

Producción de hidrógeno y materiales de carbono nanoestructurados.

Production of hydrogen and nanostructured carbon materials.

I. Suelves, J.L. Pinilla, S. Llobet, D. Torres, M.J. Lázaro, R. Moliner

Instituto de Carboquímica, CSIC, C/ Miguel Luesma Castán, n.4, 50018 Zaragoza.

Resumen

El hidrógeno no es una fuente de energía sino un vector energético y por tanto es tan limpio como el proceso por el que haya sido generado. A nivel industrial se produce mayoritariamente mediante reformado con vapor de metano. La producción de hidrógeno mediante descomposición catalítica de metano, puede ser una alternativa al reformado en instalaciones descentralizadas donde la captura y el almacenamiento de CO₂ no serían rentables económicamente. Este proceso produce en un único paso una fracción gaseosa compuesta de hidrógeno y metano no convertido y carbono de alto valor añadido. Durante los últimos años se ha profundizado en el estudio de diferentes aspectos, entre otros, el desarrollo de catalizadores, el escalado del proceso y la aplicación de los materiales de carbono producidos.

Abstract

Hydrogen is not an energy source but an energy carrier and therefore it is as clean as the process used to generate it. Industrially is mainly produced by steam reforming of methane. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane is an interesting alternative to reforming, especially in decentralized installations where the capture and storage of CO₂ would not be economically profitable. This process occurs in a single step, producing a gaseous fraction formed by hydrogen and unconverted methane and a high added value carbon. In recent years different aspects have been deeply studied: the development of catalysts, the scaling up of the process and the possible uses of the carbon materials, among others.

1. Situación energética. Economía del hidrógeno

El consumo de energía primaria sigue reflejando un peso significativo del petróleo y el resto de combustibles fósiles, debido fundamentalmente al costo del desarrollo de las energías renovables y a los problemas asociados a la seguridad de la energía nuclear. Según las previsiones de la Agencia Internacional de la Energía [1], las perspectivas de crecimiento de la demanda mundial de energía primaria siguen indicando la misma tendencia en el corto y medio plazo. Sin embargo, la infraestructura energética basada en los combustibles fósiles tiene dos retos fundamentales, la sostenibilidad y el impacto ambiental. La llamada economía del hidrógeno es un concepto que puede definirse como un esfuerzo a largo plazo para cambiar el actual sistema energético a uno que utilice la energía de forma efectiva y limpia. El objetivo final es la transición desde una infraestructura basada en combustibles fósiles a otra basada en el hidrógeno. Se pretende que se pueda combinar la limpieza del hidrógeno y la eficiencia de las pilas de combustible como dispositivo para transformar la energía en electricidad y calor.

Sin embargo, el hidrógeno no es una fuente de energía, sino un vector energético; es tan limpio como

lo sea el proceso por el que haya sido generado. El transporte y almacenamiento de H₂ es caro y complejo (baja densidad volumétrica de energía y muy baja temperatura de licuefacción, 20 K) y aunque seguro en espacios abiertos, es un gas peligroso en espacios confinados (tiende a acumularse en zonas altas y es altamente inflamable). La búsqueda de nuevos sistemas de almacenamiento y la implantación de códigos y estándares para su uso debería ayudar a superar estos aspectos negativos en un futuro próximo. Entre los aspectos positivos para su utilización destaca el hecho de que tiene la mayor densidad másica de energía de entre todos los combustibles y que las únicas emisiones que llevaría asociada su utilización en motores de combustión interna serían los óxidos de nitrógeno. En pilas de combustible de baja temperatura las emisiones serían nulas. Además, permitiría la integración de las fuentes de energía renovables (intermitentes) en el sistema energético actual.

2. Producción de hidrógeno

La producción anual de H₂ se cifra en torno a 0.1 Gton, más del 90% obtenida por reformado de combustibles fósiles, sobre todo gas natural, debido a su mejor ratio H/C. Puede producirse a partir de distintas materias primas y fuentes de energía y por diversos procedimientos. Se pueden utilizar como fuentes de energía tanto renovables: eólica, fotovoltaica, solar de alta temperatura o biomasa, como energía nuclear o combustibles fósiles. La utilización de energías renovables supone un alto coste y compite con la descarga de energía eléctrica a la red, la utilización de energía nuclear implica altos costos de seguridad y superar la falta de aceptación social, mientras que la utilización de recursos fósiles (carbón, gas natural) exige la descarbonización para evitar el traslado del foco de contaminación al punto de producción.

