

Producción de hidrógeno mediante descomposición térmica catalítica de metano en reactores rotativos



Mikel Belsué-Echeverría
Ainhoa Unzurrunzaga-Iturbe
Susana Pérez-Gil
Aitziber Olano-Olarrá
Jon Zuñiga-Palacio

Licenciado en Ciencias Químicas
Ingeniera Química
Licenciado en Ciencias Químicas
Ingeniera Química
Ingeniero Industrial

INASMET-TECNALIA. Dpto. de Bioenergía, Paseo Mikeletegi, 2 – 20009 San Sebastian.
Tfno: +34 943 003705. mikel.belsue@tecnalia.com; aunzurru@inasmets.es; sperez@inasmets.es;
aitzi_06@hotmail.com; jon.zuniga@tecnalia.com

Recibido: 12/07/2010 • Aceptado: 15/11/2010

Hydrogen production by means of catalytic thermal decomposition of methane in rotary reactors

ABSTRACT

- The decomposition of the methane by means of a thermal and catalytic process (DTC) has been widely studied previously. The process to laboratory level, either in moving bed or fluidized bed, has been optimized, mainly with metallic catalysts, obtaining an efficiency of hydrogen production nearby to the maximum theoretically fixed by the thermodynamic, depending on the temperature of reaction.

A rotary reactor designed by Inasmet-Tecnalia to carry out the process of Catalytic Thermal Decomposition (DTC) of methane has been investigated in order to achieve the CO_x-free production of hydrogen. The aim of the present work is to study the efficiency of this type of reactor, in a pilot scale, for a continuous production of hydrogen. A reactor such as, specifically designed, offers excellent fluidodynamic properties for the route DTC, though the optimization of the design in the scale that one has worked was not an object of the study.

The trials, carried out in this reactor, allow the study of the influence of operating conditions such as the temperature reaction, the action of the different types of catalyst in the bed, the flow of methane, and the residence times, with a view to optimizing the parameters adjusted for the specific technology used. Likewise, there has been studied the nature of the carbon obtained as by-product with a view to his economic valorisation.

The results have been compared with the best published information referred to the same process using traditional processes (fixed bed and fluidized bed). The result demonstrates that the process is highly competitive taking into account the methane conversion, turning out to be the most favorable for the economic reasons, the simplification of the process, and the facility of scale-up. Equally, the system permits continuous operation which is of special interest facing his transfer to the industrial tissue.

- Keywords:** hydrogen, production, catalytic, thermal decomposition (CTD), catalysers.

RESUMEN

La descomposición del metano por medio de un proceso térmico y catalítico (DTC) ha sido ampliamente estudiada con anterioridad. El proceso a nivel de laboratorio, tanto en reactores de lecho fijo como de lecho fluidizado, ha sido optimizado, fundamentalmente con catalizadores metálicos, obteniendo una eficiencia de producción de hidrógeno cercana al máximo teórico fijado por la termodinámica en función de la temperatura de reacción.

Un reactor rotativo diseñado por Inasmet-Tecnalia para llevar a cabo el proceso de Descomposición Catalítica Térmica (DTC) de metano ha sido investigado cara a la producción de hidrógeno libre de CO₂. El objetivo del trabajo presentado aquí es estudiar la eficacia de este tipo de reactor, a escala piloto, y para la producción de hidrógeno en continuo. Este reactor, en particular, ofrece propiedades fluidodinámicas excelentes para la ruta DTC, si bien no era objeto del estudio la optimización del diseño en la escala que se ha trabajado.

Las pruebas realizadas en este reactor, han permitido estudiar la correlación de diferentes parámetros de proceso, tales como la temperatura de reacción, la acción de los tipos diferentes de catalizador en el lecho, el flujo de metano, el tiempo de residencia, con la conversión en hidrógeno del gas de partida. Asimismo, se ha estudiado la naturaleza del carbono obtenido como subproducto con vistas a su valorización.

Los resultados obtenidos han sido comparados con los mejores datos publicados referidos al mismo proceso utilizando procesos tradicionales (lecho fijo y lecho fluidizado). El resultado demuestra que el proceso es altamente competitivo en cuanto a la conversión del metano, resultando favorable en cuanto a los aspectos económicos de la producción, la simplificación del proceso, y la facilidad de escalado. Igualmente, el sistema permite la operación en continuo lo cual es de especial interés para su transferencia al tejido industrial.

Palabras clave: hidrógeno, producción, descomposición, térmica catalítica, catalizadores.

1. INTRODUCCIÓN

El actual modelo energético basado en los combustibles fósiles presenta graves problemas de sostenibilidad tanto por la limitación de recursos disponibles como por los problemas asociados a la emisión de C_2 . Entre las alternativas que se estudian con mayor énfasis, el uso del hidrógeno como vector energético de futuro resulta de especial atractivo ligado con la utilización de pilas de combustibles (Fuel Cells) debido a su elevada eficiencia para la transformación en energía eléctrica.

Habitualmente, el método más utilizado para la producción de hidrógeno en grandes cantidades es el denominado Reformado de Metano con Vapor, *Steam Methane Reforming* (SMR) [3,4]. Sin embargo, este proceso emite grandes cantidades de CO_2 , las cuales deberían ser capturadas y almacenadas. En este caso, el coste de hidrógeno se estima que se incrementaría entre un 20 y un 50 por ciento, siempre refiriéndose a grandes plantas centralizadas [3]. En estas circunstancias, la Descomposición Térmica Catalítica del Gas Natural (DTC) es una alternativa muy interesante para producir una corriente de hidrógeno libre de óxidos de carbono [5].

Por otra parte, para poner en práctica una política de descentralización de los recursos energéticos, el hidrógeno debería ser producido en pequeñas plantas descentralizadas. De esta manera, podría imaginarse un escenario de implantación de una red de estaciones de suministro subsidiarias cercanas a las instalaciones de producción [4]. Este escenario serviría igualmente en el caso en que se optase por el suministro de hidrógeno mezclado con gas natural para aplicaciones domésticas e industriales, sirviendo de etapa intermedia hacia una economía basada en el vector hidrógeno [6, 7].

