



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Cinética y modelado de la reacción de craqueo
de metano con catalizadores altamente
productivos de Fe-Mg-Al modificados con Mo.

Autora

Guadalupe Rocío Zas Terciana

Directores

Antonio Monzón Bescós

Pilar Tarifa Sánchez

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

2025

Contenido

Resumen y Objetivos.....	4
Marco del Trabajo	5
1-Introducción	6
2- Desarrollo experimental	8
2.1- Síntesis de catalizadores.....	8
2.2- Sistema termogravimétrico	11
2.3- Procedimiento experimental calibrado de la termobalanza.....	12
3- Caracterización de materiales.....	14
4- Resultados	16
4.1- Estudio de la concentración de reactivos en la síntesis.....	16
4.2- Estudio de la cantidad de Mg en el catalizador.....	23
4.3- Estudio de la adición de Al	27
4.4- Estudio de la cantidad de Mo añadido	31
5- Modelo cinético.....	35
5.1- Modelo cinético de crecimiento de Nanotubos de Carbono.	37
6- Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales.....	40
7- Análisis de los datos experimentales mediante el modelo cinético.	42
7.1- Estudio del efecto de la concentración de reactivos.....	42
7.2- Estudio del efecto de la carga de Mg	43
7.3- A Estudio del efecto de la carga Al.....	44
7.4- Estudio del efecto de la carga de Mo	46
8- Conclusiones	47
Bibliografía.....	48
Anexo A- Cálculos para síntesis de catalizadores	51
Anexo B- Visualización gráfica del ajuste del modelo estudiado a los datos experimentales obtenidos.	54

Figuras

Figura 1- Estructura química de nanotubos de carbono single-walled (a, izquierda) y multi-walled (b, derecha). (Laoutid et al., 2009).....	6
Figura 2- Esquema representativo: tip growth y base growth. (Chen et al., 2023b)	8
Figura 3- Esquema de síntesis de catalizadores por el método de los citratos. Instrumentos del edificio I+D de la Universidad de Zaragoza. Campus Río Ebro.	10
Figura 4- Esquema de la planta experimental empleada	12
Figura 5- Observación post reacción de la cestilla dentro de los tubos concéntricos de la termobalanza.....	13
Figura 6- Difractogramas de catalizadores de composición $\text{Mo}_{0.04}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{1.5}$ a diferentes concentraciones.	17
Figura 7- Isoterma de adsorción y desorción de N_2 para catalizador formulación $\text{Mo}_{0.04}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{1.5}$ a concentración 2M.	18
Figura 8- Actividad catalítica para diferentes concentraciones de reactivo.	20
Figura 9- Espectroscopía Raman para diferentes concentraciones de reactivo.	21
Figura 10- Imágenes mediante microscopio electrónico de transmisión para el estudio de concentraciones.	22
Figura 11- Difractogramas para la variación de cantidad de Mg en el catalizador.	24
Figura 12- Actividad catalítica para la variación de cantidad de Mg en el catalizador. .	25
Figura 13- Espectroscopía Raman para la variación de cantidad de Mg en el catalizador.	26
Figura 14 - Imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la variación de cantidad de Mg en el catalizador.	27
Figura 15- Difracción de rayos X para la adición de Al a catalizador.	27
Figura 16- Actividad catalítica para la adición de Al a catalizador.....	29
Figura 17- Espectroscopía Raman para la adición de Al a catalizador.	30
Figura 18- Imágenes TEM para la adición de Al en el catalizador.	31
Figura 19- Difractogramas para la variación de cantidad de Mo en el catalizador.	32
Figura 20- Actividad catalítica para la variación de cantidad de Mo en el catalizador. .	33
Figura 21- Espectroscopía Raman para la variación de cantidad de Mo	34
Figura 22- Imágenes TEM para la variación de cantidad de Mo en el catalizador.	35
Figura 23- Esquema representativo del mecanismo de formación y crecimiento de los CNTs. (Latorre, Romeo, Cazaña, et al., 2010b; Monzon et al., 2008).....	36
Figura B1- Ajuste del modelo para distintas concentraciones de reactivos.	55
Figura B2- Ajuste del modelo para distintas cantidades de Mg.	55
Figura B3- Ajuste del modelo para distintas cantidades de Mo.	56
Figura B4- Ajuste del modelo para la adición de Al a catalizador.....	56

Resumen y Objetivos

En éste *Trabajo de Fin de Máster* se ha estudiado la aplicación de catalizadores de Fe-Mg-Al, utilizando Mo como metal promotor de la actividad catalítica, para la reacción de descomposición de metano.

La descomposición o “cracking” de metano, y de otros hidrocarburos ligeros, es un proceso que tiene un renovado interés debido a que permite obtener, en una sola etapa, hidrógeno libre de CO y CO₂, y además nanomateriales carbonosos (CNMs) de gran interés en nanotecnología. Entre éstos destacan los nanotubos de carbono (CNTs), y grafeno y los materiales grafénicos (GRMs).

El objetivo principal de éste TFM ha sido analizar la influencia de la composición (e.g. relación Fe/Mo) de los catalizadores preparados, sobre la productividad a hidrógeno y a nanotubos de carbono de alta calidad.

El estudio experimental ha incluido las fases de. i) síntesis y caracterización de los catalizadores, ii) reacción en termobalanza y iii) caracterización post-reacción de los catalizadores y de los nanomateriales carbonosos obtenidos.

El estudio de la reacción en termobalanza permite medir seguir en tiempo real la evolución (crecimiento) de la masa de carbón depositada sobre el catalizador, y partir de aquí calcular la velocidad de reacción en las diferentes condiciones de operación investigadas con cada catalizador.

Los catalizadores han sido sintetizados por el denominado método de los citratos, y el estudio experimental ha comprendido el análisis de la influencia de distintas variables de síntesis: a) concentración de citratos y de los reactivos metálicos (nitratos de Fe, Mo, Mg y Al), en la disolución inicial; b) composición final del catalizador, expresada a través de las relaciones Fe /Mo, Fe /(Mg+Al) y Mg/Al.

Tras las etapas de síntesis y de reacción, los catalizadores y los nanomateriales carbonosos obtenidos se han caracterizado por diversas técnicas físico-químicas como termogravimetría (TGA), adsorción de N₂, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), y espectroscopía Raman.

La evolución a lo largo de la reacción de la masa de CNMs depositada sobre el catalizador, m_C (gC/gcat), han sido analizados mediante modelos cinéticos basados en las etapas relevantes del mecanismo de reacción: i) adsorción y descomposición del metano sobre

las nanopartículas (NPs) de Fe dispersas en el soporte del catalizador; ii) carburización de las NPs de Fe, iii) difusión y precipitación de los átomos de C formando CMNs; iv) desactivación del catalizador.

Mediante resolución numérica del modelo cinético (expresado en forma de un sistema de EDOs), junto con técnicas de técnicas estadísticas de regresión no-lineal y de discriminación de modelos, se han calculados los valores de parámetros cinéticos intrínsecos relacionados con cada etapa del mecanismo de reacción. Esto ha permitido cuantificar la influencia de cada variable experimental estudiada sobre la actividad y productividad de cada catalizador.

Marco del Trabajo

Este Trabajo de Fin de Máster (TFM) ha sido elaborado en el edificio I+D, en campus Río Ebro, bajo la dirección del Dr. Antonio Monzón y la Dra. Pilar Tarifa, pertenecientes a Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA) y al Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT).

El contexto general de éste TFM pertenece al ámbito de la nanotecnología, estudiando la producción de hidrógeno y nanotubos de carbono por descomposición catalítica de metano. Los nanotubos y, en general, los nanomateriales de carbonos son unas de las piezas fundamentales del desarrollo de la nanotecnología. Por otra parte, el estudio de nuevos catalizadores es la base del desarrollo de nuevos materiales y nuevos procesos químicos.

1-Introducción

En este Trabajo de Fin de Máster se aborda el estudio de la reacción de descomposición catalítica de hidrocarburos, la cual viene dada de forma genérica por la siguiente reacción:



En este trabajo, en la planta experimental se utiliza metano como compuesto de partida (con $x=1$ e $y=4$).

Se obtienen como productos hidrógeno, mezcla de hidrocarburos en la fase gas, y a su vez se obtiene el catalizador sólido con nanomateriales de carbono depositados en su superficie (A. Monzón, 2018).

Los nanomateriales de carbono son una familia alotrópica del carbono, compuesta por bidimensionales laminares (grafeno), estructuras esféricas, en forma de diamante, o nanotubos de carbono (CNTs), entre otros. (A. Monzón, 2018).

Los nanotubos de carbono (CNTs) son nanomateriales de carbono de alta calidad, y pueden considerarse como una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. En la Figura 1 pueden observarse los dos diferentes tipos de nanotubos de carbono: por un lado los de pared múltiple o *multi-walled* (Iijima, 1991) y por otro los de pared simple o *single-walled*. (Iijima & Ichihashi, 1993) Ambos fueron observados por primera vez por el grupo de investigación de S. Iijima.

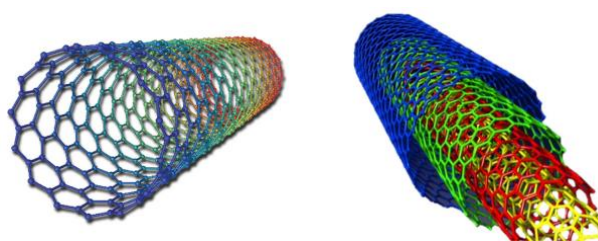


Figura 1- Estructura química de nanotubos de carbono single-walled (izquierda) y multi-walled (derecha). (Laoutid et al., 2009)

Los nanotubos de carbono despiertan un interés creciente debido a sus propiedades físicas, mecánicas, químicas, térmicas, eléctricas (empleándose en fibras y baterías para componentes electrónicos (Maria & Mieno, 2017), como soporte catalítico y almacenadores de gases, entre otras.

Para la formación de nanotubos es necesaria la presencia de nanopartículas con centros activos disponibles y accesibles. Un único nanotubo crece en una partícula y se acepta conceptualmente la idea de que una vez que comienza a crecer, el diámetro del nanotubo queda fijado.

Como se ha mencionado anteriormente, en esta reacción no solo se obtienen nanomateriales de carbono, sino que también se obtiene hidrógeno como producto.

Se estima que, para 2040, la demanda de energía aumentará alrededor de un 30%. De cara a esta creciente demanda y buscando disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO₂, se observan fuertes intentos por realizar una transición de las economías basadas en combustibles fósiles a fuentes con menor presencia de carbono. En este contexto el hidrógeno aparece como una alternativa. (Shelepova et al., 2024a)

A su vez, se tiene a la descomposición de hidrocarburos como uno de los métodos más eficientes para producir hidrógeno. (Ping et al., 2016; Shelepova et al., 2024b)

La propuesta de cara a la sostenibilidad del proyecto es obtener los reactivos desde un digestor anaerobio, mediante el cual se obtiene biometano, o desde metanación a partir de CO₂ capturado e hidrógeno verde.

Mecanismo de crecimiento para los nanotubos de carbono

Uno de los desafíos que se tienen para realizar esta reacción a nivel industrial es mantener la actividad del catalizador mientras se le va depositando el coque. Para ello es importante el estudio de cómo se deposita el mismo. (Fakeeha et al., 2018)

En la Figura 2, se describen los dos diferentes mecanismos conocidos para el crecimiento de nanotubos de carbono, los cuales van a denominarse *base-growth* y *tip-growth*. La importancia de estudiar la forma de deposición de carbono radica en que, si se busca la regeneración del catalizador, es necesario que sea más favorecido el tipo de crecimiento *base-growth*. (Chen et al., 2023a)

En este mecanismo de crecimiento, el catalizador activo podría ser reutilizado en otro ciclo de reacción ya que este se mantiene adherido al soporte sin ser encapsulado por los CNTs. (Dijon et al., 2010; Gohier et al., 2008; Moodley et al., 2009)

Mientras tanto, en el tipo de crecimiento conocido como *tip-growth* se tiene a la partícula activa de catalizador encapsulada por los nanotubos formados, y desprendida del soporte. Al darse este desprendimiento se imposibilita la regeneración del catalizador. (Dijon et al., 2010; Gohier et al., 2008; Moodley et al., 2009).

Debido a todo lo anteriormente mencionado, se tiene un mayor interés de cara a la industrialización del proceso, a la obtención de nanotubos generados por un mecanismo de tipo *base-growth*, largos y finos. A esto se le denominará nanotubos de alta calidad.

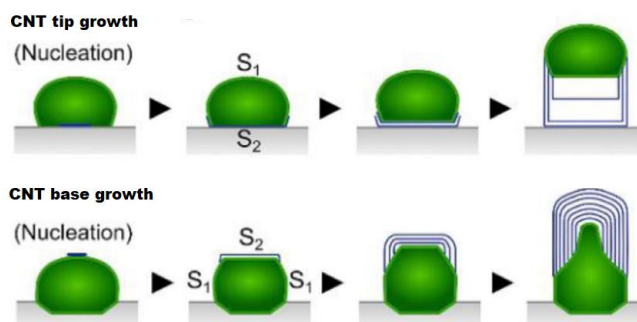


Figura 2- Esquema representativo: *tip growth* y *base growth*. (Chen et al., 2023b)

El tipo de crecimiento que presenten dependerá fuertemente de la nucleación inicial que se tenga (Chen et al., 2023c).

2- Desarrollo experimental

En este Trabajo de Fin de Máster se han sintetizado catalizadores por el método de los citratos, que es un método sol-gel. Los catalizadores preparados se han denominado de forma genérica como $\text{Mo}_x\text{Fe}_y\text{Mg}_z\text{Al}_k$. La actividad catalítica en la descomposición de metano de las diferentes muestras sintetizadas se ha medido en un equipo de termobalanza, que opera en modo reactor diferencial, i.e. con muy bajas conversiones de reactante.

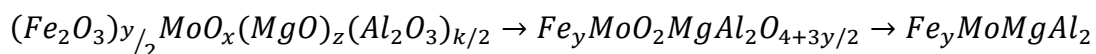
2.1- Síntesis de catalizadores

En éste TFM se han preparado catalizadores de Fe como fase activa, dada la alta solubilidad y difusividad del carbono en los compuestos de Fe (e.g. Fe_3C) a las temperaturas de reacción (Cazaña et al., 2018).

El uso óxidos mixtos de Mg-Al como soporte del catalizador permite aumentar notablemente estabilidad del catalizador (Monzón et al., 2006), y modular, tanto la difusividad del carbón, como la estructura final de los nanomateriales carbonosos

obtenidos(Cazaña et al., 2022; Zhou et al., 2006,Dubey et al., 2012). Finalmente el uso de Mo como permite aumentar notablemente la productividad del Fe durante la reacción (Yoshida et al., 2009).

Los catalizadores se han sintetizado mediante el método de los citratos que se basa en un método sol-gel utilizando ácido cítrico. Los reactivos metálicos empleados son: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. Para facilitar la nomenclatura, los catalizadores serán denominados de la siguiente manera:



A continuación, en la Figura 4, se presenta un esquema del método de síntesis utilizado. La relación molar entre metales y citratos es 1/1; relación molar entre urea y metales es 5/1. El protocolo a seguir es:

- 1- Preparación de la disolución: Se preparan disoluciones con un volumen de 190ml. Los reactivos metálicos se disuelven en agua junto con urea y el ácido cítrico (AC).
- 2- Una vez disueltos se calienta en una placa con agitación magnética, hasta alcanzar los 90°C aproximadamente, con una rampa de calentamiento de 2°C/min.
- 3- Una vez caliente, la disolución se vierte en crisoles y se lleva a cabo un proceso de calentamiento en una mufla precalentada a 90°C y se realiza un proceso de calentamiento controlado, el cual se lleva a cabo de la siguiente manera: i) 90°C durante 12h. ii) hasta 800°C con una rampa de calentamiento de 3°C/min. iii) se mantiene durante 3h. iv) Enfriamiento en mufla hasta temperatura ambiente.
- 4- Finalmente, el catalizador se pesa y se guarda para su caracterización y testeo de la actividad catalítica en termobalanza.

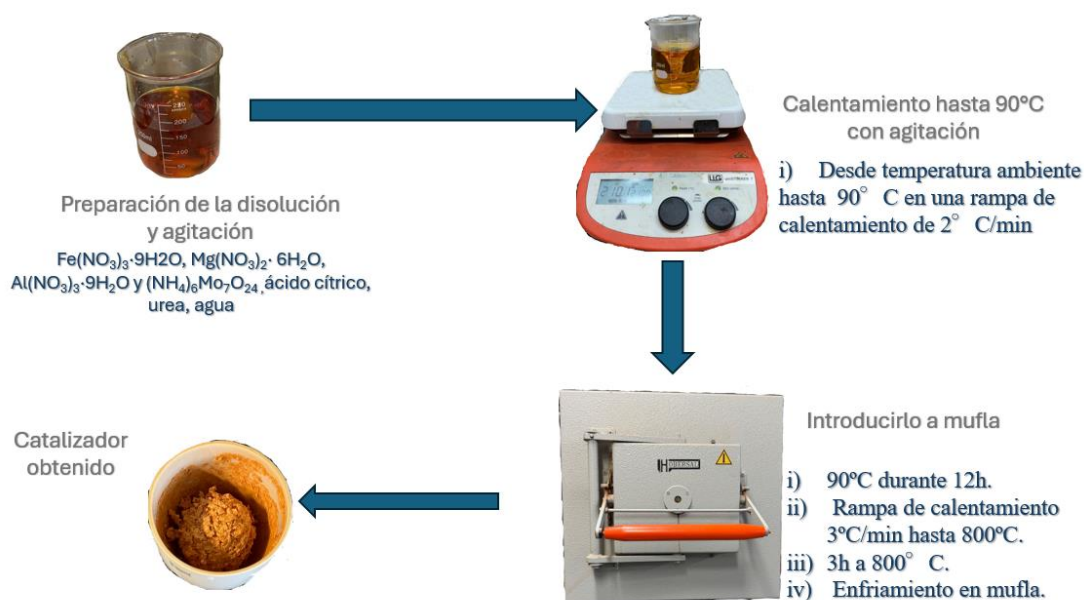


Figura 3- Esquema de síntesis de catalizadores por el método de los citratos. Instrumentos del edificio I+D de la Universidad de Zaragoza. Campus Río Ebro.

