palladium and Copper Catalysts*, The Journal of Physical Chemistry C, 114, 2010, 8115-8119.
- [11] A.F. Cunha, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Methane decomposition on Fe-Cu Raney-type catalysts*, Fuel Processing Technology, 90, 2009, 1234-1240.

- [12] L. Ni, K. Kuroda, L-P Zhou, T. Kizuka, K. Ohta, K. Matsuishi, J. Nakamura, *Kinetic study of carbon nanotube synthesis over Mo/Co/MgO catalysts*, Carbon, 44, 2006, 2265-2272.
- [13] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2001.
- [14] N. Latorre, T. Ubieto, C. Royo, E. Romeo, J.I. Villacampa, E. Sánchez Blas, A. Monzón, *Materiales nanocarbonosos: nanotubos y nanofibras de carbono: Aspectos básicos y métodos de producción*, Ingeniería Química, 417, 2004, 200-208.
- [15] M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth, *Faserverbundbauteile, Fasern und Matrices*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Deutschland, 1995.
- [16] W. Merchan-Merchan, A.V. Saveliev, L. Kennedy, W. Cuello Jimenez, *Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures*, Progress in Energy and Combustion Science, 36, 2010, 696-727.
- [17] C. Park, M.A. Keane, *Catalyst support effects in the growth of structured carbon from the decomposition of ethylene over nickel*, Journal of Catalysis, 221, 2004, 386-399.
- [18] T. Masuda, S.R. Mukai, K. Hashimoto, *The liquid pulse injection technique: A new method to obtain long vapor grown carbon fibers at high growth rates*, Carbon, 31, 1993, 783-787.
- [19] J.L. Pinilla, R. Utrilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, J.M. Palacios, *A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers*, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 2009, 8016-8022.
- [20] J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios, *Parametric study of the decomposition of methane using a NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a fluidized bed reactor*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 35, 2010, 9801-9809.
- [21] D. Torres, S. de Llobet, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, *Hydrogen production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor*, Journal of Natural Gas Chemistry, 21, 2012, 367-373.
- [22] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*, Journal of Crystal Growth, 32, 1976, 335-349.
- [23] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite, *Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene*, Journal of Catalysis, 26, 1972, 51-62.
- [24] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 354, 1991, 56-58.

- [25] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*, *Nature*, 363, 1993, 605-607.
- [26] S. Iijima, T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, *Nature*, 363, 1993, 603-605.
- [27] K.B.K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla, W.I. Milne, *Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers*, California: American Scientific Publishers, 2003, 1-22.
- [28] A. Allaoui, S.V. Hoa, M.D. Pugh, *The electronic transport properties and microstructure of carbon nanofiber/epoxy composites*, *Composites Science and Technology*, 68, 2008, 410-416.
- [29] R. Utrilla, J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, *Catalytic decomposition of methane for the simultaneous co-production of CO<sub>2</sub>-free hydrogen and carbon nanofibre based polymers*, *Fuel*, 90, 2011, 430-432.
- [30] E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, F. Béguin, *Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites*, *Journal of Power Sources*, 153, 2006, 413-418
- [31] M. Hughes, G.Z. Chen, M.S.P. Shaffer, D.J. Fray, A.H. Windle, *Electrochemical capacitance of a nanoporous composite of carbon nanotubes and polypyrrole*, *Chem Mater*, 14, 2002, 1610-1613.
- [32] E. Frackowiak, F. Béguin, *Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons*, *Carbon*, 40, 2002, 1775-1787.
- [33] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, *Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes*, *Nature*, 386, 1997, 377-379.
- [34] T.W. Tombler, C.W. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H.J. Dai, L. Lei, et al, *Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation*, *Nature*, 405, 2000, 769-772.
- [35] C. Li, E.T. Thostenson, T-W. Chou, *Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review*, *Composites Science and Technology*, 68, 2008, 1227-1249.
- [36] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, San Diego: Academic Press, 1996.
- [37] T.W. Ebbesen, *Carbon nanotubes: preparation and properties*, 1st ed., Boca Raton: CRC-Press, 1997.
- [38] M.O. Danilov, A.V. Melezhyk, G.Ya. Kolbasov, *Carbon nanofibers as hydrogen adsorbing materials for power sources*, *Journal of Power Sources*, 176, 2008, 320-324.