Finalmente, otro factor a considerar en el balance económico de la producción de hidrógeno por DTC es el valor del carbono obtenido como subproducto de la reacción, el cual puede alcanzar un alto valor comercial en función de sus características, las cuales dependen a su vez de las condiciones de reacción [2] y del tipo de catalizador utilizado [8].

1.1. PROCESOS DE DESCOMPOSICIÓN: CATALIZADORES

La DTC es un proceso termocatalítico en el cual se introduce metano en el reactor, produciéndose su descomposición en hidrógeno y carbono. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Habitualmente, el proceso de catálisis se realiza a través de dos familias distintas de catalizadores, los metálicos y los de base carbono [9]. Los catalizadores carbonosos muestran algunas ventajas, fundamentalmente el hecho de que no necesitan una separación posterior del material de carbono formado como subproducto, así como un menor coste económico. Por otro lado, permiten trabajar a altas temperaturas. Por el contrario, los rendimientos de los procesos asociados a estos materiales son más bajos que en el caso de los de naturaleza metálica.

En esta línea, los catalizadores metálicos muestran gran actividad a diferentes temperaturas, incluso por debajo de los 600 °C. De acuerdo a la literatura existente [9], la mayoría de los metales de transición presenta actividad catalítica para este proceso, siendo los de base níquel los más estudiados hasta el momento actual [10-14]. Estos catalizadores presentan un intervalo amplio de actividad que va de temperaturas tan bajas como 500 °C hasta 800 °C.

Existen, igualmente, varios estudios reflejados en bibliografía con el Fe como metal base del agente catalítico [15], si bien este elemento suele emplearse en combinaciones binarias con otros metales de transición. A diferencia de los anteriores, los catalizadores base hierro son más activos por encima de 850 °C [9].

1.2. PROCESOS DE DESCOMPOSICIÓN: REACTORES

Debido a las características del proceso de DTC, la mayoría de autores que han publicado sobre la producción en continuo de hidrógeno se han decantado por la utilización de un reactor de tipo lecho fluidizado [9, 13, 16]. Las razones principales se basan en el buen contacto sólido-gas que ofrece este tipo de reactor con una distribución homogénea del catalizador. Sin embargo, tanto desde el punto de vista del propio proceso, como desde la óptica del escalado a nivel industrial, existen una serie de inconvenientes que conviene tener en cuenta. Básicamente, los requerimientos fluidodinámicos del lecho catalítico limitan el rango de las condiciones de operación, y, por otra parte, existen problemas de atrición en el lecho, clásicos en este tipo de procesos. Por tanto, con el fin de escalar el proceso a niveles industriales superando en lo posible los problemas previsibles, se ha optado por desarrollar un nuevo concepto de proceso basado en la utilización de reactores rotativos, operando en continuo, con la ventaja de que son fáciles de operar, sencillos en cuanto a control de proceso, baratos, y muy conocidos por el sector industrial.

1.3. ALCANCE DEL ESTUDIO

El trabajo presentado en este artículo se basa en los primeros resultados obtenidos por Tecnalia en el proceso de DTC de metano, trabajando en un reactor cuyo lecho catalítico está sometido a un movimiento rotativo, a escala piloto.

El reactor diseñado no tiene restricciones básicas en cuanto a la alimentación del catalizador y del gas de entrada, operaciones que se realizan en continuo con sencillez.



Fig. 1: Reactor con lecho rotativo y control de temperatura y atmósfera

Asimismo, el tipo de proceso utilizado no tiene problemas de atrición de material y se consigue una buena transferencia de calor a través de toda la masa del lecho. Por último, se consigue mediante el movimiento rotativo y el diseño interno del reactor (ver Fig.2), una adecuada distribución homogénea del catalizador y una elevada eficiencia de reacción.

A partir del proceso comentado, se ha estudiado la influencia de las condiciones de operación (temperatura, alimentación del catalizador, flujo de metano y tiempo de reacción) en la conversión de metano en hidrógeno. Los resultados obtenidos han sido comparados con resultados previos obtenidos en laboratorio, así como con los mejores encontrados en la bibliografía correspondiente a los procesos actualmente más eficientes, siendo en todos los casos muy similares.



Fig. 2: Sistema de avance del material en el reactor

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. MATERIALES

Los catalizadores empleados se basan en compuestos de Ni (65 wt%) soportados en un compuesto mezcla de sílice y

alúmina, preparado en los propios laboratorios de Inasmet. El material se prepara mediante el método de humedad incipiente y es sometido a etapas posteriores de secado (a 110°C durante 4 horas) y calcinación (a 450°C durante 4 horas). La fase activa para el proceso de DTC de metano es el níquel metálico. Por lo tanto, antes de la reacción de descomposición el catalizador se somete a una reducción in situ bajo las siguientes condiciones: Flujo de $H_2 = 50$ ml/min, Temperatura de reducción = 650 °C/10h, rampa de calentamiento de 1°C/min.

2.2. ENSAYOS DE ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

El reactor utilizado para llevar a cabo los ensayos es un tubo cilíndrico de 53 mm. de diámetro interno y 480 mm de longitud. Un dispositivo provisto de palas deflectoras es utilizado para simular el efecto de un horno rotativo convencional. El conjunto responde a un diseño específico basado en simular los parámetros esenciales que regulan las condiciones de procesado en un horno de estas características.

Una vez cerrado y cargado el reactor, éste es introducido en una cámara de calefacción eléctrica, cuya temperatura, así como la del interior del cilindro se controlan mediante termopares conectados a un equipo de control.

Se utiliza como gas de ensayo metano de alta pureza (Air Products-99.0%), siendo su flujo regulado mediante el correspondiente rotámetro. Con objeto de minimizar la posibilidad de formación de gradientes de temperatura elevados en el seno del catalizador, éste es diluido con un material inerte.

La etapa de precalentamiento es realizada en una atmósfera inerte para prevenir la oxidación de catalizador en altas temperaturas. Una vez alcanzada la temperatura deseada se introduce el metano según el flujo deseado (ver la Figura 3). Para determinar la evolución de la concentración H_2 en función del tiempo de reacción, la composición del gas de salida es analizada por un cromatógrafo de gases equipado con dos columnas empaquetadas diferentes y un detector de hilo caliente (HWD). Igualmente, se utiliza un analizador de gases en continuo (modelo URAS 10E, Hartmann y Braun) para excluir la presencia de gases tales como CO_2 u O_2 , lo que garantiza que la reacción ha sido conducida en una atmósfera sin aire y no se produce oxidación de carbono durante el proceso.