Los procesos de producción abarcan desde la termólisis de la molécula de agua mediante energía térmica, la electrolisis que divide la molécula de agua mediante energía eléctrica o los procesos termoquímicos como el reformado y gasificación de combustibles orgánicos y fósiles, emitiendo CO₂ en este caso. A nivel industrial el proceso empleado es el reformado con vapor de metano. El carbono contenido en la alimentación se oxida a CO mientras que se libera el hidrógeno contenido en el fuel y en el agua. En una etapa posterior el CO se hace reaccionar con más vapor dando lugar a CO₂ y más hidrógeno. Es una tecnología desarrollada, con eficiencias entre el 60 y el 70%, que habitualmente se lleva a cabo utilizando catalizadores de níquel, a temperaturas entre 800 y 900°C y a presiones alrededor de 2.5 MPa, lo que requiere una considerable cantidad de energía ya que se trata de una reacción endotérmica. En las plantas convencionales esta energía se obtiene de quemar una parte del gas natural.

La descomposición térmica del gas natural, en

hidrógeno y carbono, con la captura del carbono como un producto sólido de alto valor comercial, se ha presentado en los últimos años como un proceso alternativo para la producción de hidrógeno basada en recursos fósiles [2]. No se produce CO, por lo que la obtención del H₂ de alta pureza requerido para pilas de combustible es más simple. También puede aplicarse para descomponer otros hidrocarburos por ejemplo de tipo residual y a la conversión de biomasa.

3. Descomposición catalítica de hidrocarburos

La producción de hidrógeno mediante descomposición de metano, puede ser una alternativa al reformado en instalaciones descentralizadas de tamaño pequeño o mediano y ubicadas cerca de los centros de distribución, donde la captura y el almacenamiento de CO₂ no serían rentables económicamente. Produce en un único paso carbono como un producto sólido con un alto valor comercial y una fracción gaseosa compuesta de hidrógeno y metano no convertido. Dicha fracción gaseosa puede ser separada para producir H₂ puro que se alimentaría a una pila de combustible o puede ser utilizada directamente en un Motor de Combustión Interna.

Una parte de la investigación desarrollada por el Grupo de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica en este campo ha sido presentada en números anteriores del Boletín del GEC [3,4], por lo que aquí se resumirán los aspectos más

relevantes de la misma, así como las nuevas líneas de desarrollo.

La cinética de la descomposición térmica de metano se incrementa considerablemente utilizando catalizadores, lo que se denomina Descomposición Catalítica (DC). La mayor ventaja de este proceso 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 [5,6]. Se han ensayado dos tipos diferentes de catalizadores, metálicos y carbonosos. Los catalizadores basados en materiales carbonosos (carbónes activos y negros de humo), pueden ser utilizados a temperaturas superiores y no presentan problemas de envenenamiento por la presencia de azufre en la alimentación, si bien son menos activos y el carbono producido no presenta ordenación en forma de nanofilamentos.

En cuanto a los catalizadores metálicos, el níquel es la fase metálica más utilizada debido a su alta actividad por centro metálico superficial y a su estabilidad. El principal inconveniente que presenta es que la temperatura de operación a la que se puede llevar a cabo la reacción está limitada a temperaturas cercanas a 700° C, puesto que a mayores temperaturas se produce la rápida desactivación del catalizador. Esto implica que la concentración máxima de H₂ que se puede obtener viene determinada por el equilibrio termodinámico a dicha temperatura.