Como ejemplo, en la Tabla 1, se presentan los cálculos realizados para el catalizador $\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.04}\text{Mg}_{1.5}$ (2M), es decir un catalizador $\text{Mo}_x\text{Fe}_y\text{Mg}_z$ con $x=0.04$, $y=0.2$, $z=1.5$. A continuación se definen dos variables: la relación urea/metal=5/1, con lo cual se tiene $u=8.7$, y la relación citratos/metales=1/1, llamada $c=1.74$.

Tabla 1- Ejemplo de síntesis de catalizador $\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.04}\text{Mg}_{1.5}$ (2M)

Precursor	PM precursor (g/mol)	Moles	Masa (g)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	403.99	(Moles totales*y)/(x+y+z+u+c) =6.24E-03	$\text{Moles}_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{PM}_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$ = 2.521
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.41	(Moles totales*z)/(x+y+z+u+c) =4.68E-02	$\text{Moles}_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{PM}_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ = 11.999
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	1235.86	(Moles totales*x)/(x+y+z+u+c) =1.25E-03	$\text{Moles}_{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}} \cdot (\text{PM}_{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}}/7)$ =0.2203
Ácido cítrico (AC)	192.13	(Moles totales*c)/(x+y+z+u+c) =5.43E-02	$\text{Moles}_{\text{AC}}/\text{PM}_{\text{AC}}=10.429$
Urea	60.06	(Moles totales*u)/(x+y+z+u+c) =0.27	$\text{Moles}_{\text{Urea}} \cdot \text{PM}_{\text{Urea}}=16.302$

Teniendo en cuenta los reactivos empleados y la formulación catalítica a la que se quiere llegar, se realizan los cálculos que pueden observar en la Tabla 1. En el Anexo C se

adjuntan los cálculos genéricos para el resto de catalizadores sintetizados. Para el catalizador ejemplo, se tiene una disolución 2M, con lo cual $2M = \text{Moles} / \text{Volumen disolución (190ml)}$. Con esto se tienen 0.38 moles totales.

En el Anexo A, se detallan las cantidades reactivos empleados para cada síntesis de catalizadores.

A continuación, en la Tabla 2, se representan los catalizadores sintetizados para los diferentes estudios de composición de catalizadores formulados.

Tabla 2- Catalizadores sintetizados para cada estudio realizado.

Estudio	Formulación	Catalizadores sintetizados
Concentración de reactivos en síntesis	$\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.04}\text{Mg}_{1.5}$	0.5 M, 1M, 2M, 4M
Cantidad de Mg en el catalizador	$\text{Mo}_{0.04}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_z$	$z=1, z=1.5, z=2$
Cantidad de Mo en el catalizador	$\text{Mo}_x\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_2$	$x=0.02, x=0.03, x=0.04$
Adición de Al a catalizador	$\text{Mo}_{0.04}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_2\text{Al}_k$	$k=0, k=0.1$

2.2- Sistema termogravimétrico

Los catalizadores se probaron en un sistema termogravimétrico (CI Electronics Ltd., modelo MK2) cuyo esquema se muestra en la Figura 4. Los gases utilizados, hidrógeno, metano y nitrógeno, se alimentan desde la parte superior de la misma. Como medida de protección del equipo parte del N_2 alimentado circula la cabeza de la termobalanza. El resto de gases se alimentan por un sistema de tubos concéntricos de cuarzo que desembocan una cesta de cobre. Esta cesta está diseñada para buscar el mejor contacto entre el gas y el catalizador. Alrededor de los tubos concéntricos se encuentra un horno móvil, el cual suministrará la potencia necesaria para alcanzar una temperatura determinada que se mide mediante un termopar de tipo K (representado en rosa en el esquema). Tanto los gases como la temperatura son controlados desde el ordenador, el cual tiene instalado un software que permite el registro del peso de la cesta de forma continua.

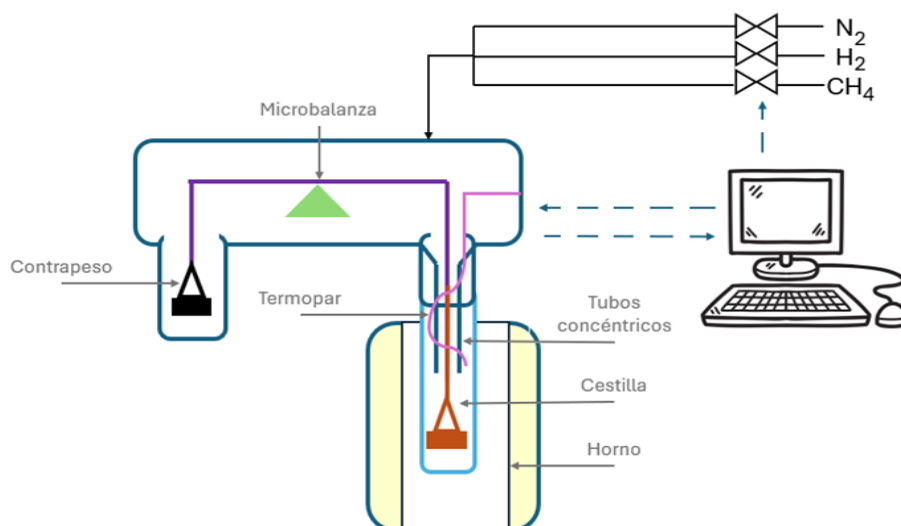


Figura 4- Esquema de la planta experimental empleada

La importancia de emplear la termobalanza para esta reacción, radica en que se trata de un equipo que permite la medida de la evolución temporal de la masa en la cestilla. A raíz de eso puede estudiarse la deposición de carbono sobre el catalizador, la velocidad de la reacción y el ritmo de desactivación, entre otros importantes aspectos.

2.3- Procedimiento experimental calibrado de la termobalanza

Una vez obtenido el catalizador, la reacción se ha llevado a cabo en una termobalanza, sistema descrito anteriormente. Una fase importante para obtener una medida experimental lo más exacta posible es el calibrado de éste equipo antes de cada reacción. A continuación, se detalla en profundidad el montaje de cada una de las reacciones realizadas en este Trabajo.

1- La primera etapa es el montaje, en la cual se cargan alrededor de 10mg de masa de catalizador en la cestilla de cobre. La balanza en la que se pesa la muestra tiene una precisión de décimas de miligramos. Una vez cargada, la cestilla se acopla en los ganchos de cuarzo buscando el nulo contacto con los tubos concéntricos e intentando que no haya balanceo. Posteriormente se eleva el horno móvil de forma que los tubos de cuarzo queden en el interior del mismo.

2- En la segunda etapa, se procede al calibrado, el cual se realiza en atmósfera de nitrógeno y con el mismo caudal total que se emplea en la reacción. Para esto se tiene una pieza metálica, de la cual se conoce su masa con precisión, y se encuentra ubicada en la parte superior izquierda observada en la Figura 3. Esta es el contrapeso de calibrado, con masa conocida de 50 mg.

3- Posteriormente se procede a una etapa de comprobación de fugas para evaluar el correcto encaje entre los tubos concéntricos de cuarzo, haciendo pasar un flujo de hidrógeno y nitrógeno.

4- Luego con el software empleado, se dan las consignas de condiciones de operación, pudiéndose diseñar las condiciones de trabajo para cada una de las diferentes etapas de reacción controladas en forma automática por el ordenador. Es decir, se va a indicar la temperatura y cantidades de cada uno de los gases que se tienen y el tiempo por el cual se va a trabajar con esas condiciones dadas. El procedimiento de la reacción se define en detalle en la página siguiente.

5- Cuando la reacción ha terminado, los datos de evolución de masa, temperatura y flujos a lo largo del tiempo son recogidos del ordenador.

6- Luego del enfriamiento de la termobalanza, se recoge en un vial la muestra obtenida de la reacción, para su posterior caracterización mediante diferentes métodos como Espectroscopía Raman y TEM, tanto en el catalizador fresco (pre-reacción) como en el catalizador con carbón depositado (post-reacción).

A continuación, se presenta la Figura 5 que muestra la correcta colocación de la cestilla, y cómo se observa luego de la reacción, con la formación de material carbonoso en ella. El termopar de tipo K mencionado, puede verse entre los tubos de cuarzo, rodeando el interno. Mediante él se realiza el control de temperatura a lo largo de la reacción.



Figura 5- Observación post reacción de la cestilla dentro de los tubos concéntricos de la termobalanza.

Es clave para la correcta medida de la evolución de la masa a lo largo del tiempo de reacción que la cestilla no esté tocando el tubo externo, así como que los ganchos de cuarzo no estén en contacto con el tubo interior.

A continuación, se describe en detalle el procedimiento de reacción llevado a cabo para el testeo de la actividad catalítica de cada uno de los catalizadores.

1- Calentamiento desde temperatura ambiente hasta 775°C con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno con un caudal total de $700\text{ml}/\text{min}$. Después, se espera 10 min para la estabilización de la temperatura.

3- Reacción: se alimenta la mezcla de $200\text{ ml}/\text{min}$ de CH_4 ; $100\text{ ml}/\text{min}$ de H_2 ; $400\text{ ml}/\text{min}$ de N_2 . Concretamente el N_2 distribuido equitativamente entre la zona de cabeza de termobalanza y la zona de reacción. La reacción se lleva a cabo durante 180 min.

4- Por último, se deja enfriar hasta temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. ($700\text{ ml}/\text{min}$ de caudal total).

La termobalanza es un reactor muy sensible a diversas perturbaciones que pueden producir que la cestilla se adhiera a los tubos concéntricos que la rodean lo cual suele desestabilizar la medida. Por esto mismo es importante tener extrema precaución en el montaje y durante su funcionamiento intentar no perturbar el sistema.

3- Caracterización de materiales.

Para caracterizar los materiales se han empleado diferentes métodos de caracterización: difracción de rayos X (XRD), Microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía Raman, y adsorción de nitrógeno. Mediante ellos se tiene información sobre el catalizador fresco, es decir antes de la reacción (pre-reacción), y a su vez se tiene información sobre la muestra obtenida después de reacción (post-reacción). A continuación, se enumeran y explican brevemente los métodos de caracterización empleados.

Difracción de rayos X

Esta técnica es empleada para tener conocimiento de la estructura cristalográfica de la muestra de catalizador sólido. Mediante un equipo de ánodo rotatorio Rigaku/Max Cu, y operando a operando a 40kV y 80mA con radiación $\text{CuK}\alpha$, se obtienen difractogramas en un recorrido 2θ entre 10 - 90° . Los difractogramas se identifican con ayuda del software

XPert HighScore®. También se calcula el tamaño de las cristalitas mediante la ecuación de Scherrer descrita en la Ec.1.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec.1}$$

Siendo τ el tamaño de las cristalitas, β es la anchura a la intensidad media, parámetro conocido como FWHM. A su vez, θ es el ángulo de Bragg. K es un factor adimensional que depende de la distribución del tamaño de los cristales y de su forma se aproxima a un valor de 0.9. Finalmente, λ es la longitud de onda de rayos X que al ser Cu tiene un valor de 1,5404 Å. El análisis de los picos se llevó a cabo con la ayuda del software XPert Highscore Plus ®.

Adsorción de N₂

El método de absorción de nitrógeno se basa en medir el N₂ adsorbido en la superficie del catalizador a 77 K mediante un equipo TriStar 3000. A partir de la isoterma de adsorción obtenida, se calculó la superficie específica del catalizador, S_{BET} (m²/g) mediante la ecuación BET (Brunauer-Emmett-Teller). Por otro lado, el volumen total de poro se utilizó el método de Horvath-Kawazoe (método HK).

Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman se ha empleado en las muestras post reacción ya que permite determinar la estructura de los nanomateriales de carbonosos que se van a obtener en este trabajo. Los espectros se han obtenido con un láser de longitud de onda de 532nm en microscopio WiTec Alpha300 Confocal de 5 puntos distintos de la muestra.

Microscopio electrónico de transmisión

El microscopio electrónico (TEM) permite obtener imágenes de alta resolución de los materiales. (Microscopio FEI Tecnai T-20). El objetivo principal de emplear este método de caracterización es observar la muestra post reacción para observar los materiales carbonosos formados, el tipo de CNMs predominante, conociendo la dimensión aproximada de los mismos en un punto en concreto de la muestra luego de la reacción.

4- Resultados

4.1- Estudio de la concentración de reactivos en la síntesis

Como punto de partida se ha realizado un estudio de la influencia de concentración de reactivos en la calidad y cantidad de materiales nanocarbonosos (CNMs) obtenidos. En este estudio se trabajó con el catalizador $\text{Mo}_{0.04}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{1.5}$ donde se ha variado la concentración de reactivos en 0.5M, 1M, 2M y 4M.

Difracción de rayos X del catalizador fresco

En la Figura 6 se muestran los difractogramas correspondientes a los catalizadores frescos de formulación $\text{Mo}_{0.04}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{1.5}$ a diferentes concentraciones. Los picos obtenidos en los difractogramas indican la presencia de las fases MgO, magnetita y $\text{MgFe}_2^{+3}\text{O}_4$. Además, se observa, a bajas concentraciones, la presencia de $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ y MgO, mientras que a altas concentraciones se puede observar magnetita y MgO.

Por otro lado, el tamaño medio de partícula se presenta en la *Tabla 3*. El menor tamaño de partícula observado en el caso de $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ se encuentra con una concentración de 2M. Esto repercute en la actividad catalítica de manera positiva, ya que implica una mayor dispersión en la fase activa, es decir el Fe.

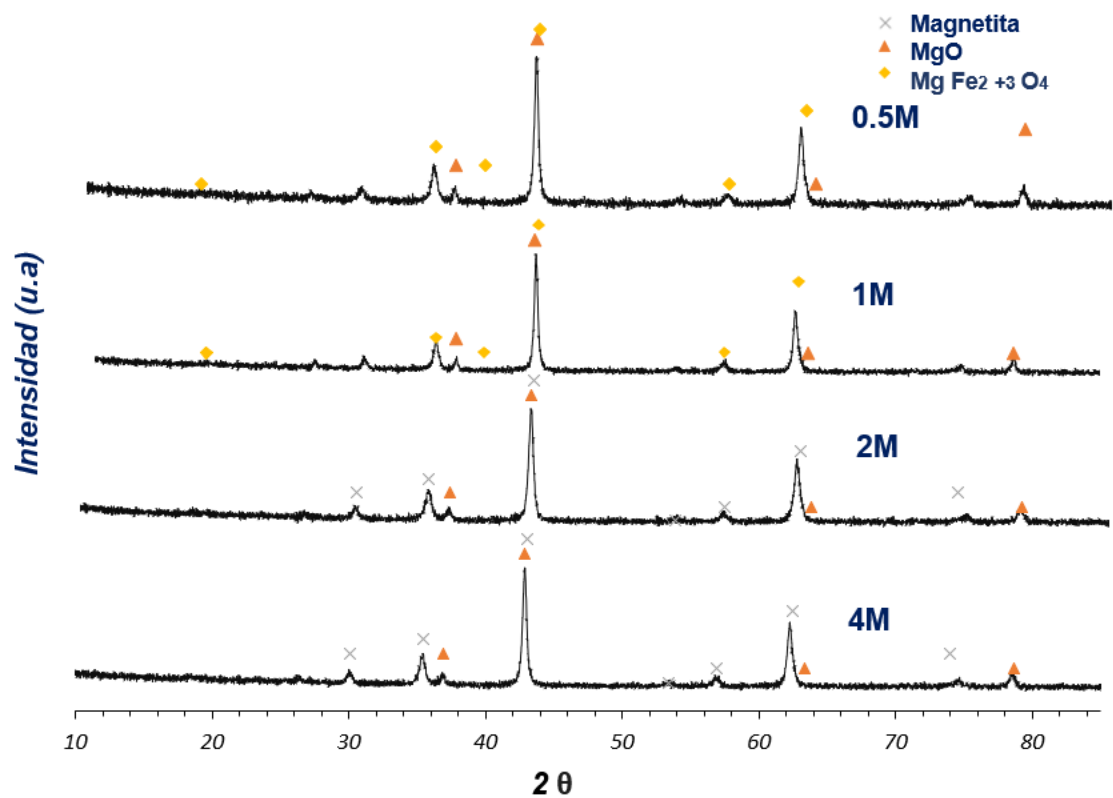


Figura 6- Difractogramas de catalizadores de composición $Mo_{0.04}Fe_{0.2}Mg_{1.5}$ a diferentes concentraciones.

Tabla 3- Tamaños de partícula medidos para los diferentes compuestos observados

$Fe_{0.2}Mo_{0.04}Mg_{1.5}$	Compuesto	Tamaño (Å)
Concentración	MgO	166
0.5M	$MgFe_2^{+3}O_4$	232
Concentración	MgO	191
1M	$MgFe_2^{+3}O_4$	192
Concentración	MgO	185
2M	$Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$	143
Concentración	MgO	138
4M	$Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$	169

Adsorción de N₂

Las isothermas obtenidas en este trabajo son similares en cuanto a forma. Así, en la Figura 7, se muestra la isoterma de adsorción del catalizador Mo_{0.04}Fe_{0.2}Mg_{1.5} sintetizado a concentración 2M, a modo de ejemplo.