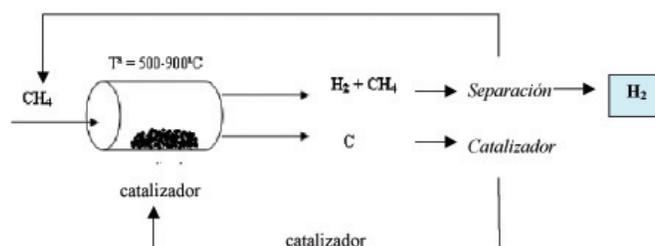


Fig. 3: Diagrama de producción de hidrógeno por descomposición termocatalítica de metano (DTC)

De otra parte, la cantidad de carbón depositado durante la reacción es determinada por la diferencia de peso al principio y al final del sólido catalítico. La conversión de metano se calcula en base a la estequiometría de la reacción de descomposición.

La bibliografía indica que los factores más influyentes para el comportamiento del proceso son el caudal de metano, la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción. En consecuencia, éstos son los parámetros que se han controlado a lo largo de los diferentes ensayos realizados. Las condiciones de operación en las cuales se han llevado a cabo los ensayos son las que se presentan en la Tabla 1.

Ensayo	T ^a (°C)	m _{cat} (g)	Q _{CH₄} (L/h)	t _r (h)
1	700	8	16	4.5
3	750	4	10	7.3
4	750	8	10	4.5
5	750	8	25	4.5
7	750	8	10	1.0
8	750	12	25	4.5
9	750	12	16	4.5
2	850	4	16	4.5
6	850	8	16	4.5
10	850	8	10	4.5

Tabla 1: Matriz de ensayos de DTC

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL CARBONO

La apariencia morfológica, la textura y el tamaño del catalizador han sido estudiados mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) Jeol JSM 5910 LV acoplado a detectores EDS y WDS para el análisis cualitativo-cuantitativo, y detectores BES y SEI para la generación de las imágenes. La estructura del carbono depositado se ha determinado mediante la técnica espectroscópica Raman. El equipo utilizado es un espectroscopio Raman Microscope de la marca Renishaw. El tipo de carbono obtenido se ha determinado mediante análisis termogravimétrico (TGA) del producto sólido llevado a cabo en una termobalanza de la marca Setaram, modelo TGA 92-16.18.

3. RESULTADOS

3.1. ACTIVIDAD CATALÍTICA E INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las condiciones de operación así como los resultados de cada ensayo quedan recogidos en la Tabla 2. Quedan indicados los datos de conversión final de CH₄ (X_{CH₄}) en base al balance molar del carbono durante la reacción y la cantidad de carbono producido por gramo de catalizador (g_C/g_{cat}).

Run	T ^a (°C)	m _{cat} (g)	Q _{CH₄} (L/h)	t _r (h)	X _{CH₄} (%)	gC/gcat
1	700	8	16	4.57	35.0	1.61
3	750	4	10	7.33	30.4	2.77
4	750	8	10	4.52	45.4	1.27
5	750	8	25	4.52	34.5	2.43
7	750	8	10	1.00	62.8	0.39
8	750	12	25	4.50	42.0	1.97
9	750	12	16	4.50	45.4	1.40
2	850	4	16	4.45	26.5	2.42
6	850	8	16	4.52	37.8	1.76
10	850	8	10	4.50	42.3	1.20

Tabla 2: Resultados de los ensayos de DTC

La caracterización de los gases de salida indica que los únicos compuestos presentes en la corriente son el H₂ y el CH₄. Por lo tanto, queda asegurada la ausencia de gases tales como el CO, CO₂ u O₂.

La producción de hidrógeno ha sido estudiada en función de los parámetros más influyentes: la temperatura de reacción, la carga del catalizador, el flujo de metano alimentado y el tiempo de reacción. El análisis de los resultados obtenidos se muestra en los siguientes párrafos.

• Efecto de la temperatura de reacción

En la Fig.4 y la Fig.5 se muestra la evolución de la producción de H₂ en ensayos llevados a cabo a diferentes temperaturas.

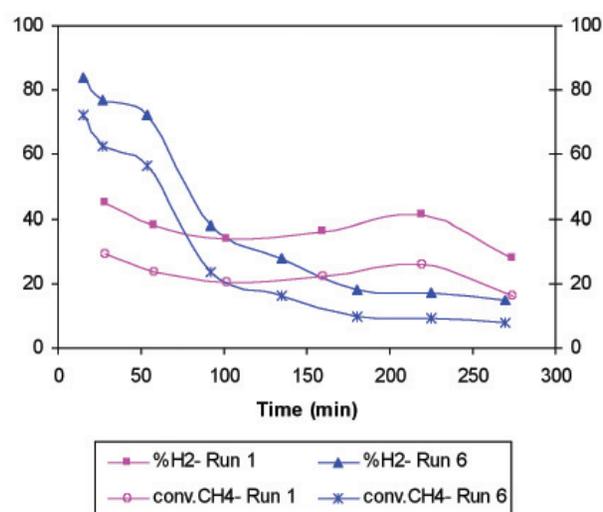


Fig.4: Efecto de la temperatura en la producción de H₂ y la conversión de CH₄, m_{cat} = 8 g; Q_{CH₄} = 16.8 L/h; Run 1: 700°C; Run 6: 850°C

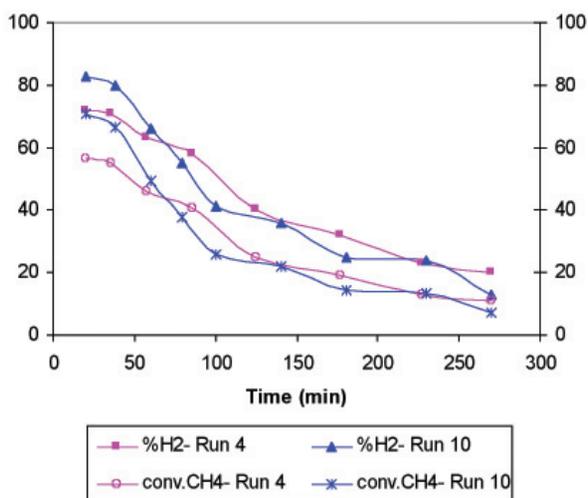


Fig. 5: Efecto de la temperatura en la producción de H₂ y la conversión de CH₄
 $m_{cat} = 8 \text{ g}$; $Q_{CH_4} = 10 \text{ L/h}$; **Run 4**: 750°C; **Run 10**: 850°C