- [39] D.D.L. Chung, *Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Different Applications?*, NATO Science Series. Series E: Applied Science, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 372, 2001, 275.
- [40] A.F. Cunha, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Catalytic decomposition of methane on Raney-type catalysts*, Applied Catalysis A: General, 348, 2008, 103-112.
- [41] J.B. Howard, K.D. Chowdhury, J.B. VanderSande, *Carbon shells in flames*, Nature 370, 1994, 603.
- [42] N.Z. Muradov, *How to produce hydrogen from fossil fuels without CO<sub>2</sub> emission*, International Journal of Hydrogen Energy, 18, 1993, 211-215.
- [43] S. Wang, G.Q. Lu, H.S. Tang, *Energy & Fuels*, 10, 1996, 896-904.
- [44] A.W. Weimer, J. Dahl, J. Tamburini, A. Lewandowski, R. Pitts, C. Bingham, G.C. Glatzmaier, *Thermal dissociation of methane using a solar coupled aerosol flow reactor*, Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Annual Review, 2000.
- [45] N. Muradov, *Catalysis of methane decomposition over elemental carbon*, Catalysis Communications, 2, 2001, 89-94.
- [46] N.Z. Muradov, *CO<sub>2</sub>-Free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel*, Energy & Fuels, 12, 1998, 41-48.
- [47] R. Aiello, J. Fiscus, H. Loye, M. Amiridis, *Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>: catalyst deactivation and regeneration*, Applied Catalysis A: General, 192, 2000, 227-234.
- [48] N. Shah, D. Panjala, G. Huffman, *Hydrogen production by catalytic decomposition of methane*, Energy & Fuels, 15, 2001, 1528-1534.
- [49] N. Shah, D. Panjala, G. Huffman, *Hydrogen production by catalytic decomposition of fossil fuels*, International Journal of Hydrogen Energy 26, 2001, 1165-1175.
- [50] J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lázaro, Y. Echevoyen, J.M. Palacios, *Production of hydrogen and carbon nanofibers by thermal decomposition of methane using metal catalysts in a fluidized bed reactor*, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 2007, 4821-4829.
- [51] J.L. Pinilla, R. Utrilla, R.K. Karn, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, A.B. García, J.N. Rouzaud, *High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition*, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 2011, 7832-7843.

- [52] I. Suelves, J.L. Pinilla, R. Utrilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios, *Catalizadores de hierro para la producción simultánea de hidrógeno y nanofilamentos de carbono mediante descomposición catalítica de metano*, Spanish Patent No. P200900879.
- [53] J. Biscoe, B. Warren, *An x-ray study of carbon black*, Journal of Applied Physics 13, 1942, 364-371.
- [54] W. Vogel, R. Hosemann, *The paracrystalline nature of pyrolytic carbons*, Carbon, 17, 1979, 41-48.
- [55] J. Maire, J. Mering, Proc. 4th Biennial American Carbon Conference, Pergamon Press, New York, 1960, 345.
- [56] L. Zhang, D.E. Resasco, *Single-walled carbon nanotube pillars: a superhydrophobic surface*, Langmuir, 25, 2009, 4792-4798.
- [57] J. Chen, Y. Qiao, Y. Li, *Modification of Ni state to promote the stability of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in methane decomposition to produce hydrogen and carbon nanofibers*, Journal of Solid State Chemistry, 191, 2012, 107-113.
- [58] Y. Li, J. Chen, L. Chang, Y. Qin, *The Doping Effect of Copper on the Catalytic Growth of Carbon Fibers from Methane over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Prepared from Feitknecht Compound Precursor*, Journal of Catalysis, 178, 1998, 76-83.
- [59] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, *Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres*, Applied Catalysis A: General, 326, 2007, 17-27.
- [60] D.E. Stobbe, F.R. van Buren, A.W. Stobbe-Kreemers, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *Iron oxide dehydrogenation catalysts supported on magnesium oxide. Part 2. Reduction behaviour*, Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 87, 1991, 1631-1637.
- [61] L. Feng, X. Li, D.B. Dadyburjor, E.L. Kugler, *A Temperature-Programmed-Reduction Study on Alkali-Promoted, Carbon-Supported Molybdenum Catalysts*, Journal of Catalysis, 190, 2000, 1-13
- [62] Y. Li, J. Chen, L. Chang, *Catalytic growth of carbon fibers from methane on a nickel-alumina composite catalyst prepared from Feitknecht compound precursor*, Applied Catalysis A: General, 163, 1997, 45-57.
- [63] W.Z. Zhu, D.E. Miser, W.G. Chan, M.R. Hajaligol, *Characterization of multiwalled carbon nanotubes prepared by carbon arc cathode deposit*, Materials Chemistry and Physics, 82, 2003, 638-647.

- [64] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Interface with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Applied Chem*, 57, 1985, 603-619.
- [65] L. Ni, K. Kuroda, L-P. Zhou, K. Ohta, K. Matsuishi, J. Nakamura, *Decomposition of metal carbides as an elementary step of carbon nanotube synthesis*, *Carbon*, 47, 2009, 3054-3062.