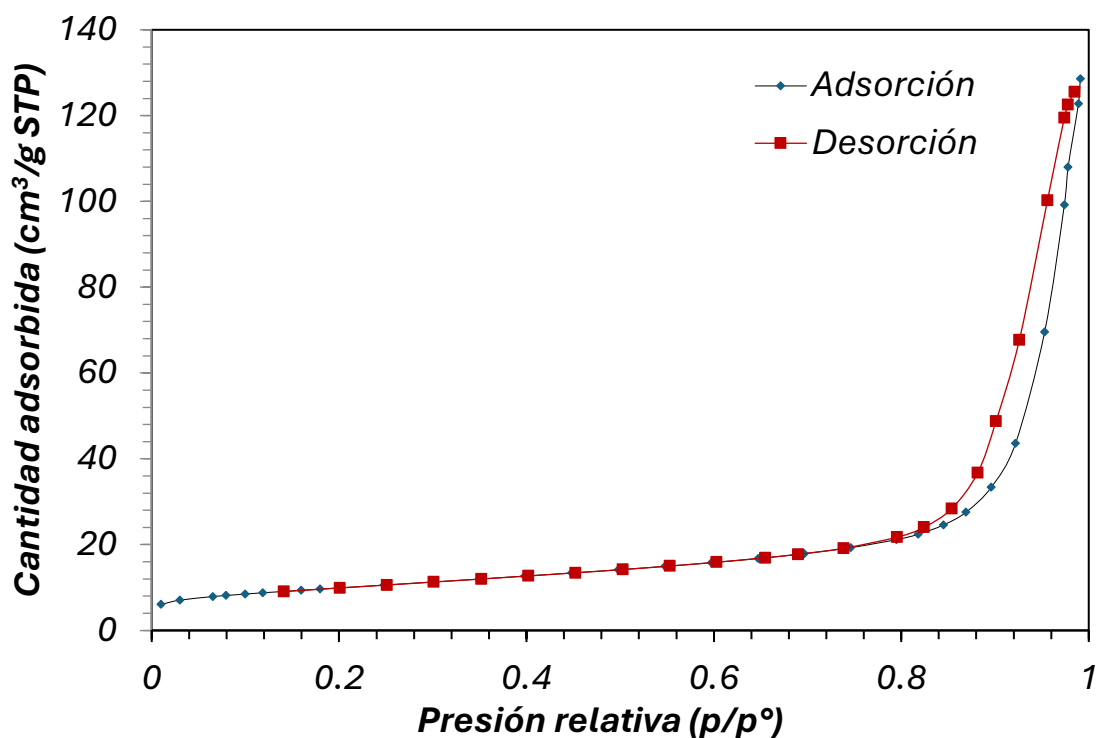


Figura 7- Isotherma de adsorción y desorción de N₂ para catalizador formulación Mo_{0.04}Fe_{0.2}Mg_{1.5} a concentración 2M.

Este tipo de isoterma se asemeja a una forma de isoterma tipo III, la cual tiene la particularidad de ser convexa hacia el eje de abscisas. Se observa poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. En el resto de catalizadores se observan isothermas de muy similares características. En la Tabla 4 se presenta la variación de volumen de poro y superficie BET, al variar la concentración de reactivos. Se tiene una tendencia de aumento ambas (superficie BET y volumen de poro), al aumentar la concentración de reactivos. También, se observa un gran aumento de la superficie BET y volumen de poro al pasar de una concentración 1M a 2M. Ya no se observa una mejora significativa cuando se realiza una síntesis con catalizador 4M.

Tabla 4- Superficie BET y volumen de poro obtenidos para $\text{Mo}_{0.04}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{1.5}$ a distintas concentraciones.

$\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.04}\text{Mg}_{1.5}$	Superficie BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)
0.5M	28.7	0.15
1M	33.5	0.16
2M	34.5	0.20
4M	36.0	0.21

Actividad catalítica

En la Figura 8 se muestra la evolución de la masa de la cestilla, que corresponde al carbono depositado (mC/mcat) durante la reacción con el tiempo. Se observa un máximo en la formación de carbón para la concentración 2M. A medida que la reacción avanza, la formación de carbón es menos pronunciada, ya que se observa el efecto de la desactivación del catalizador. Esta desactivación se produce por una menor disponibilidad de la fase activa, la cual queda encapsulada por el carbón que se ha formado en la reacción.

De todas formas, en los cuatro catalizadores estudiados se tiene una pendiente positiva en los últimos minutos de reacción, lo cual indica una actividad catalítica remanente, con lo que puede deducirse que aún se tienen centros activos disponibles, en los cuales se podrá dar lugar a la formación de CNMs.

En esta gráfica puede observarse que el óptimo para las concentraciones estudiadas es el 2M, ya que encuentra la curva de productividad con valor máximo. Esto se encuentra relacionado con el menor tamaño de partícula de $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, íntimamente ligado con la dispersión que presenta la fase activa. Mientras más dispersa esté la fase activa, mejora la actividad catalítica, y como se ha observado en los estudios de difractogramas de rayos X, se tiene un mínimo de tamaño de cristalita para esta fase en el caso del catalizador 2M, lo que se ve manifestado en la productividad que presenta.

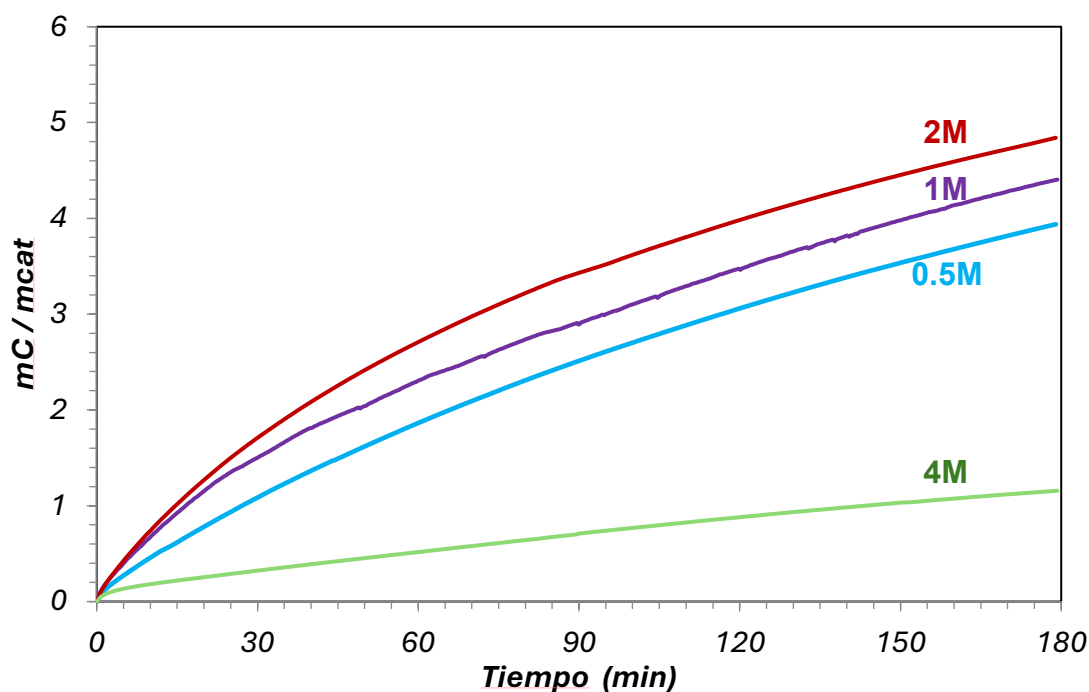


Figura 8- Actividad catalítica para diferentes concentraciones de reactivo.

Espectroscopía Raman post-reacción

Este tipo de materiales muestran tres bandas características de los materiales carbonosos los cuales se encuentran a 1350 cm^{-1} llamada banda D, a 1590 cm^{-1} la banda G y a 2660 cm^{-1} la banda 2D.

La información se obtiene mediante la relación de intensidades de las bandas I_G/I_D e I_{2D}/I_G : Cuanto mayor sea la intensidad de la banda D, mayor cantidad de defectos estructurales presenta el material carbonoso. Por otra parte, la banda G está relacionada con el movimiento de flexión en el plano de los átomos de carbono que presentan doble enlace. Mientras más nítida sea esta banda, mayor será el grado de cristalinidad. Con esto puede decirse que los nanotubos de mayor calidad serán los que presenten una relación de intensidades I_G/I_D elevado, o lo que es lo mismo, el desorden estructural disminuye cuando la relación I_G/I_D aumenta. Por tanto, se observa con claridad en la Tabla 5 que la mejor calidad de CNMs obtenida es para una concentración 2M, ya que, en ese caso, se tiene la relación de I_G/I_D mayor. Esto puede tener relación con la mayor dispersión que ha mostrado este catalizador en los estudios de difracción de rayos X. Como el tamaño de partícula de $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ es menor, esto implica una mayor dispersión de la fase activa, concluyendo en mejora de calidad de CNMs.

Por otra parte, se tiene que la banda 2D, que puede emplearse para determinar el espesor de la capa, es un armónico de la banda D y también tiene como característica de que mientras mayor es su valor, más defectos se tienen.

A su vez se tiene el conocido “breathing mode” característico de los nanotubos monocapa, que presentan señal entre los 100 hasta 300 cm^{-1} , en el catalizador 2M puede decirse que se observa.

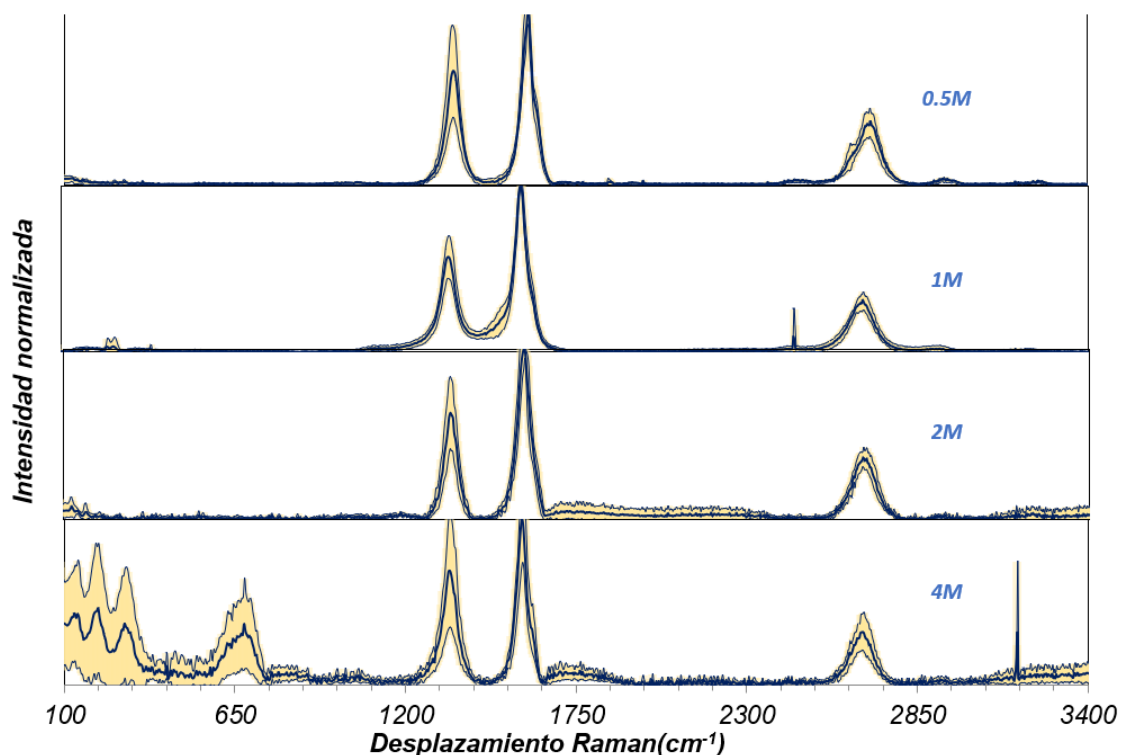


Figura 9- Espectroscopía Raman para diferentes concentraciones de reactivo.

Tabla 5- Relaciones de intensidades en espectroscopía Raman para diferentes concentraciones de reactivo.

Mo _{0.04} Fe _{0.2} Mg _{1.5}		
Concentración 0.5M	IG/ID	1.50
	I2D/IG	0.37
Concentración 1M	IG/ID	1.75
	I2D/IG	0.31
Concentración 2M	IG/ID	2.28
	I2D/IG	0.26
Concentración 4M	IG/ID	1.45
	I2D/IG	0.32

En la Figura 9 puede observarse en color azul la media de los 5 puntos del espectro tomado, mientras que en amarillo puede verse la dispersión que representan estos puntos.

Con claridad puede observarse que en los casos de máxima y mínima concentraciones estudiadas, la dispersión es mucho mayor, y la repetitividad de los puntos tomados por espectroscopía Raman es muy baja, si se la compara con los catalizadores sintetizados 1M y 2M. Por esta misma razón no se afirma la presencia de “*breathing mode*” (modo respiración) en el catalizador 4M, ya que, al tener tan elevada dispersión, puede decirse que en algunos puntos de espectroscopía tomados ha sido observado, mientras que en otros no.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM) post reacción

En la Figura 10 pueden observarse imágenes tomadas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Mediante este método pueden verse el tipo de materiales carbonosos formados y tener una idea sobre el diámetro que presentan y la homogeneidad de la muestra, entre otros aspectos. Así, como se ha observado en la espectroscopía Raman, se tienen diversos tipos de materiales carbonosos, teniendo una mezcla de nanotubos y nanofibras. Por ejemplo en la imagen del catalizador 4M, puede verse en la parte baja la presencia de nanofibras, pero a su vez pueden observarse algunas estructuras carbonosas de diámetro menor.

Estos resultados están en concordancia con la caracterización por espectroscopía Raman en el caso del catalizador 2M, ya que en ese caso se pueden observar estructuras carbonosas de menor diámetro, en la parte central de la imagen. De todas maneras, puede decirse que en las tres muestras estudiadas hay una heterogeneidad de formas y tamaños de CNMs muy pronunciada.

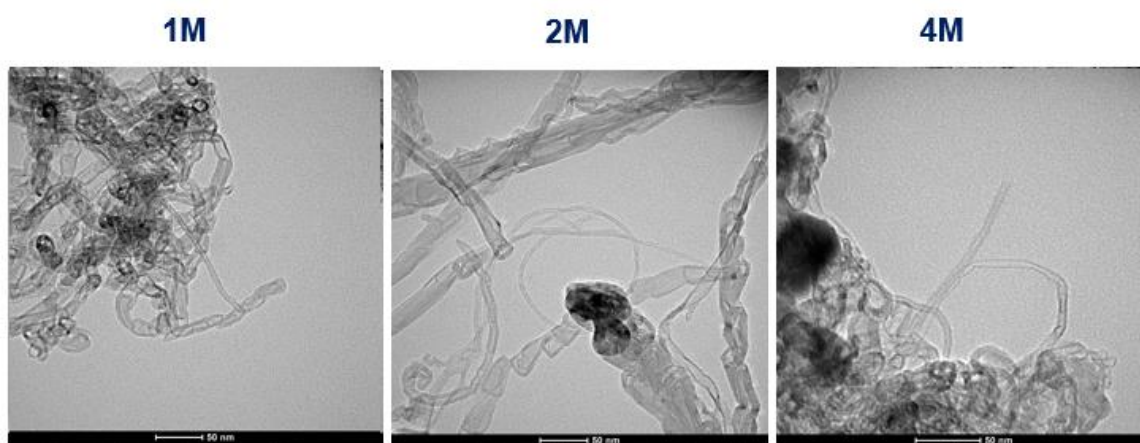


Figura 10- Imágenes mediante microscopio electrónico de transmisión para el estudio de concentraciones.

4.2- Estudio de la cantidad de Mg en el catalizador

En este caso se ha estudiado la influencia de la cantidad de Mg en la productividad y calidad de los CNMs formados. Como se ha mencionado anteriormente, se tienen tres catalizadores $\text{Mo}_{0.04}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_z$ con $z=1, 1.5$ y 2 .

Adsorción de N_2

En la Tabla 6 puede verse un óptimo en área BET y volumen de poro cuando $z=1.5$, es decir hay un óptimo de cantidad de Mg para las propiedades texturales. El número de sitios activos por área superficial es muy similar, por lo tanto, es clave la superficie expuesta de catalizador. (Bernard et al., 2021). Por ello, al encontrar un máximo en el área BET y volumen de poro, puede deducirse la obtención de CNMs de buena calidad.

Tabla 6- Área BET y volumen de poro para diferentes cantidades de Mg

$\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.04}\text{Mg}_z$	Área BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)
1	24.2	0.15
1.5	34.5	0.20
2	28.4	0.19

Difracción de rayos X en el catalizador fresco

En este caso, en la Figura 11 se observan los difractogramas obtenidos de los catalizadores frescos, tal y como se observa por bibliografía, que es importante la interacción entre Fe y Mo con MgO. (Shang et al., 2009). Por sus picos puede observarse tres distintas fases: MgO, magnetita y MgMoO_4 . Estas tres fases se observan cuando $z=1$, mientras que para valores de z más elevados sólo se observa magnetita y MgO.