Se observa que a mayores temperaturas la concentración inicial de H₂, y como consecuencia la conversión de metano, aumenta. A 700°C se obtiene una concentración de H₂ aproximada del 40%, lo que equivale a una conversión del 25% (Fig. 4). A 850°C la actividad catalítica inicial es mucho mayor, y se ha llegado a obtener una concentración inicial de hasta un 84%, es decir, una conversión del 72%. Sin embargo, a esta temperatura la actividad del catalizador disminuye rápidamente, por lo que la conversión final llega a ser prácticamente la misma para el tiempo de reacción considerado. Esto se debe a la mayor velocidad de deposición del carbono sobre la superficie del catalizador y la relativamente baja velocidad de difusión de éste, provocando así su desactivación por encapsulamiento del centro activo [13]. Es posible llegar a un cierto equilibrio entre ambos aspectos operando a 750°C. A esta temperatura se logra una alta concentración de H₂ inicial, 72% vol, y la velocidad de desactivación es similar a la observada a 850°C. Por lo tanto, atendiendo a los valores de conversión y el consumo de energía asociados al calentamiento del reactor, se concluye que la temperatura de operación óptima para el reactor de lecho móvil es de 750°C. Los resultados obtenidos son acordes con los mejores encontrados en la literatura [11, 12].

• Efecto de la carga de catalizador

La carga catalítica empleada es otro de los parámetros con mayor influencia sobre el proceso de DTC. En un rango entre 4 g. y 8 g. de catalizador se observa que tanto las conversiones puntuales como finales aumentan con una mayor cantidad de catalizador. Esta tendencia se repite independientemente del resto de las condiciones de operación, tal y como se puede observar en las Fig. 6 y Fig. 7. No obstante, el aumento en la conversión inicial resulta más evidente a mayores

temperaturas, 850°C, y mayores caudales, 16 L/h, llegando a existir un 30% de diferencia en la concentración de H₂ (Fig. 5).

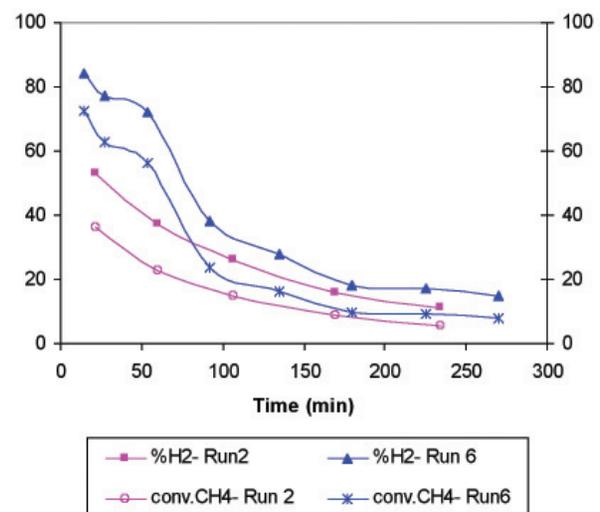


Fig. 6: Efecto de la carga de catalizador en la producción de H₂ y la conversión de CH₄
 $T^o = 850^\circ\text{C}$; $Q_{CH_4} = 16.8 \text{ L/h}$; **Run 2**: $m_{cat} = 4 \text{ g}$; **Run 6**: $m_{cat} = 8 \text{ g}$

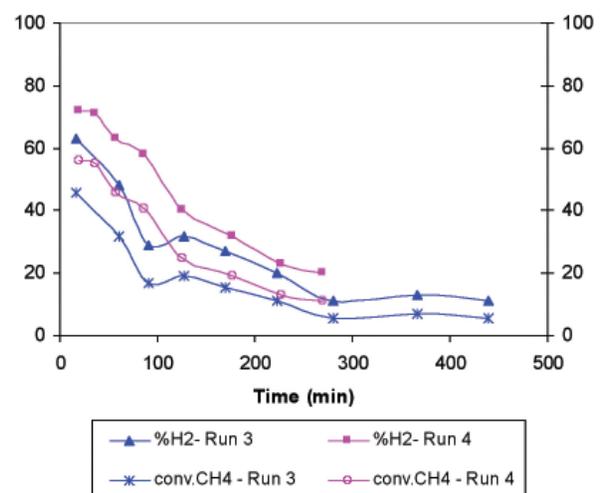


Fig. 7: Efecto de la carga de catalizador en la producción de H₂ y la conversión de CH₄
 $T^o = 750^\circ\text{C}$; $Q_{CH_4} = 10 \text{ L/h}$; **Run 3**: $m_{cat} = 4 \text{ g}$; **Run 4**: $m_{cat} = 8 \text{ g}$

Sin embargo, tal y como muestra la Fig. 8, existe una cantidad de catalizador óptima dentro del rango de valores estudiados, a partir de la cual, el aumento de la conversión debido a una mayor carga catalítica es mínimo.

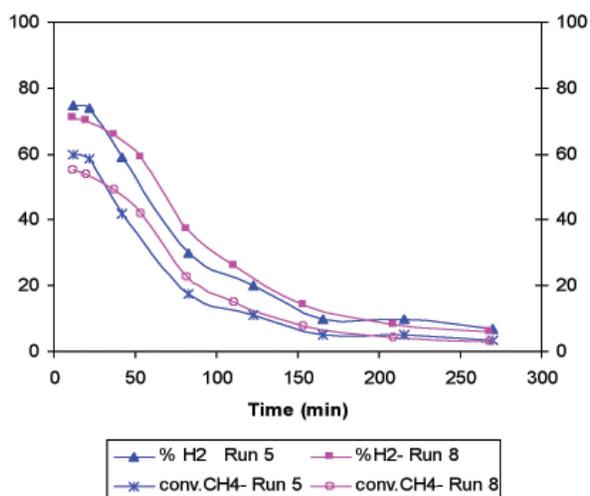


Fig. 8: Efecto de la carga de catalizador en la producción de H_2 y la conversión de CH_4 , $T^o = 750^oC$; $Q_{CH_4} = 25$ L/h; **Run 5:** $m_{cat} = 8$ g; **Run 8:** $m_{cat} = 12$ g

• Efecto del caudal de metano alimentado

El efecto del caudal de metano alimentado sobre la producción de H_2 también ha sido estudiado en este trabajo.

