

Producción de hidrógeno y materiales carbonosos avanzados mediante Descomposición Catalítica de Gas Natural

R. Moliner^a, J.L. Pinilla^a, I. Suelves^a, M.J. Lázaro^a, J.M. Palacios^b

^aInstituto de Carboquímica. CSIC. Miguel Luesma 4. 50018 Zaragoza, Spain

^bInstituto de Catálisis y Petroleoquímica. CSIC. Campus Universidad Autónoma. Cantoblanco. 28049 Madrid, Spain

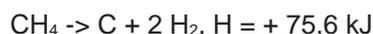
1. Introducción

La inquietud social creada por el cambio climático generado por las emisiones de gases con efecto invernadero, y en particular las de CO₂, está forzando a todos los gobiernos, especialmente los más desarrollados, a la adopción de políticas energéticas que permitan la reducción progresiva de estas emisiones. En este escenario, se espera la progresiva implantación de la utilización del hidrógeno como vector energético para su aplicación en pilas de combustibles para automóviles y estaciones fijas de potencia de pequeño tamaño descentralizadas.

En la actualidad, el método más usado para la producción de hidrógeno es el reformado con vapor de agua de gas natural, a pesar de que en este proceso se emiten grandes cantidades de CO₂, a menos que se capture y almacene. En este sentido hay que hacer notar que, si bien las tecnologías de captura de CO₂ están suficientemente probadas, los procesos propuestos presentan todavía grandes incertidumbres a corto y medio plazo, tanto en su aceptación social como en la identificación y disponibilidad en nuestro país de sumideros seguros, situados en lugares próximos o accesibles a los lugares de producción, a precios razonables. En estas circunstancias, la Descomposición Catalítica del Gas Natural (DCGN) en la que el carbono se captura como un producto sólido de alto valor comercial, es una alternativa muy interesante al reformado, especialmente en pequeñas instalaciones descentralizadas. Este es un proceso que se realiza en una sola etapa en el que mediante el uso del catalizador adecuado se produce la descomposición del metano, y demás hidrocarburos contenidos en el gas natural, en hidrógeno y carbono. El carbono obtenido puede destinarse a muy diversas aplicaciones dependiendo de sus propiedades físicas y/o químicas, las cuales dependen de las condiciones en las que se lleve a cabo la DCGN.

Descomposición catalítica de gas natural

El metano (como componente mayoritario del gas natural) se descompone a altas temperaturas en hidrógeno y carbono de acuerdo con la siguiente reacción:



La descomposición de metano es una reacción endotérmica, siendo necesarios 37,8 kJ por mol de hidrógeno producido (el reformado con vapor de agua de gas natural requiere 63,3 kJ por mol de hidrógeno). Tecnológicamente el proceso es relativamente sencillo, aunque son necesarias temperaturas que exceden los 1300°C para que la cinética de la reacción sea suficientemente elevada. La suma de las emisiones de CO₂ del proceso podría ser potencialmente tan baja como 0,05 mol CO₂/mol H₂ (si el metano es usado como combustible en el

proceso, aproximadamente un 10% del metano alimentado). Además, las emisiones de CO₂ podrían ser eliminadas si parte del hidrógeno producido, teóricamente un 16%, es quemado para producir la energía del proceso.

Catalizadores

La cinética de la descomposición térmica del metano se incrementa considerablemente utilizando catalizadores, lo que se denomina Descomposición Térmica Catalítica. La mayor ventaja del proceso catalítico radica en la mayor flexibilidad en la selección de las características del carbono producido, las cuales pueden variarse en función del catalizador y las condiciones de operación utilizadas. Entre los catalizadores descritos en la literatura, los basados en níquel son los que ofrecen mejores resultados en términos de producción de hidrógeno. Además, estos catalizadores promueven la formación de nanofibras de carbono, un material que ha atraído la atención de la comunidad científica debido a sus múltiples aplicaciones. Sin embargo, la temperatura de operación de estos catalizadores está limitada a temperaturas próximas a 700°C debido a la rápida desactivación a mayores temperaturas. Esto implica que la conversión máxima de la reacción esté limitada por el equilibrio termodinámico (por ejemplo, X_{eq}: 80% a 700°C). Una interesante alternativa a los catalizadores metálicos es la utilización de materiales carbonosos. Si bien estos materiales presentan menor actividad en comparación con los catalizadores metálicos, los materiales carbonosos pueden utilizarse a muy altas temperaturas con lo que se consigue una mayor conversión de metano superando las restricciones termodinámicas. Además, el material carbonoso obtenido no contiene impurezas metálicas provenientes del catalizador, lo que puede ser una ventaja para ciertas aplicaciones potenciales.