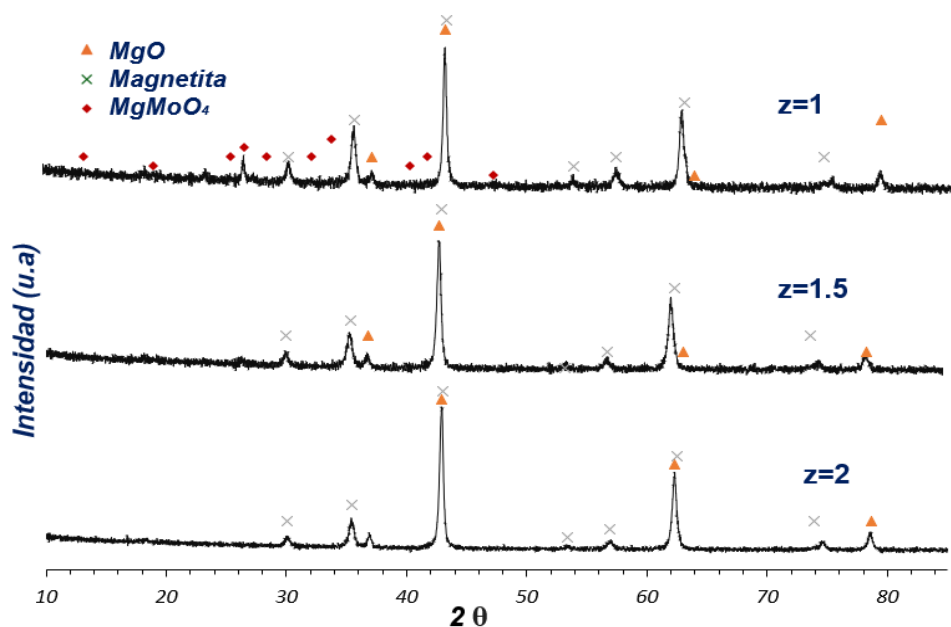


Figura 11- Difractogramas para la variación de cantidad de Mg en el catalizador.

Tabla 7- Fases observadas en los difractogramas para la variación de cantidad de Mg en el catalizador.

$\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.04}\text{Mg}_z$	Compuesto	Tamaño (\AA)
z=1	MgO	201
	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	194
	MgMoO ₄	340
z=1.5	MgO	185
	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	143
z=2	MgO	159
	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	193

Actividad catalítica

Mediante la termobalanza se obtienen curvas relacionadas a la masa presente en la cestilla durante el experimento. La modificación de esta masa puede deberse a la presencia de un proceso de reducción o de formación de carbono, a su vez, como se ha mencionado antes, se empleará la variable conocida como gC/gcat. Puede observarse en la Figura 12 las curvas de actividad catalítica que, mientras más cantidad de magnesio contiene, menor productividad final se alcanza. Esto puede explicarse debido a que mientras más cantidad de Mg sea añadida, menor será la cantidad de fase activa (es decir Fe) en proporción, lo que conllevará a que el catalizador sea menos productivo.

A su vez puede verse en la Figura 12 que para el catalizador menos productivo puede observarse que a partir del minuto 100 de reacción, que la pendiente disminuye, con lo cual se da un menor ritmo de formación de materiales carbonosos, lo que implica una desactivación más pronunciada, siendo la actividad remanente mucho menor si se compara con los demás catalizadores con menor presencia de Fe.

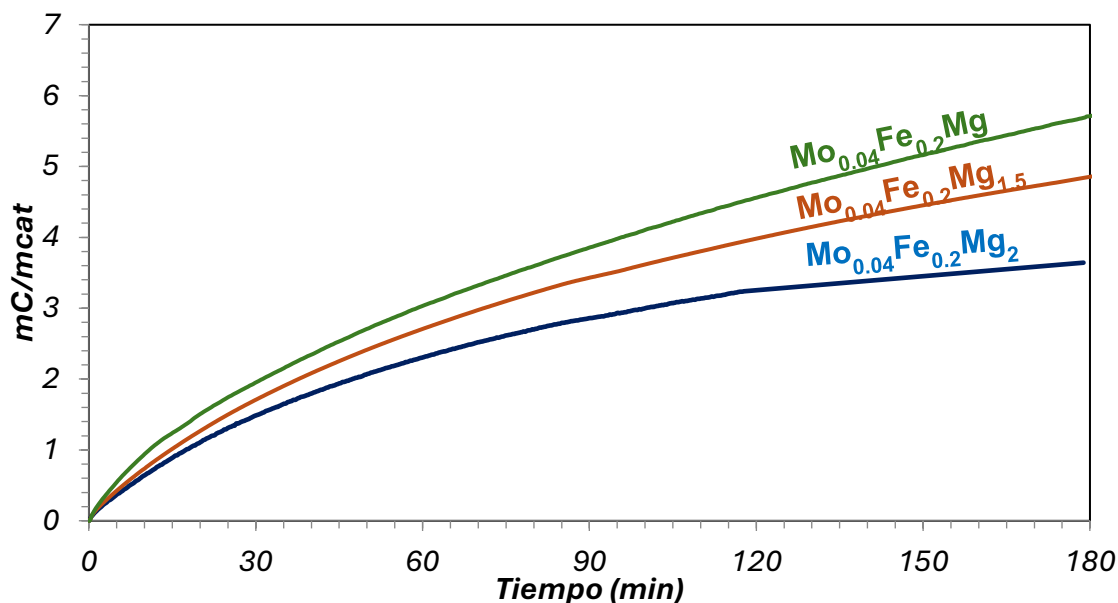


Figura 12- Actividad catalítica para la variación de cantidad de Mg en el catalizador.

Espectroscopía Raman post reacción

La caracterización de Raman, mostrados en la Figura 13, se observa un óptimo en la formulación $\text{Mo}_{0.04}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{1.5}$. Esto concuerda con el óptimo encontrado en las propiedades estructurales, es decir mayor área BET y volumen de poro, medida mediante la adsorción de N_2 . Como se ha mencionado en dicho apartado, esto repercute en la calidad de CNMs formados. El Mg es un promotor textural que aumenta la basicidad al catalizador. Pero, por otro lado, se penaliza la productividad con menor cantidad de Fe por lo que se obtiene un óptimo.

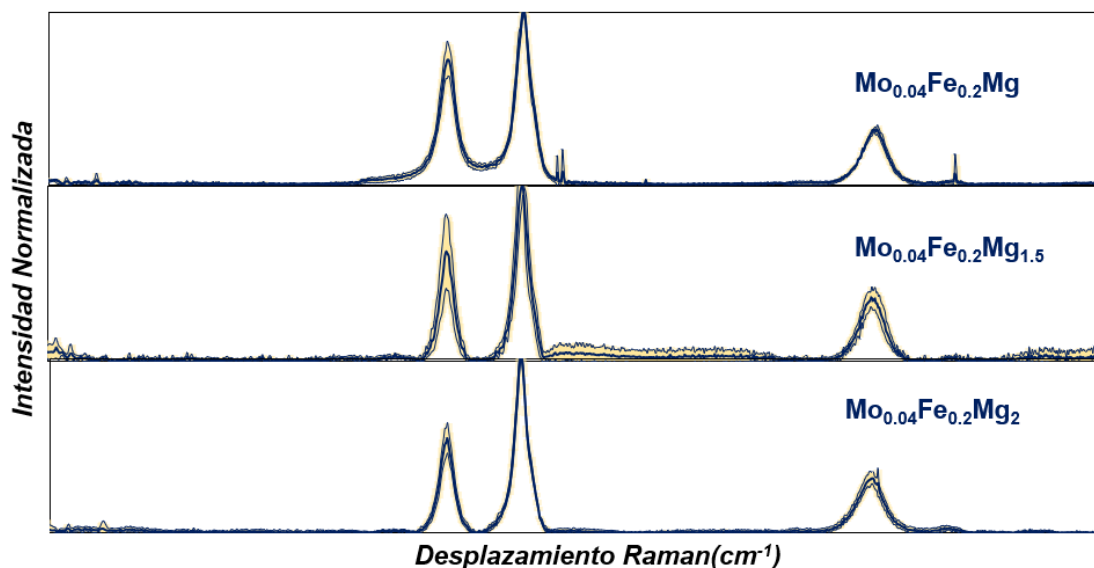


Figura 13- Espectroscopía Raman para la variación de cantidad de Mg en el catalizador.

Tabla 8- Relaciones de intensidades en espectroscopía Raman para la variación de cantidad de Mg en el catalizador.

Mo _{0.04} Fe _{0.2} Mg	IG/ID	1.38
	I2D/IG	0.32
Mo _{0.04} Fe _{0.2} Mg _{1.5}	IG/ID	2.28
	I2D/IG	0.26
Mo _{0.04} Fe _{0.2} Mg ₂	IG/ID	1.84
	I2D/IG	0.31

Microscopía electrónica de transmisión.

Mediante microscopía de alta resolución se tienen imágenes de estos catalizadores post reacción. En la Figura 14 se observa que una gran diversidad de CNMs, en concreto de nanofibras y algunos nanotubos. Se observa la formación de materiales carbonosos de diámetro inferior, en mayor abundancia cuando $z=1.5$, lo cual coincide tanto con lo esperado luego de estudiar las propiedades texturales del catalizador, así como lo analizado en la espectroscopía Raman. Se observa una gran diversidad de formas y tamaños de CNMs en las tres muestras post-reacción.



Figura 14 - Imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la variación de cantidad de Mg en el catalizador.

4.3- Estudio de la adición de Al

Difracción de rayos X del catalizador fresco

En la Figura 15 puede observarse que no se tiene una gran diferencia en cuanto a las fases encontradas cuando se añade aluminio. En ambos casos se han podido observar tanto MgO como magnetita. Puede verse en la Tabla 9 que al añadir Al, se tiene una disminución del tamaño de partícula promedio para las dos fases detectadas. Esto tiene relación con la dispersión que presenta el catalizador, y va a repercutir en la actividad catalítica y calidad de CNMs producidos.

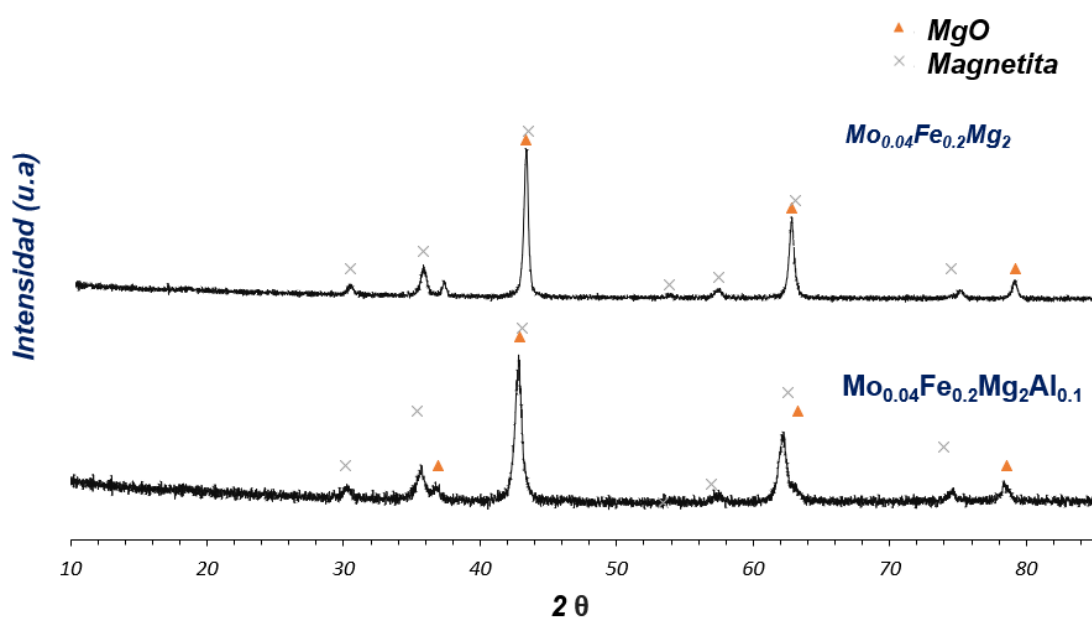


Figura 15- Difracción de rayos X para la adición de Al a catalizador.

Tabla 9- Influencia de la adición de Al en el tamaño de cristal de las distintas fases.

$\text{Mo}_{0.04}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_2\text{Al}_k$	Compuesto	Tamaño (Å)
k=0	MgO	159
	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	193
k=0.1	MgO	146
	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	122

Resultados de la adsorción de N_2 .

Se observa que, al añadir Al al catalizador, no solo mejora el tamaño de las partículas que lo forman, sino que también aumenta la superficie BET y volumen de poro. Estas modificaciones de las propiedades texturales del catalizador pueden observarse en la Tabla 10, en donde, el área BET aumenta considerablemente con la adición de aluminio. También se observa un aumento en el volumen de poro, con ello se consigue un aumento de la superficie activa expuesta, lo que tendrá efecto en la actividad del catalizador.

Tabla 10- Influencia de la adición de Al en las propiedades texturales del catalizador.

$\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.04}\text{Mg}_2\text{Al}_k$	Superficie BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)
k=0	28.4	0.19
k=0.1	46.9	0.24

Actividad catalítica.

Observando la Figura 16, se tiene una productividad en ambos casos, tanto cuando se añade Al a la formulación, como cuando el catalizador es formulado sin este metal. Esto concuerda con lo observado tanto en las propiedades texturales (superficie BET y volumen de poro), como en los difractogramas de rayos X. La diferencia grande es observada en las pendientes a lo largo del tiempo de reacción. Al añadir aluminio se tiene una velocidad inicial de formación de carbón mucho mayor a la formulación sin aluminio, pero se observa que, en los últimos minutos de reacción, la pendiente del catalizador con Al menor, es decir, es un catalizador que se desactiva con mayor velocidad.

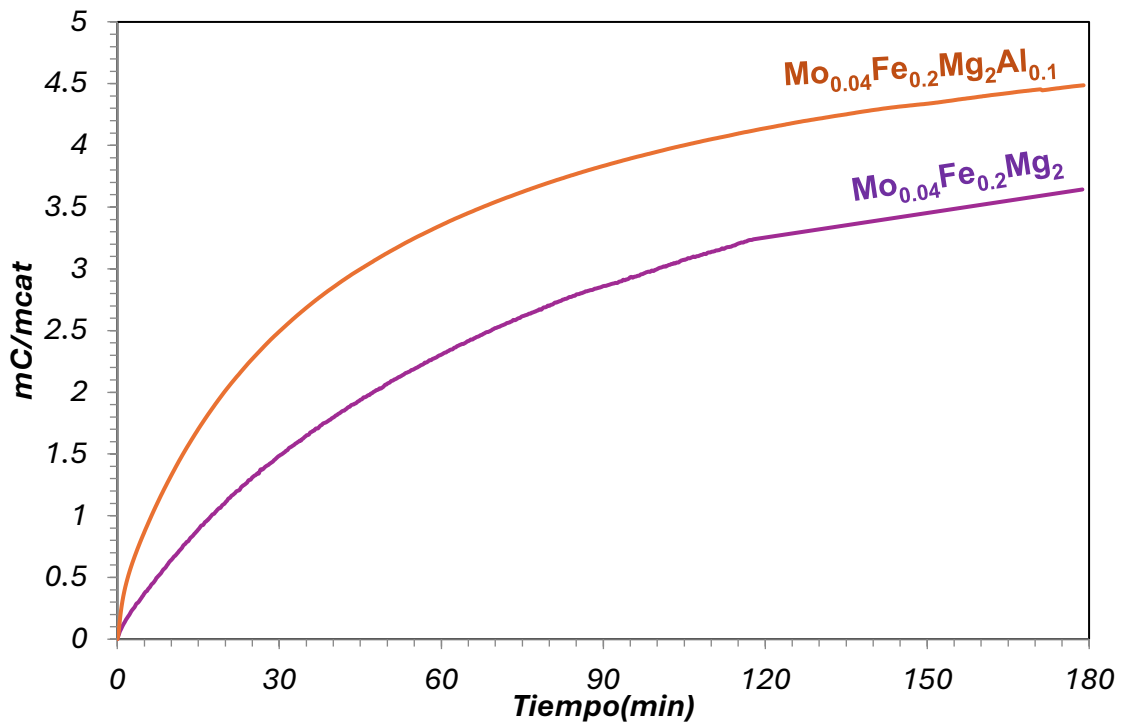


Figura 16- Actividad catalítica para la adición de Al a catalizador.

Espectroscopía Raman post reacción

En concordancia con lo observado por los métodos de caracterización pre-reacción, se pueden observar en la Figura 17 unos resultados de Espectroscopía Raman que para una pequeña adición de aluminio se tiene una fuerte mejora en la calidad de catalizadores, viendo no solo un claro “*breathing mode*” característico de los CNT. Además, se observa en la Tabla 11, que la relación de intensidades I_G/I_D la diferencia entre añadir o no añadir Al es muy grande. Siendo más conveniente para la calidad de los CNMs formados, añadir al menos una pequeña cantidad de Al.