La conversión específica en los primeros minutos es algo mayor para flujos superiores. A pesar de ello, este aumento acelera la velocidad de desactivación del catalizador. Este efecto comienza a reflejarse rápidamente, por lo que el valor de conversión final disminuye para mayores flujos de CH_4 . Como se mencionó anteriormente, este fenómeno se produce debido al aumento de la velocidad de deposición del carbono, como consecuencia de una mayor velocidad espacial. En esta situación la velocidad de difusión del carbono llega a ser demasiado baja y el carbono producido adopta una forma amorfa, encapsulando los sitios activos y conduciéndolo a su desactivación [13].

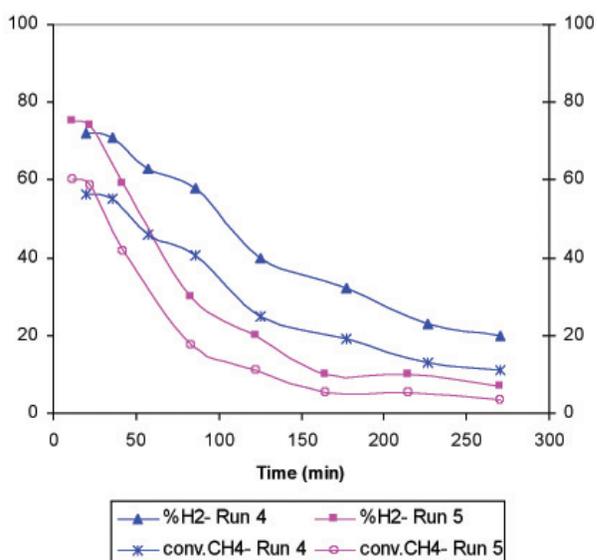


Fig. 9: Efecto del caudal de CH_4 alimentado en la producción de H_2 y la conversión de CH_4 , $m_{cat} = 8$, $T^o = 750^oC$; **Run 4:** $Q_{CH_4} = 10$ L/h. **Run 5:** $Q_{CH_4} = 25$ L/h;

Se puede concluir que a velocidades espaciales más altas la conversión final disminuye para el tiempo de reacción considerado. Ver Figura 9 y 10.

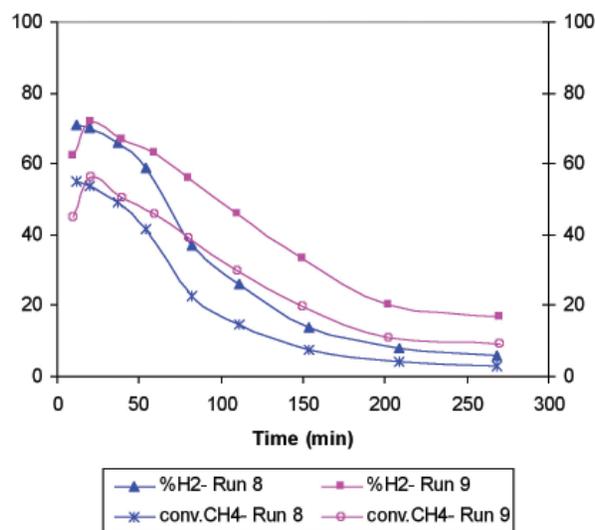


Fig. 10: Efecto del caudal de CH_4 alimentado en la producción de H_2 y la conversión de CH_4 , $m_{cat} = 12$, $T^o = 750^oC$; **Run 8:** $Q_{CH_4} = 25$ L/h. **Run 9:** $Q_{CH_4} = 16.8$ L/h

• Efecto del tiempo de reacción

La evolución de la concentración de H_2 con respecto al tiempo refleja de forma clara la influencia del tiempo de reacción en un proceso catalítico, como es el caso de la DTC de metano.

El tiempo de reacción resulta de gran interés a la hora de realizar el diseño de un reactor continuo de lecho rotatorio. Éste determinará en gran medida el tiempo de residencia de las partículas de catalizador dentro del reactor en función de la conversión que se quiera obtener.

3.2. APLICACIONES DE MEZCLAS CH_4/H_2

El único producto gaseoso obtenido en el proceso de DTC en la planta piloto diseñada en este estudio es una mezcla de H_2 y CH_4 no reaccionado. La concentración de H_2 de salida varía en función de las condiciones de operación en las que se lleva a cabo el proceso, por lo que en cada caso la mezcla de gases puede ser sometida a diferentes procedimientos para su posterior aplicación.

Tanto el metano como el hidrógeno pueden emplearse como combustibles por separado en motores de combustión interna [6, 17], lo que requiere una fase previa de separación de la corriente de salida. La inexistencia de compuestos como CO o CO_2 facilita la fase de purificación de esta mezcla, reduciendo las etapas posteriores necesarias y el coste de la obtención de una corriente de H_2 de alta pureza.

El uso de membranas puede ser uno de los métodos con mayor desarrollo a futuro para la obtención de un hidrógeno lo suficientemente puro para su aplicación, por ejemplo, en

pilas de combustible. Teniendo en cuenta la composición de la mezcla de gases y su temperatura de salida, alrededor de los 300°C, las membranas metálicas soportadas resultan las más adecuadas para su uso en la separación de la mezcla H_2/CH_4 , ya que permiten trabajar a altas temperaturas y no presentan incompatibilidades con los compuestos presentes en la corriente de salida.

Para solventar los inconvenientes del uso del metano e hidrógeno puros y facilitar el paso de un sistema basado en los combustibles fósiles a otro basado en el hidrógeno, la aplicación directa de la mezcla H_2/CH_4 puede ser de gran interés [6,7, 17].