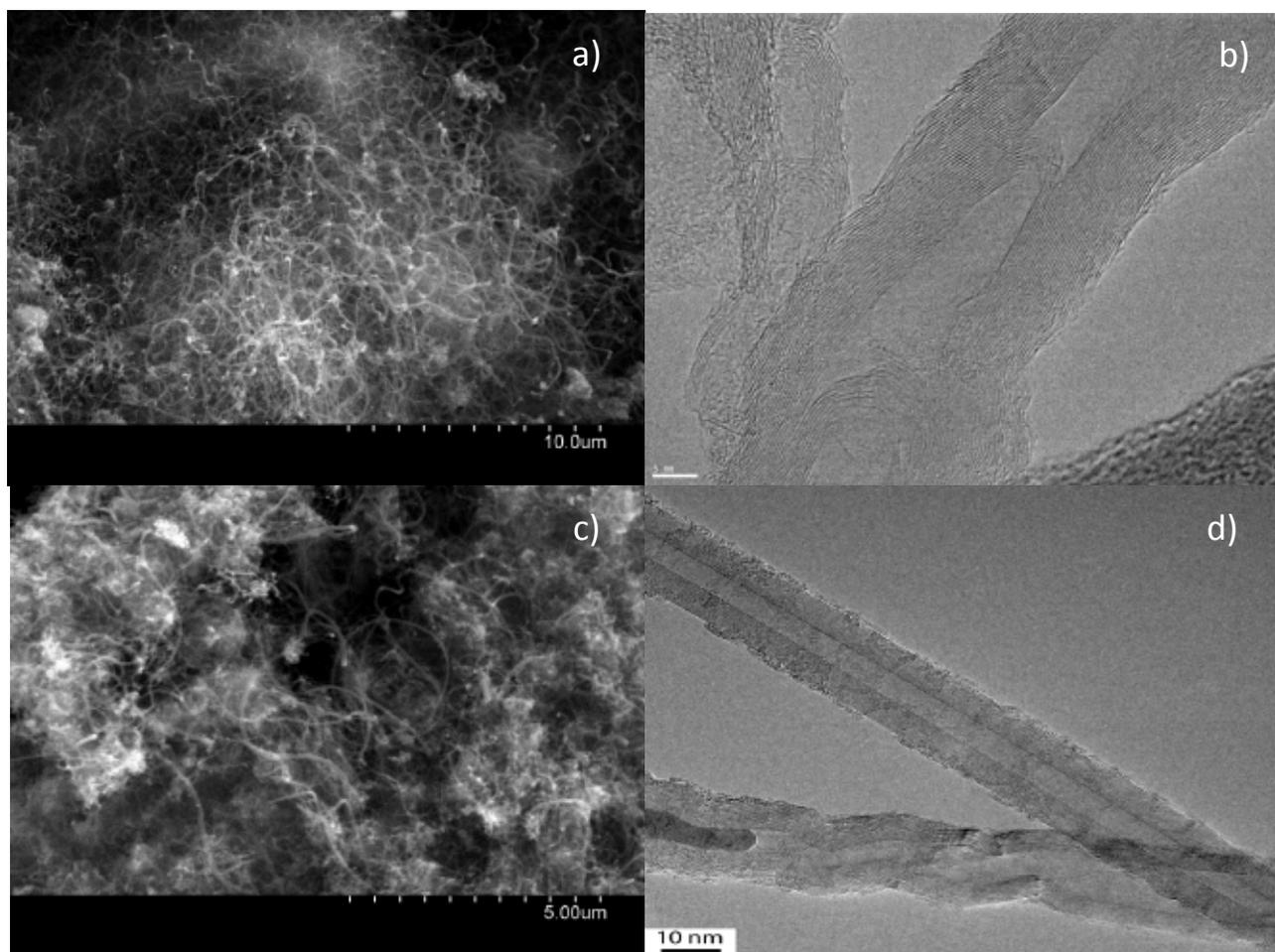


Figura 1. Micrografías TEM del carbono depositado sobre diferentes catalizadores: a-b) Ni/Al₂O₃, T: 700°C; WHSV: 12 l_Ng_{cat}⁻¹h⁻¹; c-d) FeMo/MgO; T: 750°C, WHSV: 1.5 l_Ng_{cat}⁻¹h⁻¹

Figure 1. TEM micrographs of the carbón deposited over different catalysts: a-b) Ni/Al₂O₃, T: 700°C; WHSV: 12 l_Ng_{cat}⁻¹h⁻¹; c-d) FeMo/MgO; T: 750°C, WHSV: 1.5 l_Ng_{cat}⁻¹h⁻¹

Los catalizadores basados en hierro operan de forma efectiva en un rango mayor de temperaturas aunque con menor eficacia. Además, los materiales carbonosos que se generan presentan propiedades diferentes a los obtenidos con catalizadores de Ni. En la Figura 1 se muestran algunos ejemplos de los materiales obtenidos con catalizadores de Ni y Fe en un reactor de lecho rotatorio, usando diferentes condiciones de operación.