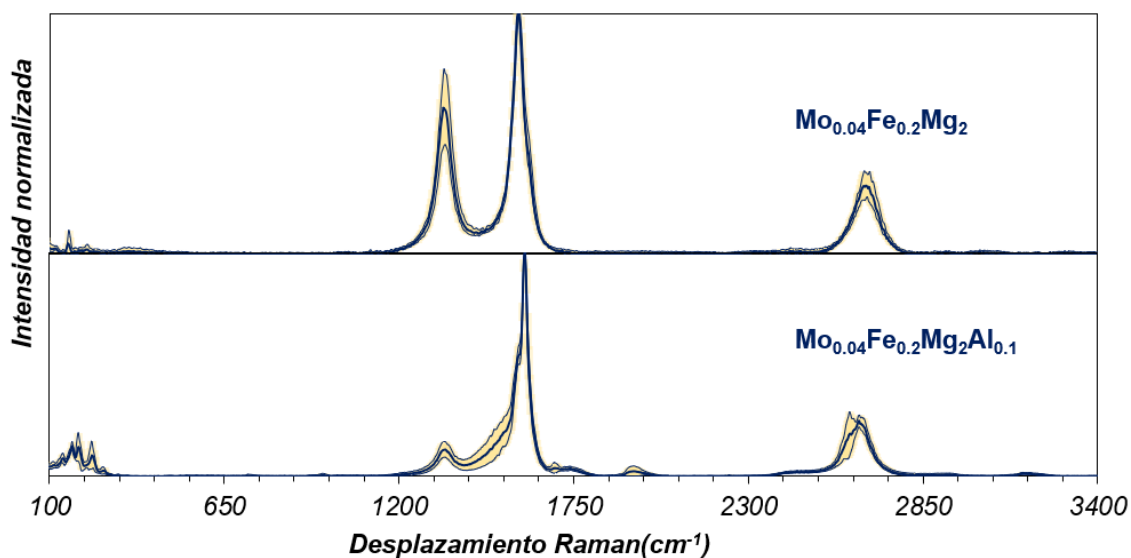


Figura 17- Espectroscopía Raman para la adición de Al a catalizador.

Tabla 11- Relación de intensidades observadas en espectroscopía Raman para la adición de Al a catalizador.

Mo _{0.04} Fe _{0.2} Mg ₂	IG/ID	1.84
	I2D/IG	0.31
Mo _{0.04} Fe _{0.2} Mg ₂ Al _{0.1}	IG/ID	6.90
	I2D/IG	0.25

Imágenes por microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 18, las imágenes TEM confirman la mejoría de la calidad de los nanomateriales carbonosos obtenidos con la adición de Al a la formulación observando nanotubos con menor grosor y mejor forma. En el caso de no presentar Al, lo obtenido es una mezcla de nanofibras y nanotubos, muy similares a los catalizadores anteriormente estudiados. Claramente, se observa la diferencia entre la imagen microscópica del catalizador con Al, respecto del resto de catalizadores estudiados. No se observa tanta diversidad de tamaños de CNMs, los cuales además se ven de un diámetro menor.

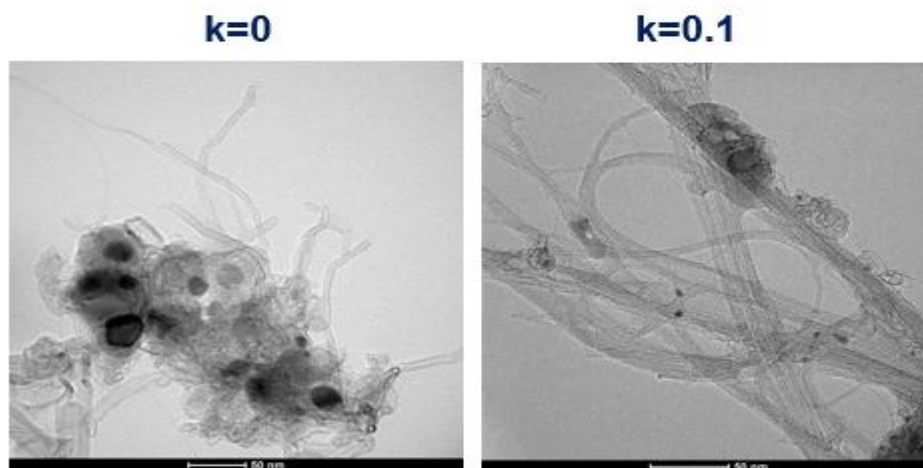


Figura 18- Imágenes TEM para la adición de Al en el catalizador.

4.4- Estudio de la cantidad de Mo añadido

Adsorción de N₂ para el catalizador fresco

En este caso, en la Tabla 12, no se observa un gran cambio en las propiedades texturales del catalizador con la cantidad de Mo, pero si puede verse una cierta tendencia al aumento de volumen de poros y del área BET al aumentar la cantidad de dicho metal en el catalizador. Es decir, con mayor cantidad de Mo, aumenta la superficie activa expuesta del catalizador.

Tabla 12- BET y volumen de poro para la cantidad de Mo en el catalizador.

Fe _{0.2} Mo _x Mg ₂	Superficie BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
0.02	24.2	0.15
0.03	27.6	0.16
0.04	28.4	0.19

Difracción de rayos X para el catalizador fresco.

En este caso, en la Figura 19, se observan fases muy similares para los tres catalizadores, cuando se varía la cantidad de Mo en el mismo. Se detecta MgO y magnetita siendo los difractogramas son muy similares, pero se observa un notorio desplazamiento entre los tres difractogramas obtenidos.

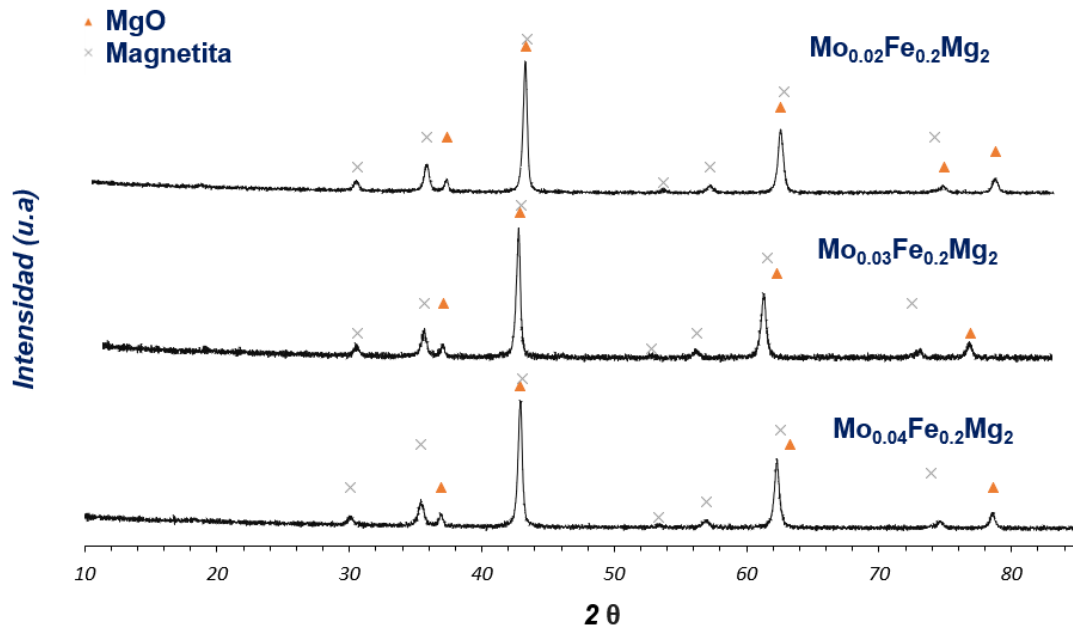


Figura 19- Difractogramas de rayos X. Efecto de la carga de Mo en el catalizador.

Actividad catalítica.

En la Figura 20 se observa el efecto que genera el aumento de la cantidad de Mo presente en los catalizadores. Mientras más Mo es añadido, mayor es la productividad de los catalizadores, es decir mayor cantidad de carbono se deposita lo cual tiene relación con el aumento de la superficie BET, que conlleva a una mayor productividad del catalizador. Por otra parte, parece observarse un óptimo en lo referido a la desactivación en el caso intermedio (es decir $\text{Mo}_{0.03}$), ya que para los valores mínimo y máximo se ha encontrado una pronunciada desactivación en los últimos minutos de reacción. Esto puede observarse con la pendiente de la curva en los últimos minutos de reacción.

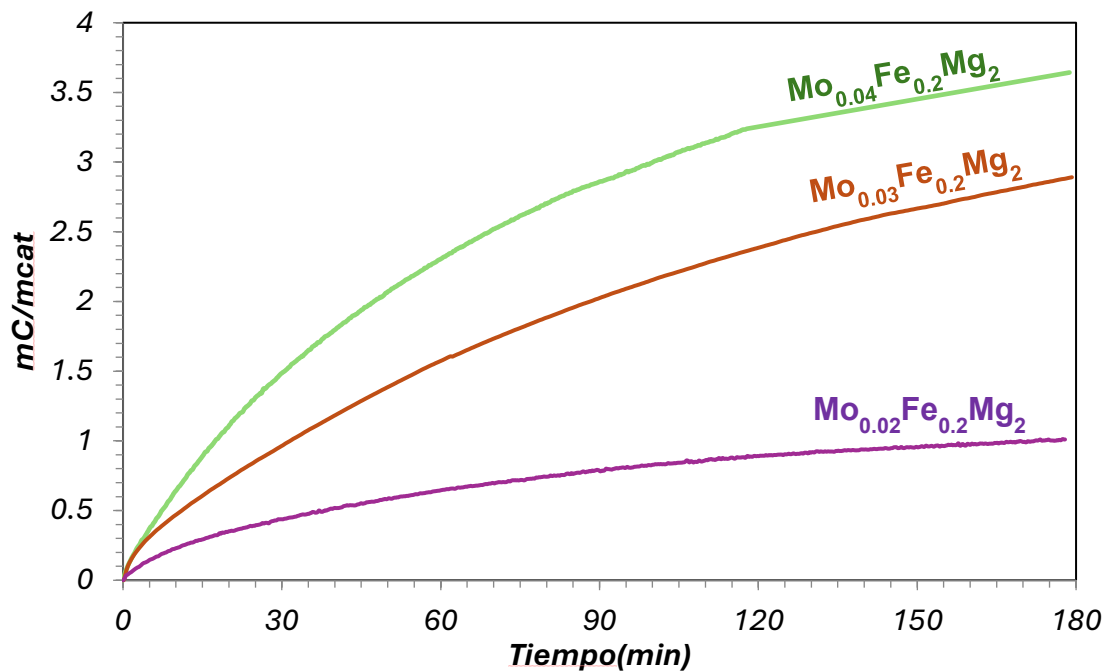


Figura 20- Actividad catalítica para la cantidad de Mo en el catalizador.

Espectroscopía Raman post reacción

La caracterización Raman, mostrada en la Figura 21, no se observa una penalización significativa en la calidad de nanotubos formados pese a la importante diferencia en la productividad observada. Por este método de caracterización, no puede afirmarse que la diferencia en la calidad de nanotubos sea importante, ni una correlación entre la cantidad de molibdeno añadida y calidad de nanotubos. Por otro lado, se observa que para la menor cantidad de Mo, menor mayor dispersión en los picos observados, es decir mayor heterogeneidad de la muestra. Como se ha mencionado anteriormente, en color amarillo puede observarse la dispersión de los 5 puntos de espectroscopía Raman evaluados, y en color azulado, el promedio de los mismos.

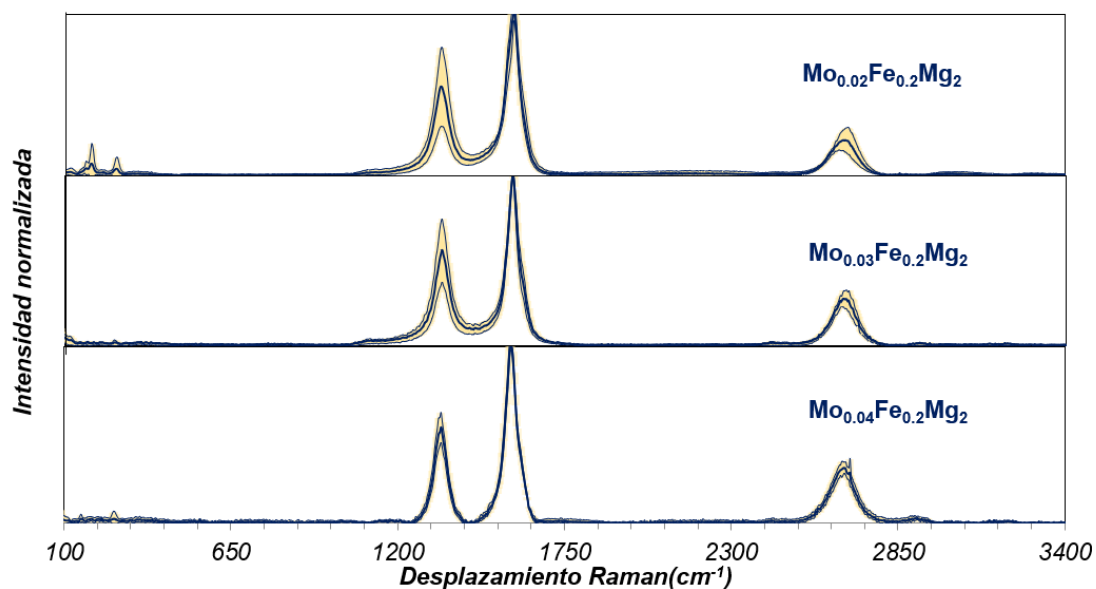


Figura 21- Espectroscopía Raman para la cantidad de Mo añadido.

En la Tabla 13 se observan valores muy similares para las relaciones de intensidades I_G/I_D , con lo cual este método no afirma una diferencia sustancial en la calidad de CNMs, al variar la cantidad de Mo presente en el catalizador.

Tabla 13- Relaciones de intensidades para la cantidad de Mo añadido.

Mo _{0.02} Fe _{0.2} Mg ₂	IG/ID	1.82
	I2D/IG	0.22
Mo _{0.03} Fe _{0.2} Mg ₂	IG/ID	1.78
	I2D/IG	0.28
Mo _{0.04} Fe _{0.2} Mg ₂	IG/ID	1.84
	I2D/IG	0.31

Microscopía electrónica de transmisión (TEM) post reacción

Puede observarse en la Figura 22 una gran diversidad de CNMs, para las diferentes cantidades de Mo estudiadas, observando materiales carbonosos muy diversos tanto en forma como en diámetro en los tres catalizadores formulados. Si bien, a mayor cantidad de Mo la productividad aumenta significativamente, por este método de caracterización tampoco puede afirmarse la penalización de la calidad de las CNMs con el aumento de Mo, a pesar del gran aumento generado en la productividad.

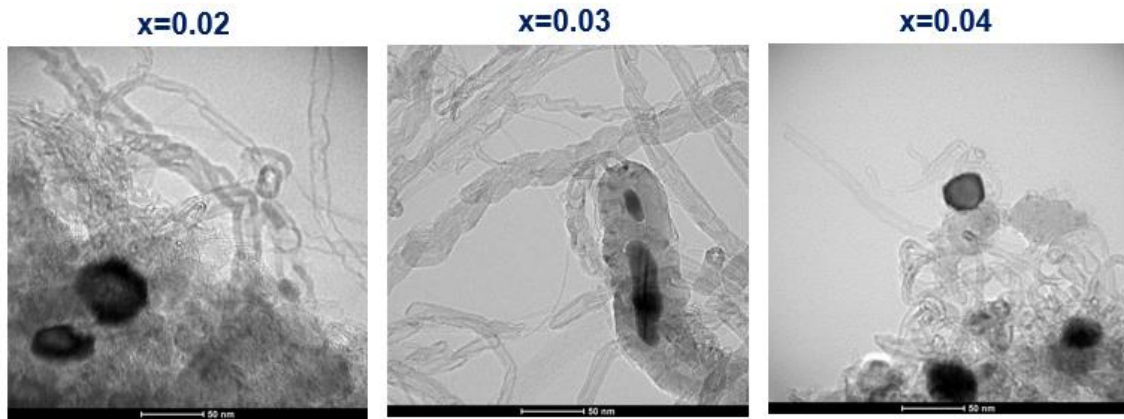


Figura 22- Imágenes TEM para el efecto del Mo en el catalizador.

5- Modelo cinético

En la reacción catalítica de descomposición de metano, a temperaturas mayores a 600°C , un catalizador compuesto por metales de transición promueve la formación de H_2 y nanopartículas de carbón. Este carbón crece en el catalizador, siempre y cuando se tenga suficiente fuerza impulsora para la migración y precipitación, y que en su superficie se tengan centros activos disponibles para la adsorción y descomposición del hidrocarburo. (Brukh & Mitra, 2006; Chen et al., 2005; Latorre, Romeo, Cazaña, et al., 2010a)

Para optimizar la producción de nanomateriales de carbono, resulta muy necesario conocer su mecanismo de formación y cuantificación de la influencia de las condiciones de trabajo, lo cual conlleva a trabajar en modelados cinéticos del crecimiento de nanomateriales de carbono.

En base al siguiente mecanismo descrito (Latorre, Romeo, Villacampa, et al., 2010a), se planteará un modelado matemático que mediante ciertos parámetros de ajuste describirá las curvas de evolución temporal de la formación de carbón en una reacción de descomposición de metano.

Se alimenta metano a la zona de reacción que se adsorbe y se descompone sobre partículas de catalizador. Luego las nanopartículas superficiales de carbono forman fase metaestable de carburo en la superficie del catalizador de Fe. El carbón difunde en las nanopartículas de dicho metal, se da una fase de nucleación y luego es incorporado al nanotubo de carbono. Para que esta formación carbonosa pueda darse, es esencial la presencia de nanopartículas de metal libres que entren en contacto con el gas de reacción.

A modo de resumen, como puede observarse en la Figura 23, en este modelo se asume que los átomos de carbono ingresan a las nanopartículas de Fe a través de la interfase 1, y mediante una fuerza impulsora de diferencia de concentraciones, abandonan la interfase 2 cuando forman los nanotubos de carbono.