El uso de estas mezclas gaseosas en los motores de combustión interna actuales requiere que la proporción de los gases sea tal que la velocidad de combustión de la mezcla resultante sea similar a la de los combustibles actuales, entre el 10-20% de H_2 en el caso de sustitución de la gasolina, y un 5-15% en el caso de sustitución del gasoil [17]. Existen publicaciones [20] que hacen referencia al uso de mezclas con un contenido entre 28% y 36% de H_2 , y la posibilidad de llegar hasta un 50%. Porcentajes mayores pueden crear problemas en cuanto al almacenamiento y la seguridad. Por lo tanto, las corrientes gaseosas de salida obtenidas en esta investigación, bajo determinadas condiciones de operación, podrían encontrar su aplicación como combustibles en motores de combustión interna. Actualmente, éstos no necesitan grandes cambios para su uso con combustibles gaseosos, a parte de la adquisición de cilindros de almacenamiento de gas comprimido, reguladores de presión y carburadores, todos ellos disponibles comercialmente. Sin embargo, la mezcla de gases deberá ser sometida a una etapa de compresión antes de su uso.

3.3. CARACTERIZACIÓN DEL CARBONO FORMADO

3.3.1. SEM (Microscopio Electrónico de Barrido)

Las siguientes imágenes muestran la apariencia morfológica del carbono depositado sobre la superficie del catalizador en uno de los diversos ensayos realizados. En la Fig. 11 se puede observar que el producto obtenido se presenta principalmente

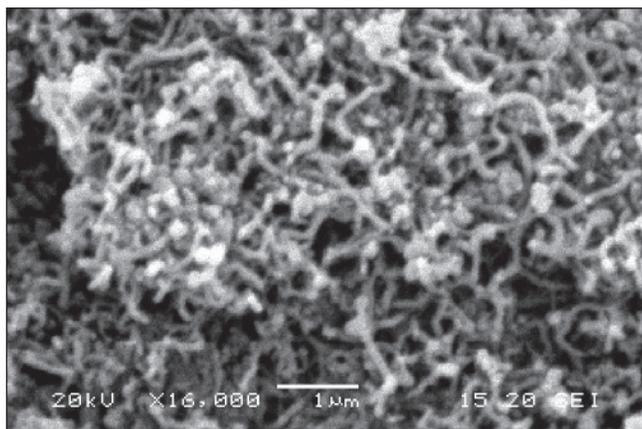


Fig.11: Imagen SEM (x16, 000) de la muestra de carbono (Run 4)

como carbono amorfo entre el que se intercalan redes de filamentos.

Las imágenes SEM no proporcionan datos cuantitativos sobre la cantidad de cada uno de los tipos de carbono presentes en las muestras. Sin embargo, la caracterización de muestras de carbono correspondientes a ensayos realizados a mayor temperatura y para un tiempo de reacción menor indican que el producto sólido obtenido se trata del mismo tipo de carbono, es decir, carbono amorfo y redes de filamentos.

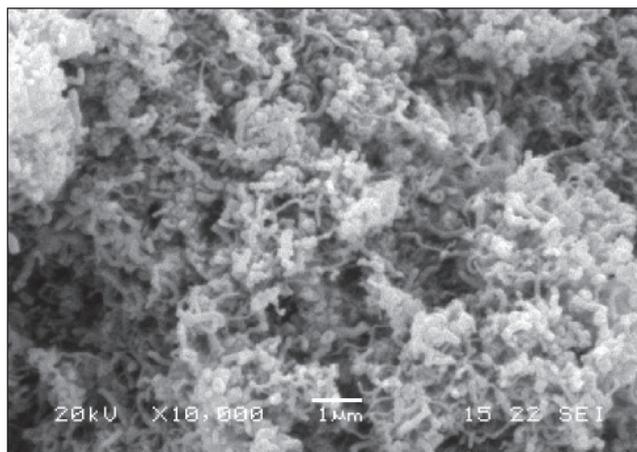


Fig.12: Imagen SEM (x10, 000) de la muestra de carbono (Run 10)

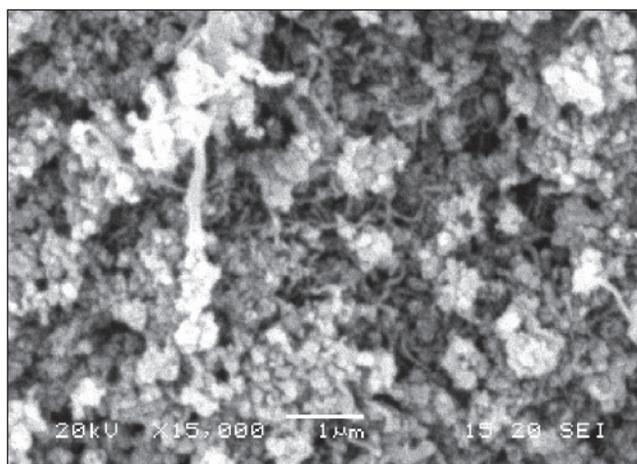


Fig.13: Imagen SEM (x15, 000) de la muestra de carbono (Run 5)

Por lo tanto, se deduce que la variación de los parámetros objeto de estudio, en el rango en el que se han llevado a cabo los ensayos, no influyen de forma apreciable en las características cualitativas del carbono formado. El resto de las muestras analizadas no se muestran debido a la similitud con las presentadas aquí.

3.3.2. Espectroscopía Raman

El espectro resultante de la caracterización mediante Espectroscopía Raman se muestra en la Fig.14. El espectro muestra dos principales bandas, el pico a 1550 cm^{-1} (banda

G) corresponde al grado de grafitización del carbono, mientras que el pico a 1348 cm^{-1} (banda D) se asocia a la presencia de defectos o desórdenes inducidos en el material. Observando las imágenes SEM, así como atendiendo a los resultados de la TGA, se descarta la presencia de grafito en la muestra, por lo que la intensidad del pico G corresponde a la presencia de los filamentos de carbono. La mayor intensidad de la banda D indica una mayor proporción de compuestos con una estructura desordenada, en este caso, atribuidos principalmente a la presencia de carbono amorfo. No obstante, tal y como se ha podido observar en las imágenes SEM, parte de los filamentos se encuentran rotos y desestructurados, lo que hace aumentar aún más el desorden de la muestra, y como consecuencia la intensidad del pico D.