Uno de los principales problemas operacionales es que el reactor se tapona completamente por la deposición de carbono y la vía de paso del gas reactante se bloquea. Para mantener la actividad catalítica en un proceso continuo, tanto el carbono depositado como el catalizador utilizado han de ser retirados del reactor tras un cierto tiempo de residencia. El reactor de lecho fluidizado es el más apropiado para una operación a gran escala ya que 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. Además, se han propuesto otras configuraciones basadas en un reactor de lecho rotatorio que permiten alcanzar concentraciones incluso superiores a las del lecho fluidizado, junto con un comportamiento catalítico más estable y una distribución de tamaños y diámetros de las nanofibras más homogénea.

Otro de los aspectos que todavía se están estudiando es cómo llevar a cabo el aporte de calor para el proceso, ya que se trata de una reacción moderadamente endotérmica. Se han planteado diferentes alternativas: quemar una parte del carbono generado, una parte del metano aportado al sistema o bien del hidrógeno producido o también mediante fuentes alternativas como la energía solar. Realizando el aporte energético mediante la combustión de parte del carbono producido se alcanzaría la mayor producción de hidrógeno y el mayor rendimiento

térmico, aunque las emisiones de CO_2 por mol de CH_4 alimentado al sistema sean más altas. Mediante la combustión de una parte del hidrógeno, se alcanzaría el menor valor de rendimiento térmico, si bien las emisiones de CO_2 serían nulas. Una solución de compromiso se alcanza mediante la combustión de parte del metano alimentado al sistema. Por otra parte, la utilización de fuentes alternativas como la energía solar permitiría mantener la elevada producción de carbono e hidrógeno junto a un alto rendimiento térmico y emisiones de CO_2 nulas. Las energías renovables presentan como característica específica su generación distribuida e intermitente, de modo que la producción de hidrógeno a partir de las mismas se presenta habitualmente como un procedimiento para amortiguar las variaciones. La descarbonización de hidrocarburos utilizando energías renovables permitiría un uso combinado de energía fósil y renovable para aportar el calor de reacción, de modo que puede planificarse una transición gradual desde la utilización de la energía térmica de origen fósil a la implantación de una energía renovable. En la actualidad los procesos de craqueo solar de gas natural se están llevando a cabo a temperaturas alrededor de 2000° . Dichas temperaturas podrían reducirse siempre que se utilizará un catalizador, lo que es particularmente importante para el diseño de instalaciones solares comerciales en las que deben optimizarse el rendimiento de energía solar capturada y su costo. Gracias a la colaboración con la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT), se ha investigado la utilización de catalizadores en distintas condiciones de reacción, en un horno solar rotatorio análogo al sistema experimental utilizado en las instalaciones del ICB, en el que se aporta la energía mediante un horno eléctrico. Los resultados muestran que es posible la obtención de una corriente gaseosa formada por hidrógeno y metano sin reaccionar junto a un producto sólido depositado sobre el catalizador, con