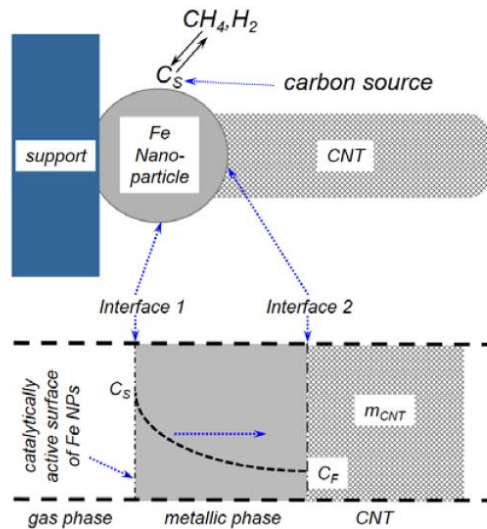


Figura 23- Esquema representativo del mecanismo de formación y crecimiento de los CNTs. (Monzón et al., 2008, Latorre, Romeo, Cazaña, et al., 2010b)

Así, se presenta un modelo cinético, el cual consta de las siguientes etapas:

- i) Adsorción y descomposición del metano en las nanopartículas de catalizador.
- ii) Formación de un carburo metálico metaestable en la superficie del catalizador que se descompone dejando al carbono en la superficie del catalizador.
- iii) Difusión de los átomos de carbón a través de la superficie de la partícula de catalizador o a lo largo de la misma, con su posterior precipitación en la interfase entre la fase activa y el soporte.
- iv) Formación y crecimiento de las nanopartículas de carbono.

Si se profundiza aún más en el estudio de la cinética de desactivación, en estudios de caracterización, se tienen dos distintos tipos de interacción entre la fase de hierro y los nanotubos de carbono que se observan en sus distintas características en la reducción. Se cree que puede estar ligado a los tipos de crecimiento de *base* o *tip-growth* (tal y como se ha explicado en el apartado 1, se distinguen según su permanencia ligado al metal, o bien su desprendimiento).

Esta distinción y el estudio de la desactivación es clave para esta reacción y está fuertemente influenciada por la naturaleza del catalizador. Con en este tipo de

catalizadores de Mo-Fe-Mg-Al hay dos centros activos que se desactivan de manera diferente, cinética de desactivación que debe ser tenida en cuenta.

Luego de la desactivación del catalizador, o bien la ralentización de la reacción química debido al impedimento estérico, finaliza el crecimiento de los nanomateriales carbonosos.

Hipótesis del modelo:

-Se asume para este modelo que la fase de carburización-nucleación es instantánea.

-Se tiene en cuenta la desactivación del catalizador.

-Hay dos tipos de centros activos que llevarán diferentes cinéticas de desactivación.

5.1- Modelo cinético de crecimiento de Nanotubos de Carbono.

La fase de carburización de las NPs de Fe, tras la etapa de adsorción de metano, sigue una cinética autocatalítica (Monzón, 2008, Latorre, 2010a) del tipo:

$$(r_s) = \frac{d\theta_s}{dt} = \psi_s * (1 + K_s\theta_s) * (1 - \theta_s) \quad \text{Ec 5.1}$$

θ_s es el grado de carburización, dado por cociente entre la concentración de carbón dentro de la NP, y la máxima posible que se alcanza cuando todo el hierro se encuentra carburizado. El término K_s es una medida del carácter autocatalítico de ésta etapa, de manera que cuando K_s tiendo a cero la carburización sigue una cinética simple de primer orden sin periodo inicial de inducción. Sin embargo, a medida que crece el valor de K_s , la etapa de carburización es inicialmente más lenta, alargando el periodo inicial de inducción observado experimentalmente. ψ_s es la constante cinética de carburización que, para un catalizador dado, depende de las condiciones de reacción, e.g. temperatura y presiones parciales de metano e hidrógeno. (Latorre, Romeo, Cazaña, et al., 2010b; Latorre, Romeo, Villacampa, et al., 2010b).

Los resultados experimentales muestran que no hay un periodo inicial de carburización apreciable, por lo que se ha asumido que la esta etapa es cuasi instantánea, asimiento que θ_s es 1 desde el comienzo de la reacción.

Por otra parte, a partir de la definición de la actividad, $a(t)$, de un catalizador que sufre desactivación, se deduce que:

$$(r_c)_t = (r_c)_0 * a(t) \quad \text{Ec 5.2}$$

Donde $(r_c)_0$ es la velocidad inicial de crecimiento de los nanotubos, i.e. correspondiente al catalizador fresco, y $(r_c)_t$ la velocidad de formación de carbón a lo largo del tiempo, en presencia de la desactivación del catalizador

El flujo de carbono a través de las NPs de Fe, j_C , se ha modelado a partir de la ley de Fick, que, asumiendo difusión unidireccional, se puede expresar como:

$$J_C \left(\frac{\text{molC}}{\text{min} \cdot \text{m}^2} \right) = -D_{c,e} \nabla C_C = -\frac{D_{c,e}}{\rho_{cat}} \frac{dm_C}{dx} \quad \text{Ec 5.3}$$

m_C , que es la concentración de carbono acumulada en el catalizador (gC/gcat), ρ_{cat} es la densidad del catalizador, mientras que $D_{c,e}$ es el coeficiente de difusividad efectiva del carbón (el cual se da entre las interfases 1 y 2 de la Figura 24). A partir de esta expresión la velocidad inicial de formación de CNTs vendrá dada por:

$$(r_c)_0 \left(\frac{\text{molC}}{\text{min} \cdot \text{g}_{cat}} \right) = J_C * S_{Fe} = kc * (C_S - C_F) \quad \text{Ec 5.4}$$

kc es el coeficiente efectivo de transporte de carbono en las nanopartículas de Fe. Este parámetro no solo depende del tamaño de nanopartículas de metal, sino que también del área expuesta, y de la difusividad del carbón en hierro. C_S es la concentración de carbón en interfase gas-metal, mientras que C_F es la concentración de carbón en la interfase metal-nanotubo. S_{Fe} es el área superficial de las NPs de hierro por gramo de catalizador.

Respecto de la velocidad de desactivación, $-da/dt$, el modelo utilizado considera la existencia de dos tipos de centros activos sobre el catalizador. Se ha asumido que la existencia de distintos tipos de centros activos se debe a la diferente interacción metal-soporte que se puede establecer entre las NPs de Fe y el soporte de Mg-Al, la cual es consecuencia del tamaño de partícula del Fe y del protocolo de calcinación de de activación seguido en la preparación del catalizador. Esta asunción implica además que las velocidades de desactivación serán distintas y más importe aun, que los nanomateriales carbonosos obtenidos en cada centro serán diferentes. Esto explica, que tras reacción se suele observar la presencia simultánea tanto de nanotubos de alta calidad, como de nanofibras (CNFs) de mayor diámetro y con un mayor número de defectos estructurales (pero calidad). La hipótesis del modelo es que una mayor interacción del Fe con el soporte, NPs de Fe de menor tamaño, conduce a la formación de CNTs que crecen siguiendo un mecanismo de tipo “*base-growth*”. Sin embargo, las NPs grandes desarrollan una menor interacción con el soporte, sufren modificaciones estructurales severas y forman CNFs e incluso carbón encapsulante que rápidamente desactiva el

catalizador. En este caso, el mecanismo de crecimiento es el denominado “*tip-growth*”. El modelo asigna las fracciones α y β a cada uno de los tipos de centros, de manera que se cumple que $\alpha+\beta=1$. Por tanto, la actividad global del catalizador viene dada por la expresión:

$$a = \alpha * f_{d1} + \beta * f_{d2} \quad \text{Ec 5.5}$$

La cinética de desactivación de cada tipo de centro se asume que son de primer y segundo orden respectivamente. Por tanto, la variación de la actividad de cada uno de ellos, f_{d1} y f_{d2} , viene dada por las siguientes expresiones:

$$f_{d1} = \exp(-\psi_{d1} * t) \quad \text{Ec 5.6}$$

$$f_{d2} = 1/(1 + \psi_{d2} * t) \quad \text{Ec 5.7}$$

ψ_{d1} y ψ_{d2} son las constantes cinéticas de desactivación, que al igual que ψ_s , para cada catalizador también varían con las condiciones de reacción, e.g. temperatura y presiones parciales de metano e hidrógeno. A partir de éstas expresiones, la velocidad de desactivación, r_d , viene dada puede calcularse como:

$$r_d = -\frac{da}{dt} = \psi_{d1} \alpha f_{d1} + \psi_{d2} \beta f_{d2} \quad \text{Ec 5.8}$$

Por otra parte, se sume que la extrusión de los CNTs fuera de las NPs de Fe mantiene muy baja la concentración de carbono en la interfase metal-CNT y por tanto se asume que el valor de C_F es muy bajo en comparación con C_S . Combinando la ecuación 5.2 y las ecuaciones 5.4 a 5.8, y teniendo en cuenta que se ha asumido que la carburización es instantánea, $\theta=1$, puede obtenerse la expresión final de la velocidad de formación de nanotubos de carbono:

$$(rc)_t = j_{c_o} * (\alpha * \exp(-\psi_{d1} * t) + (1 - \alpha)/(1 + \psi_{d2} * t)) \quad \text{Ec 5.9}$$

j_{c_o} es el producto de coeficiente de transporte de carbono y de la concentración de carburo máxima en la NPs, $j_{c_o} = k_c * C_{Sm}$. Éste parámetro mide la velocidad intrínseca de crecimiento de nanotubos de carbono del catalizador fresco, después de su completa carburización. Y también depende de las condiciones de operación. Por otra parte, ya se ha comentado En definitiva, los parámetros del modelo cinético son los siguientes: j_{c_o} , α , ψ_{d1} y ψ_{d2} .

6- Aplicación del modelo cinético a los datos experimentales.

Para evaluar el ajuste del modelo a los datos experimentales obtenidos, se emplean diversos parámetros estadísticos que cuantifican la bondad del ajuste. Este mecanismo descrito en el equipo de trabajo de Antonio Monzón. (Latorre, Romeo, Villacampa, et al., 2010a)

Como se ha mencionado anteriormente, en la termobalanza se obtiene la masa de carbón formada a lo largo de la reacción. A medida que la reacción avanza, se tiene carbón depositado en la cestilla. Por ello se trabaja con la variable conocida como m_c (gC/gcat), es decir, los gramos de carbono generado por cada gramo de catalizador, a lo largo del tiempo de reacción.

En este apartado se expresan ciertos parámetros estadísticos que van a determinar la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales.

El ajuste del modelo se realiza mediante una regresión no-lineal multivariable empleando la herramienta Solver® en Microsoft Excel®. Se conoce la bondad de ese ajuste mediante la maximización de la función objetivo(F.O), conocida como CSM, es decir el Criterio de Selección de Modelos:

$$CSM(F.O) = -\ln(1 - R^2) - \frac{2*p}{n-p} \quad \text{Ec 6.1}$$

Donde p se representa la cantidad de parámetros que tiene el modelo con el cual se ajusta, n se trata del número de puntos experimentales que van a emplearse en esa regresión. Se ha escogido CSM como la función objetivo debido a la correcta discriminación que permite esta función. Ya que se tiene:

$$R^2 = 1 - \frac{SRC}{SRT} \quad \text{Ec 6.2}$$

Se tiene R^2 como el coeficiente de correlación. El cual incluye las siguientes funciones:

$$SRC = \sum_{i=1}^{np} (m_{c,exp} - m_{c,cal})^2 \quad \text{Ec 6.3}$$

Siendo $m_{c,exp}$ la masa de carbono experimental en cada punto de la evolución temporal de la masa en la cestilla de la termobalanza. Mientras que $m_{c,cal}$ es la masa que calcula el modelo para ese mismo punto.

$$SRT = \sum_{i=1}^{np} (m_{c,exp} - m_{c,exp,promedio})^2 \quad \text{Ec 6.4}$$

Este parámetro SRT va a tener en cuenta la masa experimental promedio con $m_{c,exp,promedio}$.

Por un lado, en el primer término del Criterio de Selección de Modelos se tiene el coeficiente correlación, el cual se relaciona con la bondad del ajuste del modelo respecto a los datos experimentales.

En el segundo término se incluye una penalización mientras mayor es el número de parámetros. Es decir, tiene en cuenta la cantidad de parámetros que emplea el modelo. Por ello es correcto emplearlo en este caso en el cual se comparan dos modelos que tendrán diferente número de parámetros.

Los dos diferentes modelos testados tienen en cuenta lo anteriormente reflexionado en relación a los primeros minutos de reacción. Es decir, se compara el modelo general y el que presenta el caso particular de la ausencia de período de inducción, donde la carburización inicial sería muy rápida, prácticamente instantánea, contando así con un modelo simplificado con menor número de parámetros.

A raíz de emplear estos parámetros estadísticos, se visualiza la bondad del ajuste de los dos modelos estudiados. Y se presenta en una tabla de resultados los valores de cada uno de los parámetros del modelo y dados por la estadística.

A continuación, se enuncian otras ecuaciones estadísticas.

$$SRC P = \frac{SRC}{valor\ medio} \quad \text{Ec. 6.5}$$

Con “valor medio” definido como el promedio de todo el experimento de m_C/m_{cat} (masa de carbono/ masa de catalizador inicialmente colocada en la cesta).

$$SRRC = \sum_{m=m_f}^{m=m_{cat}} \left(\frac{m_{C,calc} - m_{C,exp}}{m_{C,exp}} \right)^2 \quad \text{Ec. 6.6}$$

Se define $m_{C,calc}$ como la masa calculada por el modelo que ajusta, $m_{C,exp}$ como la masa experimental obtenida en la termobalanza. Se hará un sumatorio desde el momento inicial del experimento, es decir cuando la masa en la cestilla es solamente correspondiente al catalizador ($m=m_{cat}$), hasta que la masa equivale a la masa final obtenida (m_f).

$$CIM = \ln(SRT/SRC) + \ln\left(\frac{n-p}{p}\right) \quad \text{Ec. 6.7}$$

$$DEE = \sqrt{\frac{SRC}{n-p}} \quad \text{Ec. 6.8}$$

Mientras que la variable que será observada como crítico está relacionada con la distribución t de student, fijando un 95% de confianza para grados de libertad= n-p.

Todos estos parámetros estadísticos enunciados se podrán observar en el apartado siguiente, en las tablas de resultados del ajuste, junto con los valores de los parámetros del modelo que mejor ajusta a las curvas experimentales.

7- Análisis de los datos experimentales mediante el modelo cinético.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la aplicación del modelo cinético a los datos experimentales. La función objetivo utilizada es el denominado Criterio de Selección de Modelos (CSM).

En el Anexo B se adjuntan las gráficas en donde se observan las curvas experimentales obtenidas y las calculadas por este modelo.

7.1- Estudio del efecto de la concentración de reactivos.

Los resultados mostrados en la Figura 8 se han ajustado mediante el modelo cinético plasmado en la ecuación 5.9. Por otra parte, en la Figura B1 del Anexo B, se muestra la comparación de los resultados experimentales y los predichos por el modelo después de cálculos los parámetros mediante regresión no lineal.

Los valores de éstos parámetros cinéticos se muestran en la Tabla 14, donde se presentan también los valores de los principales parámetros estadísticos obtenidos en el ajuste.

Tal como se ha comentado en el apartado 4.1, la actividad catalítica pasa por un máximo en torno a un valor de 2 molar de la concentración de reactivos. Este máximo se ha atribuido a un cambio tanto de las propiedades texturales, observado en Tabla 4, como sobre todo en las propiedades cristalinas de las fases presentes en los catalizadores, en Tabla 3. Así, la combinación de un menor tamaño, 14.3 nm (Tabla 3), de la fase de Fe presente en la muestra de concentración 2 molar, junto con la mejora de las propiedades texturales, Tabla 4, al aumentar la concentración de reactivos explica esta productividad óptima.

Los resultados del modelo cinético indican que el porcentaje de centros activos de tipo α es siempre más bajo que los de tipo β , especialmente para concentraciones elevadas. Teniendo en cuenta que la constante k_{d2} es mayor en todos los casos que k_{d1} , el efecto global del aumento de la concentración de los precursores es una menor estabilidad del

catalizador. Por otra parte, el valor óptimo del parámetro j_{c0} corresponde a la muestra de concentración 2M. En resumen, el modelo indica que el catalizador 2M es el óptimo dada su mayor actividad intrínseca, j_{c0} , menor desactivación k_{d1} y k_{d2} , y mayor porcentaje de centros más estables, α .

Tabla 14- Influencia de la concentración de reactivos sobre los parámetros cinéticos.

Parámetros	0.5 M	1M	2M	4M
j_{c0}	0.098	0.122	0.166	0.058
k_{d1}	0.005	0.009	0.003	0.004
k_{d2}	0.935	0.307	0.243	0.560
α	0.309	0.330	0.396	0.125
β	0.691	0.670	0.604	0.875
Estadística				
SRC	0.030	0.495	0.448	0.228
SRC P	0.013	0.182	0.142	0.339
SRRC	2.852	1.652	1.143	1.799
SRC*SRRC	0.086	0.818	0.512	0.409
valor medio	2.346	2.723	3.159	0.671
SRT	1459.490	1548.378	1911.617	113.469
R2	1.000	1.000	1.000	0.998
CSM	10.783	8.040	8.350	6.203
CIM	16.301	13.541	13.880	11.704
DEE	0.005	0.020	0.019	0.014
n	1240	1220	1255	1220
p	5	5	5	5
t crítico(95%)	1.962	1.962	1.962	1.962

7.2- Estudio del efecto de la carga de Mg

Los resultados mostrados en la Figura 12 se han ajustado mediante el modelo cinético plasmado en la ecuación 5.9. Por otra parte, en la Figura B2 del Anexo, se muestra también la comparación de los resultados experimentales y los predichos por el modelo después de cálculos los parámetros mediante regresión no lineal.