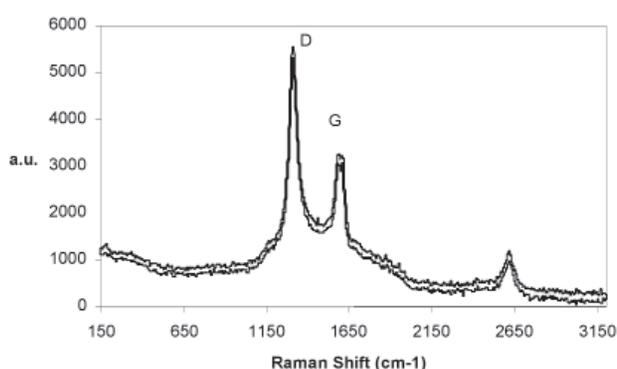


Fig. 14: Espectro Raman del carbono obtenido a 750°C

3.3.3. Análisis termogravimétrico

Los resultados del análisis termogravimétrico de la muestra de carbono se representan gráficamente en la siguiente Fig. 15.

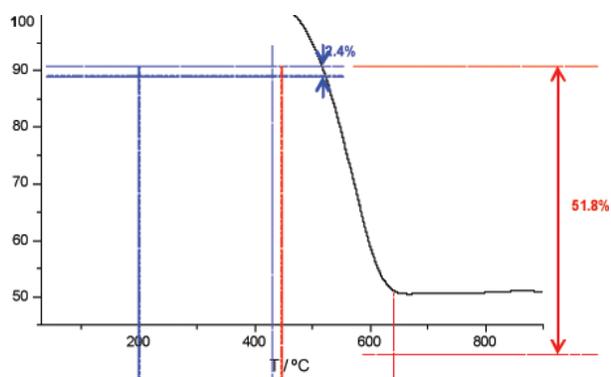


Fig. 15: Resultados TGA de la muestra de carbono

Se observa una primera ganancia de peso a partir de unos 200°C que corresponde a un 2,4% de la muestra analizada. En base a investigaciones previas, se conoce que alrededor de esa temperatura el Ni se oxida cuando se somete a una atmósfera oxidante, por lo que la ganancia de peso se asocia a la formación de óxidos de Ni, proveniente del catalizador.

Seguidamente, existe una gran pérdida de peso entre 417°C y 675°C , de un 51,8%. Tanto el carbono amorfo ($\approx 450^{\circ}\text{C}$) como los nanotubos de carbono ($\approx 500\text{-}650^{\circ}\text{C}$ en función del tipo de nanotubo) llegan a oxidarse dentro de ese rango de temperatura, por lo que se deduce que alguno de los dos, o ambos tipos de carbono, se encuentran presentes en la muestra. A partir de 650°C no se observa ninguna variación de peso, lo cual indica que no existe ningún otro tipo de carbono, tal como el grafito, cuya temperatura de oxidación es aproximadamente de 900°C . El porcentaje restante se atribuye a la presencia del material inerte empleado para diluir el lecho catalítico, el cual se oxida a temperaturas mayores que 1200°C .

3.3.4. Aplicaciones del carbono

Hoy en día, el carbono es un producto que puede encontrar aplicación en diversas áreas tales como la producción de carburos metálicos [5], obtención de absorbentes para el almacenamiento de hidrógeno [21,22] e incluso como soporte catalítico [23], siempre dependiendo de su estructura y morfología.

No obstante, la separación del carbono formado de la muestra es complicada, y en ciertas condiciones no resulta rentable su recuperación. Por lo tanto, además de su uso en los diferentes sectores mencionados, es conveniente plantear otras opciones como la transformación de ese carbono en otro producto, por ejemplo gas de síntesis, mediante el proceso de regeneración del catalizador.

Como en toda reacción catalítica, el catalizador presenta una vida limitada, tal y como se ha podido observar en los ensayos realizados. En el proceso de DTC la formación del carbono y su deposición sobre la superficie del catalizador es la causante de su desactivación, por lo que la eliminación del carbono formado es el factor clave para la recuperación y reutilización del catalizador.

La regeneración del catalizador se puede llevar a cabo principalmente por dos métodos: gasificación con vapor de agua o CO_2 , u oxidación con una corriente de aire o un gas oxidante. La gasificación con vapor de agua presenta varias ventajas con respecto a los demás procesos, ya que el producto obtenido es una mezcla de CO y H_2 , es decir, gas de síntesis [24-26]. Por otro lado, el compuesto activo del catalizador, el Ni, se mantiene en su forma metálica después de haber sido sometido al proceso [25], lo que la etapa posterior de reducción se ve facilitada. Una vez regenerado, el catalizador podría ser recirculado al sistema en un proceso de producción de hidrógeno continuo.

Hay que tener en cuenta que el proceso de regeneración produce CO_2 en cantidades análogas a las que se producirían por combustión del metano generador del carbono, con lo que se pierde el efecto positivo de la tecnología DTC con respecto a la no generación de óxidos carbonosos. En este sentido, y dada la gran cantidad de hidrógeno (y carbono) formados por gramo de metal, puede resultar oportuna la no regeneración del catalizador dentro del contexto del proceso.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo confirman que la Descomposición Térmica Catalítica de CH_4 es un proceso apto para la producción de H_2 libre de emisiones de CO_2 , ya que el H_2 y el CH_4 no reaccionado son los únicos componentes detectados en la corriente de gases de salida. Esta mezcla puede utilizarse directamente como combustible o bien proceder a su separación y obtener así una corriente de H_2 de alta pureza. En un proceso en continuo, el metano no reaccionado puede ser recirculado al sistema como alimentación.

Por otra parte, se ha demostrado que la utilización de un reactor de lecho rotatorio proporciona buenos resultados en el proceso estudiado, ya que se obtienen concentraciones de hasta un 70-80% de hidrógeno en el gas de salida, lo que equivale a una conversión del 54-66% de metano. Estos valores son comparables con aquellos que se recogen en bibliografía [10-13,16] para otro tipo de reactores, que sin embargo resultan mucho menos sencillos y escalables desde el punto de vista industrial, lo que supone un gran ventaja competitiva debido a la sencillez de operación de estos hornos y al bajo coste global del proceso.