El Grupo de Investigación Conversión de Combustibles Fósiles (GCCF) del Instituto de Carboquímica (CSIC) lleva trabajando varios años en la Descomposición Catalítica de Gas Natural. En la actualidad, se están desarrollando trabajos relacionado con distintos aspectos del proceso, tanto con catalizadores metálicos como con carbonosos.

1. Desarrollo de catalizadores altamente eficientes y resistentes a la desactivación.
2. Estudio de la correlación de las características de los catalizadores con la eficiencia en la conversión de GN y en las propiedades del carbono obtenido.
3. Optimización de los parámetros de operación encontrando un compromiso entre la calidad del carbono y el rendimiento a hidrógeno.
4. Evaluación de diferentes nichos de mercado para el carbono producido.
5. Desarrollo de tecnologías que permitan el escalado del proceso.

Estos estudios se enmarcan dentro de varios proyectos de investigación del Plan Nacional de Energía, ENE2005-03801(MEC) y ENE2008-06516 (MICINN), del Plan Nacional de Materiales, MAT2005-06669 (MEC) y MAT2008-06631 (MICINN), de la Acción Estratégica de Nanociencia y Nanotecnología, NAN2004-09333-C05-01 (MEC), además del proyecto SPHERA que se engloba dentro del programa CENIT del CDTI (MICINN).

2. Catalizadores metálicos

Los catalizadores metálicos usados más ampliamente utilizan Fe, Ni y Co como fase activa, debido a que combinan alta actividad catalítica, alta estabilidad en el rango de temperaturas de 450-800°C y bajo coste. Estos catalizadores se preparan generalmente mediante métodos de co-precipitación, impregnación por vía húmeda o fusión, usando materiales mesoporosos, tales como Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 o ZrO_2 como promotores texturales. Estos materiales, si bien no presentan actividad catalítica perceptible en la descomposición de metano, son necesarios para la obtención de la fase metálica activa en forma de partículas nanométricas. Adicionalmente, retardan el efecto de la sinterización térmica durante la DCGN a alta temperatura. Dependiendo del método de preparación y del tipo de promotor textural usado, los precursores metálicos, óxidos de Fe, Ni o Co, se obtienen en forma de partículas nanométricas con tamaños en el rango de 10-100 nm, dispersados en una matriz sólida inactiva. En la práctica, el catalizador fresco se compone de óxidos metálicos (NiO , Fe_2O_3 ...) dispersados en el soporte (Al_2O_3 , MgO , SiO_2 ...) que deben de ser reducidos a las respectivas fases metálicas bien previamente por tratamiento en una corriente de H_2 o bien por el efecto reductor del propio metano.

En la *Figura 1* se muestra un diagrama esquemático del mecanismo de actuación de los catalizadores basados en níquel en la DCGN, que da lugar a la formación de nanofibras de carbono tipo *fishbone*. Durante la reacción de descomposición catalítica, las moléculas de metano se quimisorben disociativamente sobre la superficie metálica, resultando, por una parte en la formación de especies atómicas de carbono quimisorbido y la liberación de hidrógeno molecular en fase gas. Una posibilidad es que el carbono atómico en la superficie se disuelva y difunda a través del volumen de las partículas de

Ni, finalizando con la precipitación del carbono en la cara opuesta de la partícula metálica y el consiguiente crecimiento de la nanofibra de carbono en el extremo opuesto de la partícula. La fuerza que dirige este crecimiento es el gradiente de la concentración de carbono entre ambos extremos de la partícula. Otra posibilidad es que el carbono atómico en la superficie de ataque del metano difunda superficialmente y cree agrupaciones atómicas "clusters" que disminuyen sustancialmente el número de sitios activos disponibles. La desactivación del catalizador tiene lugar cuando la velocidad de difusión del carbono a través de la partícula es más lenta que la formación de carbono en la superficie de los sitios activos del Ni. En estas circunstancias, el carbono se deposita en la superficie metálica y eventualmente encapsula las partículas provocando el cese del crecimiento de la nanofibra.