Los valores de éstos parámetros cinéticos se muestran en la Tabla 15, donde se presentan también los valores de los principales parámetros estadísticos obtenidos en el ajuste para éste estudio. Tal como se ha comentado en el apartado 4.2, la actividad catalítica disminuye al aumentar la carga de Mg. Este efecto se explica teniendo en cuenta que al aumenta el contenido en Mg el porcentaje de Fe es menor y por tanto es esperable una menor actividad por gramo de catalizador. Por otra parte, las propiedades de los MNCs son similares en los tres casos.

Tabla 15- Influencia de la carga de Mg sobre los parámetros cinéticos.

<i>Parámetros</i>	Mg1	Mg1.5	Mg2
j_{c0}	0.139	0.122	0.166
k_{d1}	0.018	0.009	0.003
k_{d2}	0.174	0.307	0.243
α	0.472	0.330	0.396
β	0.505	0.670	0.604
<i>Estadística</i>			
SRC	3.590	0.448	5.308
SRC P	0.856	0.142	2.082
SRRC	51.078	1.143	0.609
SRC*SRRC	183.375	0.512	3.235
valor medio	4.196	3.159	2.550
SRT	4472.348	1911.617	1131.215
R2	0.999	1.000	0.995
CSM	7.121	8.350	5.354
CIM	12.927	13.880	10.870
DEE	0.047	0.019	0.066
n	1656	1255	1239
p	5	5	5
t crítico(95%)	1.961	1.962	1.962

Los resultados del modelo cinético indican que, al igual que en el estudio anterior, el porcentaje de centros activos de tipo α es más bajo que los de tipo β . Además, la constante k_{d2} es mayor en todos los casos que k_{d1} , sin embargo, el cociente k_{d2}/k_{d1} aumenta claramente con la carga de Mg, lo que indica que efecto negativo del aumento del contenido de Mg en la estabilidad del catalizador. En definitiva, la mayor actividad de la muestra $Fe_{0.2}Mo_{0.04}Mg$, es debida a su mayor estabilidad, y no tanto a la actividad intrínseca, j_{c0} , que es incluso menor que la de la muestra $Fe_{0.2}Mo_{0.04}Mg_2$.

7.3- A Estudio del efecto de la carga Al

Los resultados mostrados en la Figura 16 se han ajustado mediante el modelo cinético plasmado en la ecuación 5.9. Por otra parte, en la Figura B3 del Anexo, se muestra también la comparación de los resultados experimentales y los predichos por el modelo después de cálculos los parámetros mediante regresión no lineal.

Los valores de éstos parámetros cinéticos se muestran en la Tabla 16, donde se presentan también los valores de los principales parámetros estadísticos obtenidos en el ajuste para éste estudio. Tal como se ha comentado en el apartado 4.3, la actividad catalítica aumenta al añadir Al en la formulación del catalizador, aun en bajas cargas. La presencia de Al en la muestra causa un aumento notable de las propiedades texturales, ver Tabla 10, y cristalinas, Tabla 9, mejorado la dispersión del Fe. Esto hace que la estructura y propiedades de los MNCs obtenidos, mejoren notablemente, pasando de CNFs a CNTs.

Estos resultados se ven claramente reflejado en los valores obtenidos con el modelo cinético, Tabla 16. Así, la presencia de Al cambia drásticamente la distribución de centros activos, pasando a ser los de tipo α , i.e. los de mayor estabilidad, los mayoritarios. Además, la actividad intrínseca, j_{c0} , se duplica al añadir Al al catalizador.

En definitiva, la mayor actividad de la muestra $Fe_{0.2}Mo_{0.04}Mg_2Al_{0.1}$, es debida a su mayor actividad y estabilidad. Estos resultados se deben al hecho de que la adición de Al incrementa la interacción Fe-soporte, favoreciendo que el crecimiento de los CNTs de elevada calidad sea de tipo “*base-growth*”.

Tabla 16- Influencia de la adición de Al sobre los parámetros cinéticos.

<i>Parámetros</i>	Al 0	Al 0.1
j_{c0}	0.166	0.347
k_{a1}	0.003	0.021
k_{a2}	0.243	0.617
α	0.396	0.868
β	0.604	0.132
<i>Estadística</i>		
SRC	5.308	0.275
SRC P	2.082	0.079
SRRC	0.609	0.842
SRC*SRRC	3.235	0.231
valor medio	2.550	3.468
SRT	1131.215	1261.740
R2	0.995	1.000
CSM	5.354	8.423
CIM	10.870	13.941
DEE	0.066	0.015
n	1239	1241
p	5	5
t crítico(95%)	1.962	1.962

7.4- Estudio del efecto de la carga de Mo

Los resultados mostrados en la Figura 20 se han ajustado mediante el modelo cinético plasmado en la ecuación 5.9. Por otra parte, en la Figura B4 del Anexo, se muestra también la comparación de los resultados experimentales y los predichos por el modelo después de cálculos los parámetros mediante regresión no lineal.

Los valores de éstos parámetros cinéticos se muestran en la Tabla 17, donde se presentan también los valores de los principales parámetros estadísticos obtenidos en el ajuste para éste estudio. Tal como se ha comentado en el apartado 4.4, la actividad catalítica aumenta al incrementar el contenido en Mo en el catalizador. Ni las propiedades texturales, Tabla 12, ni las cristalinas, Figura 19, se ven modificadas significativamente por el incremento del contenido en Mo. Por otra parte, la estructura y propiedades de los MNCs obtenidos es similar en los 3 casos.

Los valores de los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 17 indican que el efecto promotor del Mo se traduce en un aumento tanto de la actividad del catalizador, j_{Co} , como de la estabilidad de ambos tipos de centros activos, tipo α , k_{d1} , y tipo β , k_{d2} .

Tabla 17- Parámetros de ajuste del modelo cinético para la cantidad de Mo en los catalizadores.

Parámetros	Mo0.02	Mo0.03	Mo0.04
j_{Co}	0.054	0.101	0.166
k_{d1}	0.056	0.018	0.003
k_{d2}	0.760	0.408	0.243
α	0.426	0.337	0.396
β	0.574	0.663	0.604
Estadística			
SRC	0.081	0.075	5.308
SRC P	0.114	0.106	2.082
SRRC	0.346	0.336	0.609
SRC*SRRC	0.028	0.025	3.235
valor medio	0.712	0.705	2.550
SRT	77.113	74.736	1131.215
R2	0.999	0.999	0.995
CSM	6.845	6.898	5.354
CIM	12.356	12.388	10.870
DEE	0.008	0.008	0.066
n	1233	1206	1239
p	5	5	5
t crítico(95%)	1.962	1.962	1.962

8- Conclusiones

En éste *Trabajo de Fin de Máster* se ha estudiado la aplicación de catalizadores de Fe-Mg-Al, utilizando Mo como metal promotor de la actividad catalítica, para la reacción de descomposición de metano.

El objetivo principal de éste TFM ha sido analizar la influencia de la composición (e.g. relación Fe/Mo) de los catalizadores preparados, sobre la productividad a hidrógeno y a nanotubos de carbono de alta calidad.

Los catalizadores han sido sintetizados por el denominado método de los citratos, y el estudio experimental ha comprendido el análisis de la influencia de distintas variables de síntesis: a) concentración de citratos y de los reactivos metálicos (nitratos de Fe, Mo, Mg y Al), en la disolución inicial; b) composición final del catalizador, expresada a través de las relaciones Fe /Mo, Fe /(Mg+Al) y Mg/Al.

Respecto de los resultados experimentales obtenidos se puede concluir que:

a) Efecto de la concentración de reactivos. La actividad catalítica pasa por un máximo en torno a un valor de 1 molar con la concentración de reactivos. Este máximo se ha atribuido a un cambio tanto de las propiedades texturales, ver Tabla 4, como sobre todo en las propiedades cristalinas de las fases presentes en los catalizadores.

b) Efecto de la carga de Mg: La actividad catalítica disminuye al aumentar la carga de Mg, lo cual es al hecho de al aumentar el contenido en Mg, disminuye el porcentaje de Fe y por tanto su actividad por gramo de catalizador. No obstante, las propiedades de los MNCs no se ven modificadas.

c) Efecto de la adición de Aluminio al catalizador de FeMoMg: La actividad catalítica aumenta al añadir Al en la formulación del catalizador, aun en bajas cargas. La presencia de Al en la muestra causa un aumento notable de las propiedades texturales y cristalinas, mejorado la dispersión del Fe y la estructura y propiedades de los MNCs obtenidos, pasando de CNFs a CNTs. Estos resultados se indican que la adición de Al incrementa la interacción Fe-soporte, favoreciendo que el crecimiento de los CNTs de elevada calidad sea de tipo “base-growth”.

d) Efecto del aumento del Molibdeno: La actividad catalítica aumenta al incrementar el contenido en Mo en el catalizador. Sin embargo, ni las propiedades texturales, ni las cristalinas se ven modificadas significativamente por el incremento del contenido en Mo.

El efecto promotor del Mo se traduce en un aumento tanto de la actividad del catalizador, j_{Co} , como de la estabilidad de ambos tipos de centros activos, tipo α , k_{d1} , y tipo β , k_{d2} . La estructura y propiedades de los MNCs obtenidos es similar en los 3 casos.

Bibliografía

- A. Monzón. (2024). *Carbonaceous Nanomaterials. Thermodynamics, Kinetics and Catalysis*. Notas personales.
- Bernard, P., Stelmachowski, P., Broś, P., Makowski, W., & Kotarba, A. (2021). Demonstration of the Influence of Specific Surface Area on Reaction Rate in Heterogeneous Catalysis. *Journal of Chemical Education*, 98(3), 935–940. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c01101>
- Brukh, R., & Mitra, S. (2006). Mechanism of carbon nanotube growth by CVD. *Chemical Physics Letters*, 424(1–3), 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.04.028>
- Cazaña, F., Latorre, N., Tarifa, P., Labarta, J., Romeo, E., & Monzón, A. (2018). Synthesis of graphenic nanomaterials by decomposition of methane on a Ni-Cu/biomorphic carbon catalyst. Kinetic and characterization results. *Catalysis Today*, 299, 67–79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.056>
- Cazaña, F., Latorre, N., Tarifa, P., Royo, C. J., Sebastián, V., Romeo, E., Centeno, M. A., & Monzón, A. (2022). Performance of AISI 316L-stainless steel foams towards the formation of graphene related nanomaterials by catalytic decomposition of methane at high temperature. *Catalysis Today*, 383, 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.12.003>
- Chen, D., Christensen, K., Ochoa Fernandez, E., Yu, Z., Totdal, B., Latorre, N., Monzon, A., & Holmen, A. (2005). Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *Journal of Catalysis*, 229(1), 82–96. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.017>
- Chen, X., Pang, X., & Fauteux-Lefebvre, C. (2023a). The base versus tip growth mode of carbon nanotubes by catalytic hydrocarbon cracking: Review, challenges and opportunities. *Carbon Trends*, 12, 100273. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2023.100273>
- Chen, X., Pang, X., & Fauteux-Lefebvre, C. (2023b). The base versus tip growth mode of carbon nanotubes by catalytic hydrocarbon cracking: Review, challenges and opportunities. *Carbon Trends*, 12, 100273. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2023.100273>
- Chen, X., Pang, X., & Fauteux-Lefebvre, C. (2023c). The base versus tip growth mode of carbon nanotubes by catalytic hydrocarbon cracking: Review, challenges and opportunities. *Carbon Trends*, 12, 100273. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2023.100273>
- Dijon, J., Szkutnik, P. D., Fournier, A., Goislard de Monsabert, T., Okuno, H., Quesnel, E., Muffato, V., De Vito, E., Bendiab, N., Bogner, A., & Bernier, N. (2010). How to switch from a tip to base growth mechanism in carbon nanotube growth by catalytic chemical vapour deposition. *Carbon*, 48(13), 3953–3963. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.064>
- Dubey, P., Choi, S.-K., Kim, B., & Lee, C.-J. (2012). Synthesis of thin-multiwalled carbon nanotubes by Fe-Mo/MgO catalyst using sol-gel method. *Carbon Letters*, 13(2), 99–108. <https://doi.org/10.5714/CL.2012.13.2.099>

- Fakeeha, A. H., Ibrahim, A. A., Khan, W. U., Seshan, K., Al Otaibi, R. L., & Al-Fatesh, A. S. (2018). Hydrogen production via catalytic methane decomposition over alumina supported iron catalyst. *Arabian Journal of Chemistry*, *11*(3), 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.06.012>
- Gohier, A., Ewels, C. P., Minea, T. M., & Djouadi, M. A. (2008). Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size. *Carbon*, *46*(10), 1331–1338. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.05.016>
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, *354*(6348), 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, *363*(6430), 603–605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>
- Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.-M., & Dubois, Ph. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, *63*(3), 100–125. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>
- Latorre, N., Romeo, E., Cazaña, F., Ubieto, T., Royo, C., Villacampa, J. I., & Monzón, A. (2010a). Carbon Nanotube Growth by Catalytic Chemical Vapor Deposition: A Phenomenological Kinetic Model. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(11), 4773–4782. <https://doi.org/10.1021/jp906893m>
- Latorre, N., Romeo, E., Cazaña, F., Ubieto, T., Royo, C., Villacampa, J. I., & Monzón, A. (2010b). Carbon Nanotube Growth by Catalytic Chemical Vapor Deposition: A Phenomenological Kinetic Model. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(11), 4773–4782. <https://doi.org/10.1021/jp906893m>
- Latorre, N., Romeo, E., Villacampa, J. I., Cazaña, F., Royo, C., & Monzón, A. (2010a). Kinetics of carbon nanotubes growth on a Ni–Mg–Al catalyst by CCVD of methane: Influence of catalyst deactivation. *Catalysis Today*, *154*(3–4), 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.065>
- Latorre, N., Romeo, E., Villacampa, J. I., Cazaña, F., Royo, C., & Monzón, A. (2010b). Kinetics of carbon nanotubes growth on a Ni–Mg–Al catalyst by CCVD of methane: Influence of catalyst deactivation. *Catalysis Today*, *154*(3–4), 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.065>
- Maria, K. H., & Mieno, T. (2017). Production and Properties of Carbon Nanotube/Cellulose Composite Paper. *Journal of Nanomaterials*, *2017*, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2017/6745029>
- Monzón, A., Latorre, N., Ubieto, T., Royo, C., Romeo, E., Villacampa, J. I., Dussault, L., Dupin, J. C., Guimon, C., & Montieux, M. (2006). Improvement of activity and stability of Ni–Mg–Al catalysts by Cu addition during hydrogen production by catalytic decomposition of methane. *Catalysis Today*, *116*(3), 264–270. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.085>
- Monzon, A., Lolli, G., Cosma, S., Mohamed, S. B., & Resasco, D. E. (2008). Kinetic Modeling of the SWNT Growth by CO Disproportionation on CoMo Catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *8*(11), 6141–6152. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.SW21>
- Moodley, P., Loos, J., Niemantsverdriet, J. W., & Thüne, P. C. (2009). Is there a correlation between catalyst particle size and CNT diameter? *Carbon*, *47*(8), 2002–2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.046>
- Ping, D., Wang, C., Dong, X., & Dong, Y. (2016). Co-production of hydrogen and carbon nanotubes on nickel foam via methane catalytic decomposition. *Applied Surface Science*, *369*, 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.074>

- Shang, Z., Huang, S., Xu, X., & Chen, J. (2009). Mo/MgO from avalanche-like reduction of MgMoO₄ for high efficient growth of multi-walled carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1), 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.022>
- Shelepova, E. V., Maksimova, T. A., Bauman, Y. I., Ayupov, A. B., Mishakov, I. V., & Vedyagin, A. A. (2024a). Factors affecting conversion of methane-hydrogen mixtures into nanostructured carbon and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 82, 662–672. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.455>
- Shelepova, E. V., Maksimova, T. A., Bauman, Y. I., Ayupov, A. B., Mishakov, I. V., & Vedyagin, A. A. (2024b). Factors affecting conversion of methane-hydrogen mixtures into nanostructured carbon and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 82, 662–672. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.455>
- Yoshida, H., Shimizu, T., Uchiyama, T., Kohno, H., Homma, Y., & Takeda, S. (2009). Atomic-Scale Analysis on the Role of Molybdenum in Iron-Catalyzed Carbon Nanotube Growth. *Nano Letters*, 9(11), 3810–3815. <https://doi.org/10.1021/nl9019903>
- Zhou, W., Han, Z., Wang, J., Zhang, Y., Jin, Z., Sun, X., Zhang, Y., Yan, C., & Li, Y. (2006). Copper Catalyzing Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Substrates. *Nano Letters*, 6(12), 2987–2990. <https://doi.org/10.1021/nl061871v>

Anexo A- Cálculos para síntesis de catalizadores

En este Anexo se especificará la formulación y cantidad de reactivos que se han empleado para cada uno de los catalizadores sintetizados en los estudios presentados a lo largo del Trabajo.

Teniendo en cuenta los reactivos empleados y la formulación catalítica a la que se quiere llegar, se realizan los siguientes cálculos.

Siendo PM el peso molecular, a los moles de reactivos calculados como: $V_{dn}(L)/M_{dn}$. Por otra parte, b representa la relación molar correspondiente a cada uno de los metales, al cual se le añadirá su correspondiente subíndice adjunto para simplificar notación.

Mientras que el coeficiente $b_{\text{ácido cítrico}}$ se calcula como la sumatoria de los coeficientes de los compuestos metálicos presentes, y el coeficiente b de la urea se calcula como $b_{\text{ácido cítrico}} * 5$, por optimizaciones previas realizadas en el equipo.

A su vez se tiene:

$$c = \sum_{i=0}^{i=6} b_i$$

Una vez realizados estos cálculos, se emplearán para la síntesis de cada uno de los catalizadores empleados en este Trabajo de Fin de Máster.