Las condiciones de operación estudiadas indican que, de forma general, a mayores temperaturas y carga catalítica, la concentración inicial de H_2 aumenta. No obstante, a altas temperaturas, el centro activo pierde su capacidad de actuación debido a la gran cantidad de carbono depositado sobre la superficie del catalizador. El mismo efecto se observa con un aumento del caudal de CH_4 alimentado. Por lo tanto, a pesar de que el valor máximo de concentración de H_2 puede ser superior al indicado anteriormente, globalmente, resulta más rentable trabajar a temperaturas no superiores a los 750°C y limitando la relación entre la carga catalítica total y el caudal del gas metano alimentado.

Por último, las técnicas de caracterización empleadas indican que el carbono generado se trata de una mezcla de filamentos y carbono amorfo, con mayoría de carbono estructurado sin llegar a formar depósitos grafiticos. Este tipo de material puede ser utilizado en diferentes aplicaciones como refuerzo, en fabricación de "composites", en infraestructuras de diverso tipo, carreteras, etc. La comercialización de este carbono ayuda a rentabilizar el proceso, si bien la reducción de emisiones de CO_2 asociadas al secuestro de este carbono, tiene en sí mismo un valor elevado en función de las cuotas o créditos de CO_2 equivalentes.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Yndurain F. "Energía: Presente y futuro de las diversas tecnologías". Madrid: Academia Europea de Ciencias y Arte, 2005.
- [2] Zabalza I. et al. "Hidrógeno y Pilas de Combustible: Estado de la técnica y posibilidades en Aragón"; Cuarte (Huesca): Departamento de Industria, Comercio y Turismo de Aragón, 2005.
- [3] Llanes-Hurtado JI, Moratilla-Sota BY "El hidrógeno y la energía". Madrid: Universidad Pontificia de Comillas, 2007. Colección Avances de Ingeniería vol. 2. 184 p. ISBN: 978-84-932772-9-1.
- [4] Botas JA, Calles JA, Dufour J et al. "La economía del hidrógeno-Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI". Móstoles (Madrid): Biblioteca Digital de la OEI, 2005.

- [5] Moliner R. "Producción y almacenamiento de Hidrógeno". Fronteras de La Energía, Benasque (Huesca), 2009.
- [6] Estévez E, Hourri A, Bénard P, "Desarrollo del gas natural en Argentina como una vía de introducción del hidrógeno". 9th Congress of International Association of Natural Gas Vehicles (IANGV), Buenos Aires (Argentina), 2004.
- [7] Grac JM, Arrieta AA, Burbano HJ "Análisis comparativo de las propiedades de combustión de las mezclas metano-hidrógeno con respecto al metano"; University of Antioquia, Medellín (Colombia), 2006.
- [8] Takenaka S, Ogihara H, Yamanaka I, et al. "Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime"; Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, 2001.
- [9] Muradov N. "Thermocatalytic CO_2 -Free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels: Final Report". Florida Solar Energy Center, Cocoa (Florida), 2003.
- [10] Takenaka S et al. "Decomposition of methane over supported-Ni catalyst: effects of the supports on the catalytic lifetime"; *Applied Catalyst- Marzo 2001*, pp. 101-110.
- [11] Takenaka S et al. "Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber", *Journal of Catalysis - Diciembre 2002*, pp. 79-87.
- [12] Moliner R et al.; "Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics"; Documentos del CSIC; 2005; Madrid.
- [13] Weizhong Q et al.; "Production of hydrogen and carbon nanotubes from methane decomposition in a two-stage fluidized bed reactor"; *Applied Catalysis A: General, Volume 260, Issue 2, April 2004*, pp. 223-228
- [14] Aiello R, Fiscuss J, et al. "Hydrogen production via direct cracking of methane over Ni/SiO₂: catalyst deactivation and regeneration", *Applied Catalysis A: General, Volume 26, Issue 192, February 2000*, pp. 227-234.
- [15] Shah N et col. "Catalytic conversion to hydrogen and high value carbon" *United States Patent US006875417B1*; University of Kentucky Research Foundation; Abril 2005; Lexington
- [16] Ma S, Shah N, Wang Y et al. "Semi-continuous production of hydrogen from catalytic methane decomposition using a fluidized-bed reactor", *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 2007, pp. 3315 - 3319
- [17] Lynch FE, Marmaro RW "Special Purpose Blends of Hydrogen and Natural Gas". *United States Patent 5139002*, 1990; Littleton, Colorado (USA)
- [18] Bischoff BL, Judkins R, Armstrng TR "Microporous Inorganic membranes for hydrogen Purification"; *DOE Workshop on Hydrogen Separations and Purification Technologies*; 2004; Virginia (USA)
- [19] Sholl DS, Newsome DA, Sang-eun J et al. "Small Pore Zeolites as Materials for Gas Separation Membranes"; *The 2006 Annual Meeting*, San Francisco (USA)
- [20] Alvin et al. "Metal gas separation membrane". US Patent 7018446, Siemens Westinghouse Power Corporation; 2006; United States
- [21] Collier RK, Hoekstra RL, Mulligan DN, Hahn DE "Hydrogen enriched natural gas as a clean motor fuel", United States Patent 5666923. University of Central Florida; 1996; Orlando (USA).
- [22] Boletín del CSIC: *R+D CSIC*, Enero-Febrero 2002. "Los nanotubos de carbono podrían transportar hidrógeno en el futuro".
- [23] Martínez MT "Almacenamiento de hidrógeno en materiales de carbono". Curso de Verano de la Universidad de Castilla La Mancha, Julio 2005, Puertollano (España).
- [24] Alcca-Quispe F. Tesis Doctoral: "Estructura y síntesis de nanotubos de carbono: Propiedades y aplicaciones". Biblioteca de la UNMSM, 2006. Lima (Perú).
- [25] Otsuka K, Takenaka S; "Production of hydrogen from methane by a CO_2 emission-suppressed process: Methane decomposition and gasification of carbon nanofibers"; *Catalysis Survey from Asia, vol. 8, n°2, pp. 77-90*; 2004.
- [26] Cottenye RA, Hoz de Vila M, Suib SL; "Decomposition of methane with an autocatalytically reduced nickel catalyst"; *Journal of Catalysis, Vol. 233, Issue 2, 25 July 2005, pp. 317-326*.