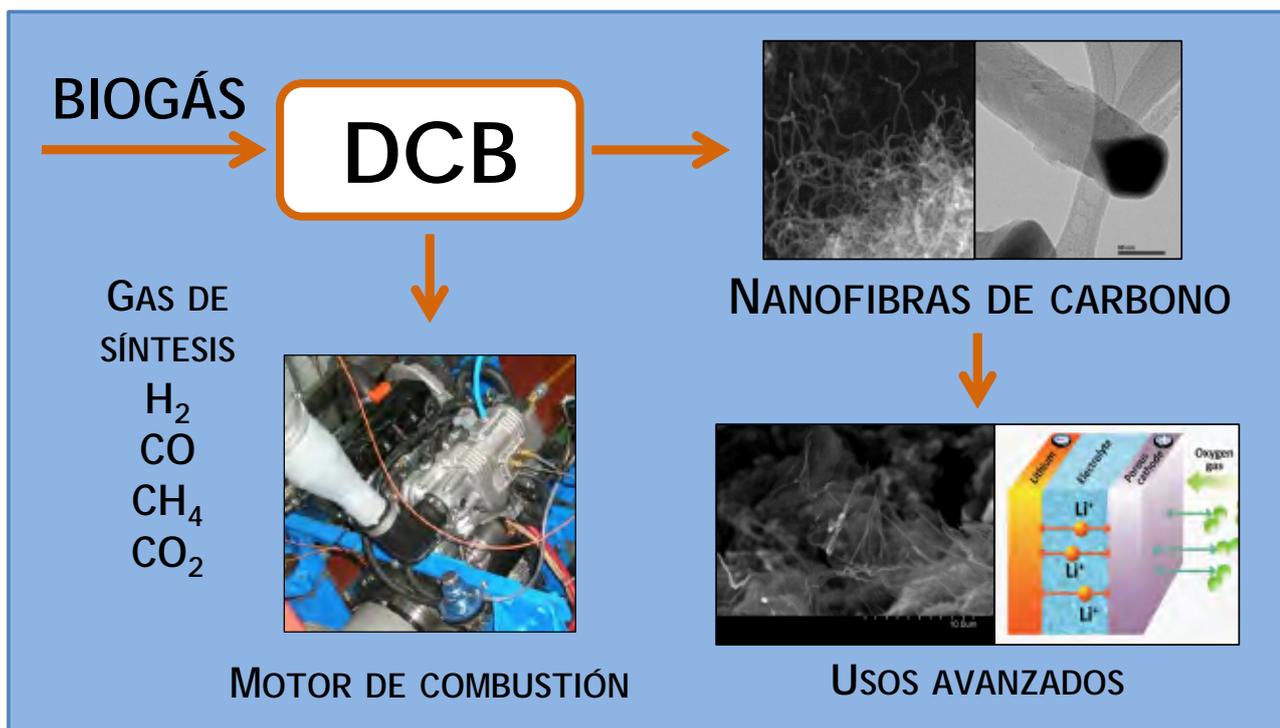


Figura 2. Esquema de la Descomposición Catalítica de Biogás
Figure 2. Catalytic Decomposition of Biogas schematic diagram

propiedades similares al obtenido en un proceso tradicional [7].

Recientemente, se ha abordado la búsqueda de fuentes alternativas de metano, como el biogás obtenido a partir de la digestión anaerobia de residuos biodegradables. El biogás se emplea principalmente para la producción de electricidad y calor mediante su combustión directa. Sin embargo, existen diferentes alternativas para su revalorización. El biogás está compuesto principalmente por CH_4 y CO_2 , lo que permite emplearlo como materia prima en el reformado seco de CH_4 (RSM). Uno de los objetivos del RSM es evitar la deposición de carbono en las partículas de catalizador con el fin de minimizar la desactivación. Sin embargo, en el caso de la Descomposición Catalítica de biogás el objetivo es obtener al mismo tiempo gas de síntesis y material carbonoso nanoestructurado [8]. Se han determinado las condiciones de operación (ratio $CH_4:CO_2$, temperatura, catalizador empleado) con el objetivo de obtener elevadas conversiones y evitar la desactivación del catalizador. El proceso se representa esquemáticamente en la Figura 2.

4. Aplicaciones de los materiales carbonosos

El precio de venta del carbono generado durante la descomposición catalítica de metano (y mezclas CH_4/CO_2) y su introducción en el mercado marcarán la viabilidad económica de la producción de H_2 , por lo que el estudio de las posibles aplicaciones de estos materiales es fundamental para el desarrollo de la tecnología. Algunas de las aplicaciones ensayadas hasta el momento se resumen en la Figura 3.

Los materiales nanoestructurados obtenidos

utilizando catalizadores metálicos tienen propiedades interesantes para su utilización en aplicaciones en las que la conductividad térmica y eléctrica sea un factor determinante. Se ha ensayado la preparación de composites de base epoxy utilizando algunos de los materiales obtenidos [9]. La estabilidad térmica de los materiales compuestos mejoró mientras que su resistividad eléctrica disminuyó en varios órdenes de magnitud incluso para bajos contenidos de material carbonoso (<1%). Los mejores resultados, comparables a los obtenidos con nanofibras comerciales, se obtuvieron para el material preparado con catalizadores de hierro, que mostraba un mayor orden estructural.