En lo que se refiere al trabajo llevado a cabo por el GCCF del ICB en el desarrollo de catalizadores metálicos para la DCGN, el trabajo se ha centrado hasta la fecha en la síntesis de catalizadores basados en Ni y Cu, optimizando diversos parámetros, tales como la influencia de la composición del catalizador, el método de preparación, el efecto de la temperatura de calcinación así como el uso de distintos promotores texturales. Tras estos estudios, se optimizó un catalizador bi-metálico, basado en Ni y Cu, preparado por el método de fusión, usando Al_2O_3 como promotor textural, con una composición de 78:6:16, el cual presentaba los mejores resultados en términos de conversión de metano y propiedades de las nanofibras de carbono. Además, el método de preparación por fusión, basado en la fusión de los nitratos de los metales respectivos, es un método de preparación mucho más sencillo que los métodos tradicionales de co-precipitación e impregnación, debido a la ausencia de etapas de filtración y lavado durante la síntesis. El estudio cinético de las variables más importante del proceso (temperatura, presiones parciales de reactivos y productos) fue estudiada en una termobalanza operando en modo reactor diferencial, así como en un reactor de lecho fijo.

Como ejemplo, en la *Figura 2* se muestra la influencia de la temperatura de operación (en el rango 550°C a 800°C) en la Descomposición Catalítica de Metano (DCM), manteniendo la velocidad espacial en 120 $l/g_{cat}\cdot h$, en la evolución de la concentración de H_2 en los gases de salida.

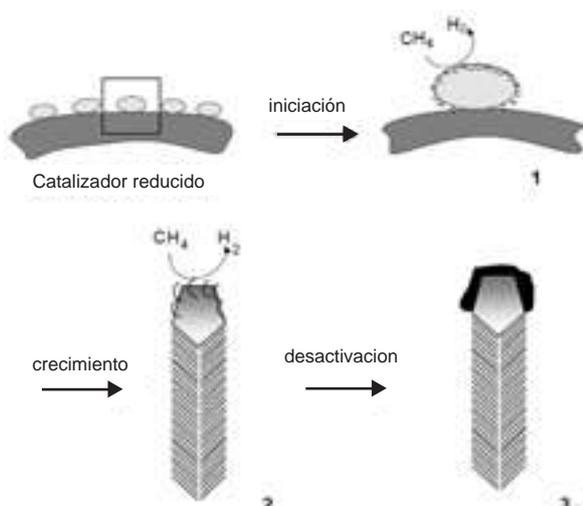


Fig 1. Diagrama esquemático del mecanismo de crecimiento de las NFC tipo *fishbone*.

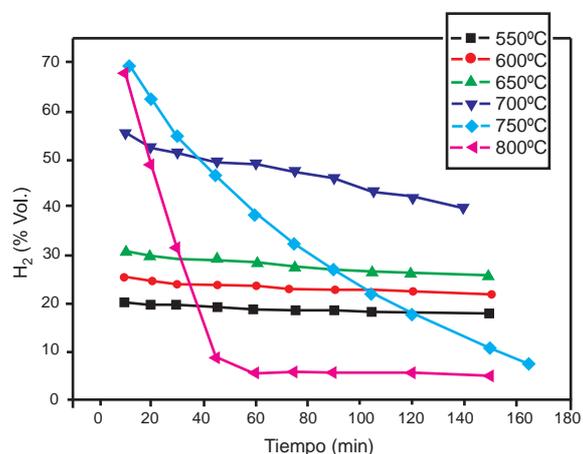


Fig 2. Evolución de la concentración de H_2 en la DCM con el catalizador NiCuAl en función de la temperatura. $VS=120 l/g_{cat}\cdot h$.

El incremento de la temperatura provoca un incremento de la concentración de H_2 , mientras que la desactivación del catalizador se acelera considerablemente. A temperaturas entre $650^\circ C$ y $700^\circ C$ se alcanzan concentraciones de H_2 iniciales de 55%. Sin embargo, a esta temperatura se observa ya una ligera desactivación del catalizador, reduciéndose la concentración de H_2 de un 55% inicial a un 40% a los 140 minutos de reacción.