En Anexos se adjunta la cantidad de cada uno de los reactivos que se ha empleado para cada síntesis realizada.

Tabla A1- Cálculos realizados para preparar disolución inicial en la síntesis de catalizadores por método de los citratos.

Precursor	PM precursor (g/mol)	Moles	Masa (g)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	403.99	$a * b_{\text{Fe}}/c$	Moles a añadir $*PM_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} =$
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.41	$a * b_{\text{Mg}}/c$	Moles a añadir $*PM_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375.13	$a * b_{\text{Al}}/c$	Moles a añadir $*PM_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	1235.86	$a * b_{\text{Mo}}/c$	Moles a añadir $* \frac{PM_{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}}}{7}$
Ácido cítrico	192.13	$a * b_{\text{Ácido cítrico}}/c$	Moles a añadir $*PM_{\text{Ácido cítrico}}$
Urea	60.06	$a * b_{\text{Urea}}/c$	Moles a añadir $*PM_{\text{Urea}}$

Se han desarrollado distintos catalizadores en los que se han estudiado la influencia de la concentración, cantidad de Mg y Mo, y la adición de Al a la formulación de catalizadores. Los listados de catalizadores sintetizados se recogen en la Tabla 2.

Por otra parte, como se ha explicado anteriormente, se emplea el método de los citratos, donde, primero, se realiza una disolución acuosa. Se ha estudiado relativo a esto, cómo afecta la concentración de esta disolución de partida.

A raíz de eso, para este trabajo se tiene:

Con el objetivo de simplificar la notación, se va a emplear como formulación la siguiente forma: $Mo_xFe_yMg_zAl_k$, partiendo de la Tabla A1 puede trazarse las siguientes equivalencias $x=b_{Mo}$; $y=b_{Fe}$, $z=b_{Mg}$; $k=b_{Al}$.

A raíz de eso, se especifican diferentes estudios, los cuales se enumeran a continuación:

1- Estudio de la concentración de la disolución de citratos.

2- Estudio de $Mo_{0.04}Fe_{0.2}Mg_z$.

Para este estudio se sintetizan tres distintos catalizadores: $z=1$; $z=1.5$; $z=2$.

Mientras tanto, para este estudio se han sintetizado cuatro diferentes catalizadores: 0.5M; 1M; 2M; 4M.

3- Estudio del efecto de la adición de Aluminio. $Mo_{0.04}Fe_{0.2}Mg_2Al_k$

Para observar esta comparación, se sintetizan tres catalizadores con $k=0$; $k=0.1$ $k=2$.

4- Efecto del molibdeno $Mo_xFe_{0.2}Mg_2$. Para realizar este estudio se tienen tres catalizadores diferentes, con $x=0.02$; $x=0.03$; $x=0.04$.

- Estudio de concentraciones:

Para ejecutar este estudio se ha fijado el volumen total de disolución, el cual será 190 ml, y se ha variado la cantidad de reactivos introducidos para lograr concentraciones 0.5M, 1M, 2M y 4M, con formulación $Mo_{0.04}Fe_{0.2}Mg_{1.5}$

Para ello se han ejecutado los cálculos detallados en la memoria de este Trabajo. A continuación, se especificará la masa de cada uno de los reactivos empleados. Cabe destacar que las tablas serán presentadas con cuatro cifras decimales, ya que se ha tenido especial cuidado para tener la mayor precisión posible a alcanzar con la balanza que se tiene en el laboratorio.

Tabla A2- Masa en gramos empleada de cada uno de los reactivos empleados para síntesis de catalizadores en estudio de concentraciones.

Fe(NO ₃) ₃	Mg(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Ácido cítrico	Urea	Catalizador
0.6302	2.9999	0.0551	10.4299	16.3020	0.5M
1.2604	5.9997	0.1102	10.4299	16.3020	1M
2.5208	11.9995	0.2203	10.4299	16.3020	2M
5.0416	23.9990	0.4407	10.4299	16.3020	4M

- Estudio de cantidad de Mg:

Luego de los resultados obtenidos al evaluar diversas concentraciones de disolución de citratos, se ha optado por ejecutar todas las síntesis posteriores con una disolución 2M, volumen total de 190ml.

A raíz de ello, se tiene que en el estudio de cantidad de Mg, los reactivos introducidos en la disolución han sido colocados en las siguientes cantidades:

Tabla A3- Masa en gramos empleada de cada uno de los reactivos empleados para síntesis de catalizadores en estudio de cantidad de Mg.

Fe(NO ₃) ₃	Mg(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Ácido cítrico	Urea	Catalizador
3.5372	11.2253	0.3092	10.4299	16.3020	Fe _{0.2} Mo _{0.04} Mg
2.5208	11.9995	0.2203	10.4299	16.3020	Fe _{0.2} Mo _{0.04} Mg _{1.5}
1.9581	12.4280	0.1711	10.4299	16.3020	Fe _{0.2} Mo _{0.04} Mg ₂

- Estudio de la adición de Al:

En este segmento se ha buscado comparar la adición de una pequeña cantidad de Al a los catalizadores para observar el efecto en la calidad y cantidad de nanotubos formados.

Nuevamente se ha trabajado con una disolución de citratos 2M.

Tabla A4- Masa en gramos empleada de cada uno de los reactivos empleados para síntesis de catalizadores en estudio de adición de Al.

Fe(NO ₃) ₃	Mg(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Ácido cítrico	Urea	Al(NO ₃) ₃	Catalizador
1.9581	12.4280	0.1711	10.4299	16.302	0	Mo _{0.04} Fe _{0.2} Mg ₂
1.8744	11.8969	0.1638	10.4299	16.302	0.8703	Mo _{0.04} Fe _{0.2} Mg ₂ Al _{0.1}

- Estudio de la cantidad de Mo:

En este caso, en el cual se ha estudiado el efecto de la adición de molibdeno. En este caso también se ha buscado lograr una disolución 2M en 190ml de disolución, al igual que en

los dos estudios anteriores. Los cálculos de adición de reactivos que han sido necesarios para alcanzar esto, han sido los siguientes:

Tabla A5- Masa en gramos empleada de cada uno de los reactivos empleados para síntesis de catalizadores en estudio de cantidad de Mo.

Fe(NO ₃) ₃	Mg(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Ácido cítrico	Urea	Catalizador
1.9758	12.5400	0.0863	10.4299	16.3020	Mo _{0.02} Fe _{0.2} Mg ₂
1.9669	12.4838	0.1289	10.4299	16.3020	Mo _{0.03} Fe _{0.2} Mg ₂
1.9581	12.4280	0.1711	10.4299	16.3020	Mo _{0.04} Fe _{0.2} Mg ₂

Anexo B- Visualización gráfica del ajuste del modelo estudiado a los datos experimentales obtenidos.

En este Anexo se muestran diversas gráficas donde se puede observar la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

Estas gráficas representan en línea punteada la curva obtenida mediante el modelado matemático y en línea continua las curvas experimentales extraídas del reactor termogravimétrico.

Como se observa, el modelo escogido no solo es riguroso física y químicamente, sino que también representa un buen ajuste para la reacción durante sus 180 minutos de extensión.

A su vez, y como se ha realizado anteriormente, se agruparán las reacciones según los estudios realizados. Es decir, para los diferentes estudios de concentración o de proporción de cantidad añadida de metales, se presentarán los resultados experimentales vs. calculados con el modelo.

La variable mC, representa masa de carbono, y se refieren, al igual que en el resto del trabajo, a las curvas obtenidas de evolución de masa entre la masa de catalizador inicialmente empleado, en el caso de las curvas denominadas “mC Exp”.

En cambio, las curvas denominadas con la leyenda “mC Calc”, y presentan línea discontinua, son referidas a las curvas obtenidas mediante el modelo cinético estudiado, luego de ajustar sus parámetros en Microsoft Excel® mediante Solver®.

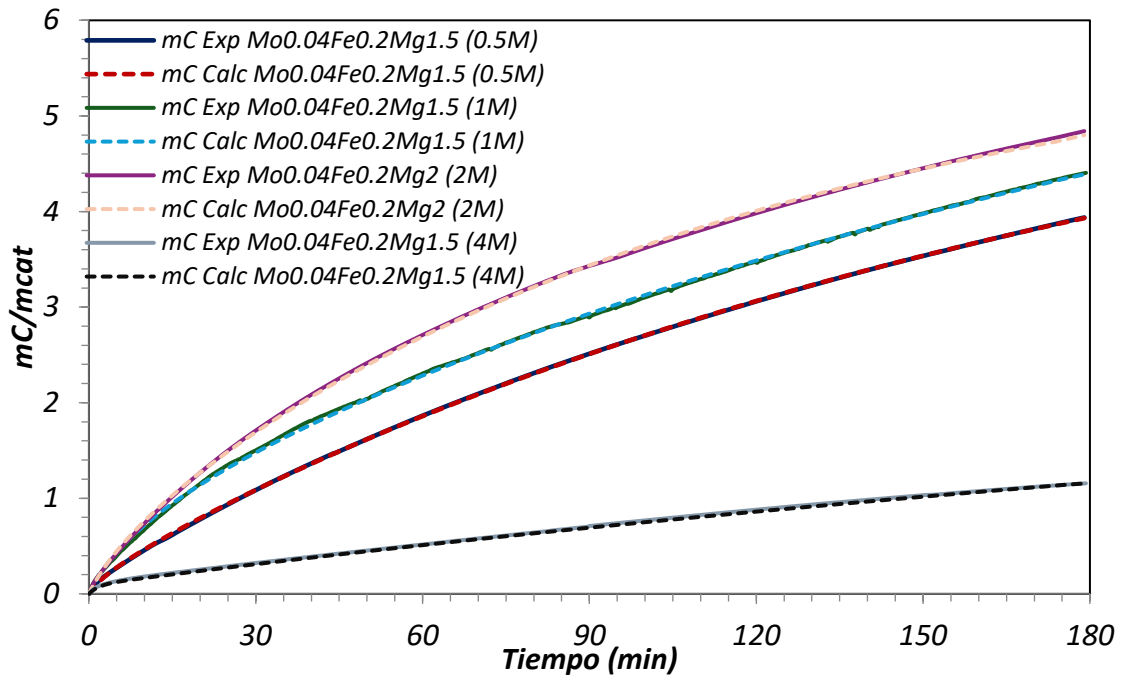


Figura B1- Ajuste del modelo para distintas concentraciones de reactivos.

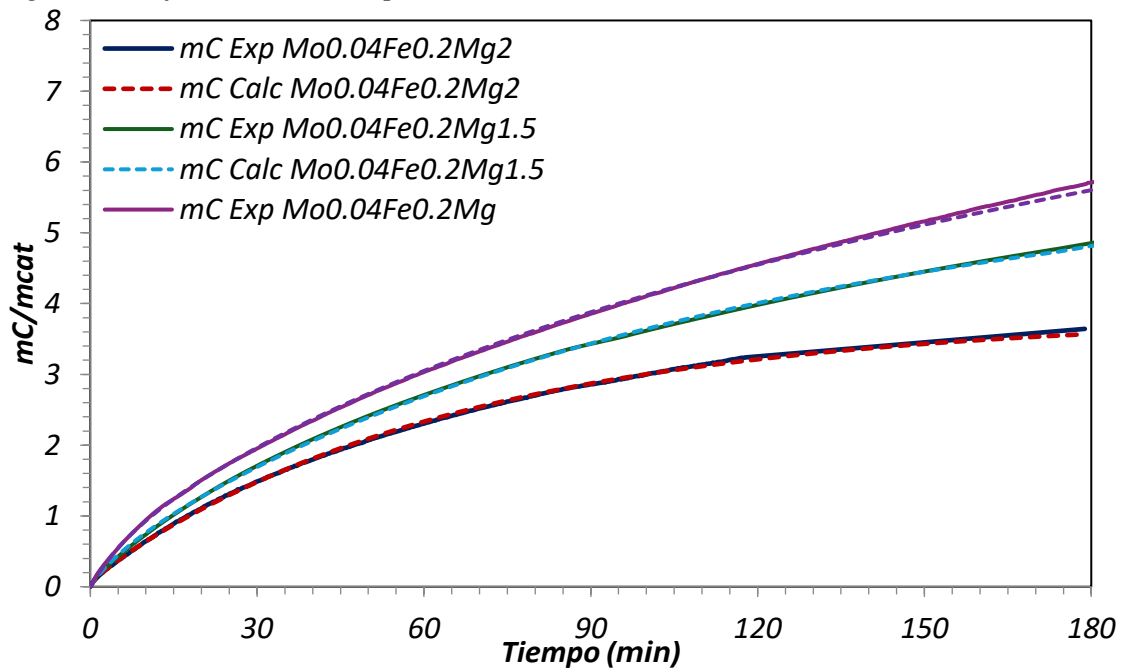


Figura B2- Ajuste del modelo para distintas cantidades de Mg.

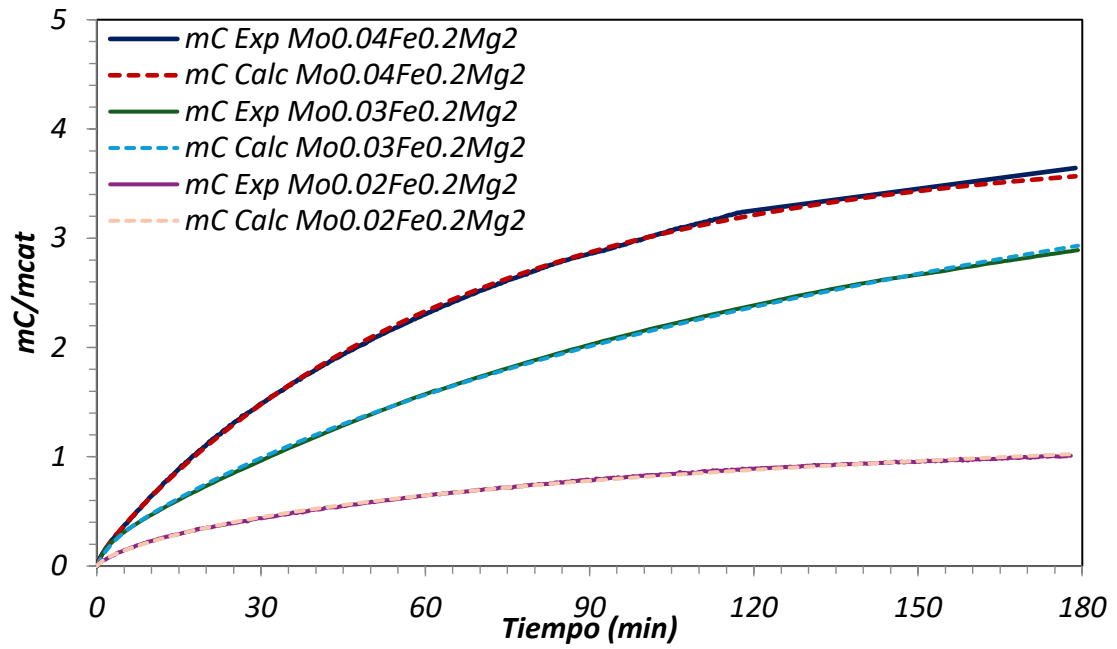


Figura B3- Ajuste del modelo para distintas cantidades de Mo.

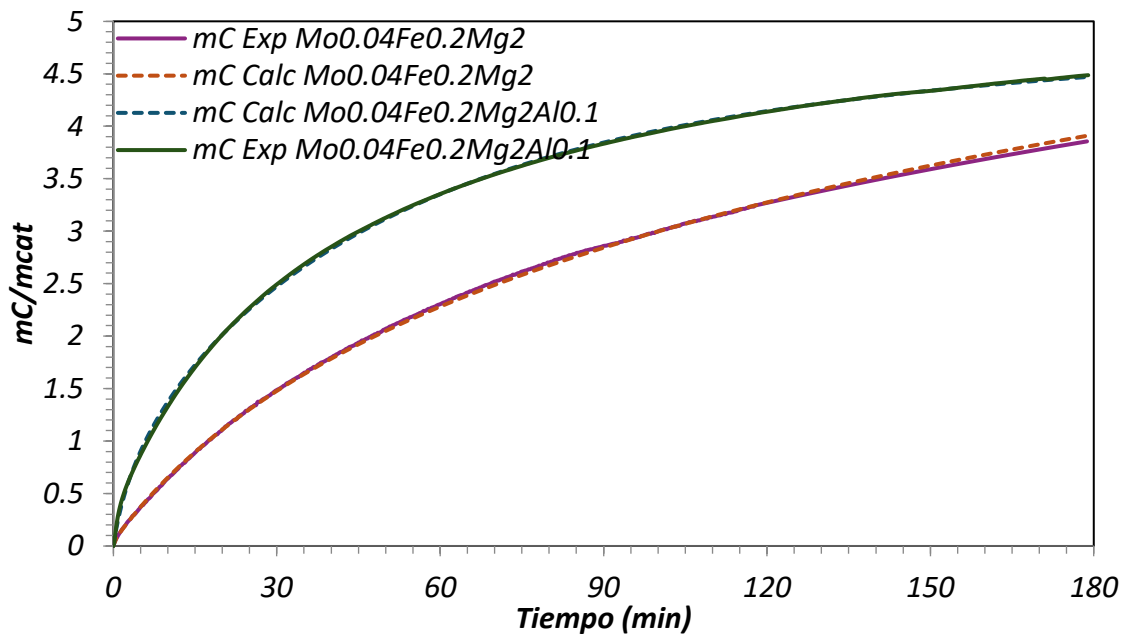


Figura B4- Ajuste del modelo para la adición de Al a catalizador.