El catalizador metálico basado en níquel, cobre y alúmina usado muestra una elevada actividad en la DCM. Además, el carbono depositado aparece en forma de nanofibras (NFC) tipo *fishbone*, caracterizada por la inclinación de los planos grafiticos respecto al eje de la fibra, llegando a acumular bajo determinadas condiciones de operación, más de 500 gramos por gramo de catalizador, sin que se observe desactivación del catalizador. En la *Figura 3* se muestran varias micrografías obtenidas por SEM y TEM, en las que se puede observar la morfología del carbono depositado en forma de nanofibras, asociadas cada una a una partícula metálica de catalizador que permanece en un extremo de la fibra.

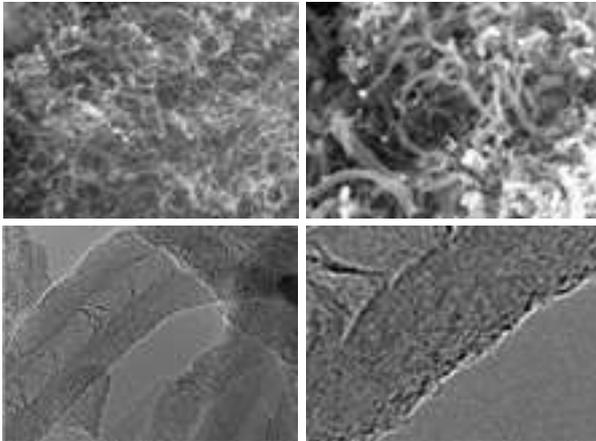


Fig 3. Micrografías SEM y TEM del catalizador NiCuAl tras reacción DCM a $700^\circ C$.

3. Catalizadores carbonosos

El estudio de los materiales carbonosos como catalizadores en la DCGN ha suscitado un reciente interés, que se ve reflejado en el número creciente de referencias bibliográficas dedicadas a su estudio, aparecidas en los últimos años. El uso de los catalizadores carbonosos en la DCGN presenta ciertas ventajas respecto al uso de los catalizadores metálicos, más ampliamente estudiados: (i) menor coste (ii) no sufren envenenamiento por compuestos de azufre (iii) el carbono generado no contiene impurezas metálicas (iv) el carbono depositado puede usarse como precursor catalítico para la reacción.

El trabajo desarrollado por el GCCF en este tema contempla la identificación de distintos materiales carbonosos como catalizadores para la DCGN. Entre los catalizadores carbonosos estudiados, se observó que los negros de humo presentan una alta estabilidad catalítica, mientras que los carbones activos, si bien presentan valores más elevados de velocidad de reacción, experimentan una rápida desactivación con el tiempo. Además, se constató que la actividad catalítica inicial de los materiales carbonosos está correlacionada con la química superficial, mientras que la estabilidad lo está con

los parámetros texturales.

El efecto de la temperatura en la DCM utilizando un negro de humo, BP2000, se presenta en la *Figura 4*, en la que se muestra la evolución de la concentración de hidrógeno en los gases de salida del reactor.

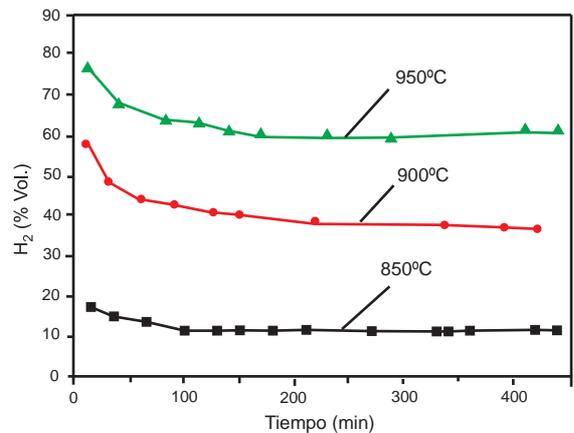


Fig 4. Evolución de la concentración de H_2 en la DCM con el catalizador BP2000 en función de la temperatura. VS: $1 \text{ l/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

La forma de las curvas pone de manifiesto la alta estabilidad catalítica de este catalizador, con independencia de la temperatura de operación estudiada, al menos durante las 8 horas en las que se llevó a cabo el experimento.

Además, se ha investigado el efecto en la actividad catalítica de los catalizadores, de la presencia en la alimentación de alguno de los componentes minoritarios del gas natural, tales como H_2S , etano y propano. Se ha constatado que la presencia de otros hidrocarburos distintos al metano no afecta negativamente la actividad de los catalizadores carbonosos. Por otra parte, la presencia de H_2S en la alimentación incrementa la velocidad de reacción con los catalizadores carbonosos, tal y como se muestra en la *Figura 5*.

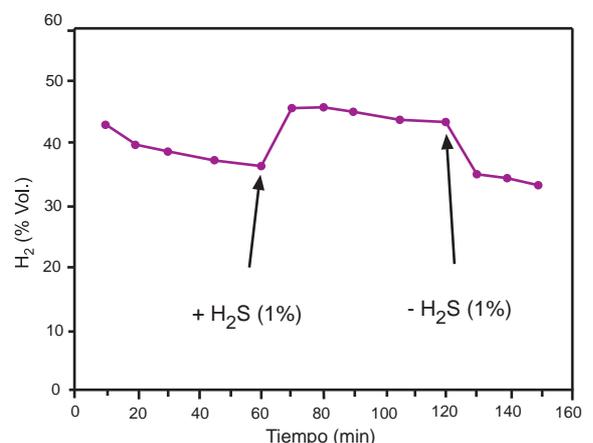


Fig 5. Influencia de la presencia de H_2S en la DCM. T: $900^\circ C$. Efecto de H_2S en la alimentación. VS: $1 \text{ l/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. T: $900^\circ C$. [H_2S]: 1%.

La introducción de H_2S en la alimentación produce un aumento en la concentración de H_2 en los gases de salida, desde 36 hasta 45%. Cálculos realizados indican que, suponiendo que a $900^\circ C$ se produzca el craqueo total de la molécula de H_2S para dar H_2 y S, la cantidad de H_2S alimentada al reactor provocaría un aumento en la producción de H_2 de

0,5 %, mucho menor al incremento observado. Este hecho indica claramente que el H₂S tiene un efecto acelerante en la descomposición de metano. El efecto no perjudicial del H₂S presenta una potencial ventaja para el uso de los materiales carbonosos como catalizadores de la DCM, frente a los catalizadores metálicos, ya que no sería necesaria una exhaustiva desulfuración previa del gas natural de alimentación. Además, la presencia del H₂S sólo no provoca el envenenamiento del catalizador sino que, adicionalmente, se incrementa la cinética del proceso.

4. Escalado del proceso

Uno de los aspectos fundamentales que puede determinar la viabilidad tecno-económica del proceso de descomposición de gas natural es el tipo de reactor usado. Uno de los principales problemas asociados a la operación con lecho fijo en la DCGN es que el reactor se colmata completamente por la deposición de carbono y la vía de paso del gas reactante se bloquea. De acuerdo con la bibliografía, el reactor de lecho fluidizado (RLF) se presenta como la opción más prometedora para el escalado del proceso DCM. El sistema de RLF proporciona un flujo constante de sólidos en la zona de reacción, lo que lo hace particularmente apropiado para la continua adición y retirada de partículas de carbono del reactor.

El GCCF ha llevado a cabo el diseño, montaje y puesta a punto de una instalación experimental a escala semi piloto, en la que se ha demostrado que la descomposición de metano en un reactor de lecho fluidizado es viable tecnológicamente, mediante una cuidadosa selección de las variables de operación, evitando los problemas de compactación del lecho observados en la operación en lecho fijo. Esta instalación permite obtener con el catalizador NiCuAl, H₂ en el rango de m³ N/día, con una producción diaria de nanofibras de carbono de varios cientos de gramos. Además, el estudio de las nanofibras de carbono generadas en lecho fluidizado presentan propiedades texturales y estructurales muy similares con independencia del tipo de reactor (lecho fijo vs fluidizado). Este hecho es de suma importancia, ya que se demuestra que es posible la obtención de nanofibras de carbono en la escala de cientos de gramo/día, con propiedades análogas a las obtenidas en lecho fijo. Esto abre muchas perspectivas para el estudio de estos materiales y sus posibles usos en múltiples aplicaciones, tales como *composites*, soportes de catalizadores o precursores de grafito sintético.

Por otra parte, el comportamiento de los catalizadores carbonosos en el reactor de lecho fluidizado fue similar al observado a los experimentos en lecho fijo. En la *Figura 6* se muestra un diagrama de barras que representa la concentración de H₂ (CH₄ hasta balance) que es posible obtener variando las condiciones experimentales (catalizador, temperatura, velocidad espacial y relación u_o/u_{mf}) en la planta semi piloto utilizada.

Se observa que es posible obtener porcentajes de mezclas H₂:CH₄ en un amplio rango, comprendido entre 10% y 75%, mediante la variación de las condiciones de operación. Un aspecto importante que presentan los catalizadores carbonoso es que su mecanismo de desactivación no se ve influenciado

por las condiciones de operación, al contrario de lo experimentado por los catalizadores metálicos, cuyos centros activos se desactivan por efecto de sinterización térmica y encapsulamiento de las partículas metálicas. Además, los catalizadores carbonosos presentan una alta versatilidad, de tal manera que en una instalación industrial, la mezcla de H₂:CH₄ se podría modificar de forma relativamente rápida bajo demanda. Estas mezclas podrían ser utilizadas como combustible para vehículos accionados por motores de combustión interna. De acuerdo con varios estudios publicados, la alimentación de un motor de GN puede ser parcialmente sustituida hasta por un 15% de H₂, sin que sea necesario realizar ninguna modificación en el motor. Por otra parte, el desarrollo de estos motores permitiría alimentar porcentajes mayores, sin sufrir mermas en su rendimiento. Por ello, la instalación industrial podría acomodarse a los requerimientos de la flota de vehículos sin necesidad de acometer ninguna modificación.

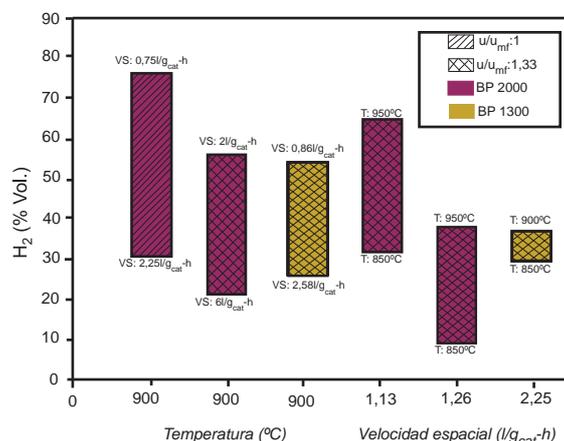


Fig 6. Diagrama de barras mostrando la concentración de H₂ en la corriente de salida del reactor en función de las variables de operación con catalizadores carbonosos: catalizador, temperatura, velocidad espacial, relación u_o/u_{mf}.

5. Líneas futuras

En lo que se refiere a las líneas de investigación relacionadas con la DCGN que el GCCF tiene previsto ampliar en los próximos años, está el desarrollo de nuevos catalizadores metálicos capaces de ser activos a temperaturas mayores de 750 °C promoviendo la formación de nanoestructuras de carbono. Además, las aplicaciones del carbono producido, que pueden determinar la viabilidad económica del proceso, están siendo objeto de estudio en colaboración con otros grupos de investigación, como por ejemplo, su utilización como soportes de catalizadores para pilas de combustible. Otras aplicaciones que serán investigadas serán la preparación de grafitos sintéticos utilizando las nanofibras si purificar como precursores, trabajo desarrollado en colaboración con el INCAR, así como su utilización como aditivos en *composites* basados en polímeros termoplásticos y termoestables.

Por último, en lo que se refiere al diseño de nuevos sistemas experimentales para la DCGN, se estudiará la operación en un reactor de lecho fluidizado con alimentación continua de catalizador fresco y retirada del material carbonoso generado durante la DCGN. Además, se estudiará el reactor de lecho rotatorio como una alternativa viable al reactor de lecho fluidizado.