También se ha estudiado, en colaboración con el Instituto Nacional del Carbón la posibilidad de utilizar estos materiales como precursores de grafitos sintéticos con características estructurales y eléctricas adecuadas para ser empleadas como ánodos en baterías de ión-Litio [10]. Su tratamiento térmico a temperaturas elevadas (>2400°C) permite la obtención de materiales grafiticos con propiedades similares a grafitos comerciales. Tanto las propiedades texturales como estructurales así como el grado de cristalinidad tienen un efecto determinante en el comportamiento de los materiales como ánodos, especialmente en la capacidad reversible de la batería. Se han obtenido materiales que dan lugar a capacidades reversibles alrededor de 320 mA.h.g⁻¹ (tras 50 ciclos de carga-descarga) y una excelente ciclabilidad, utilizando carbono nanoestructurado obtenido a partir de CH_4 y mezclas CH_4-CO_2 .

En cuanto a su uso como soporte se ha ensayado

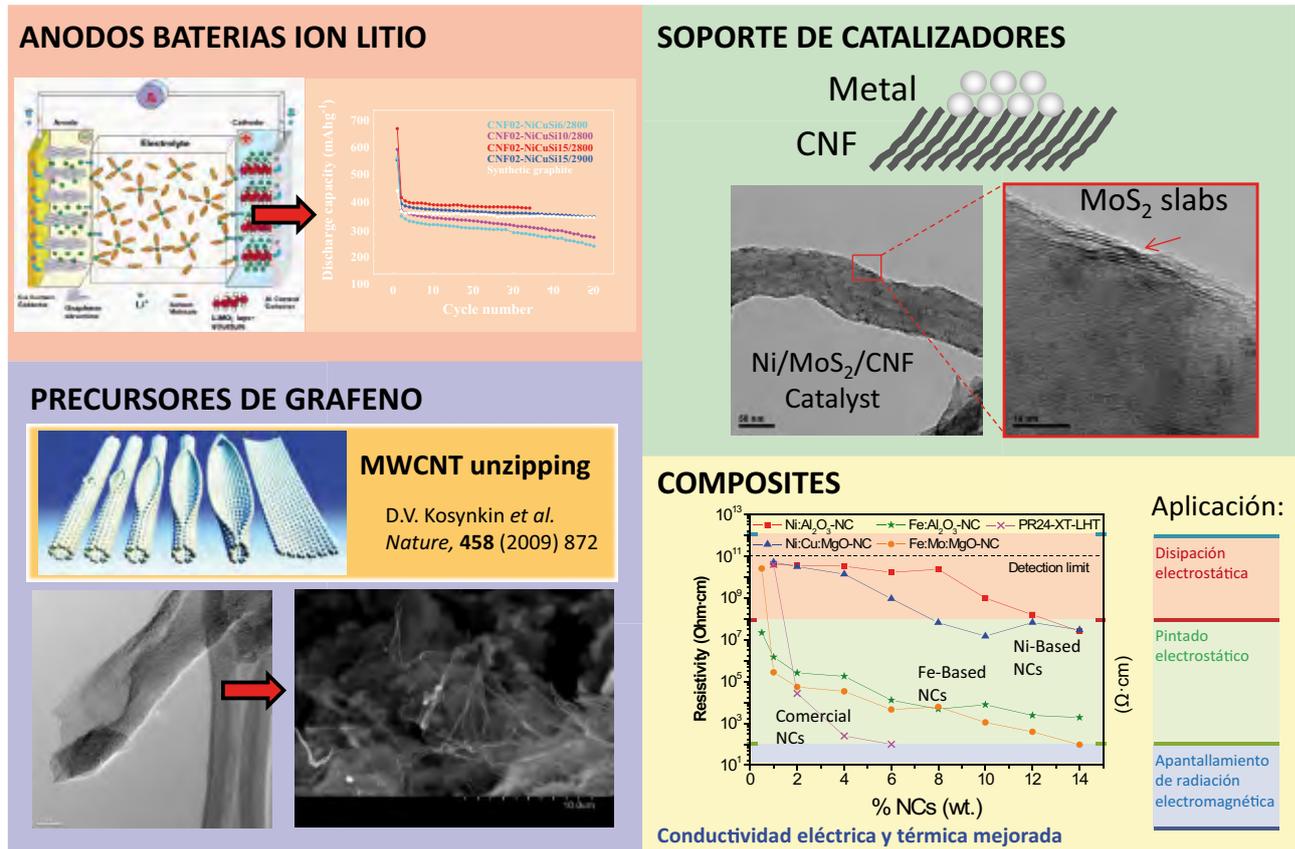


Figura 3. Aplicaciones de los materiales de carbono obtenidos mediante DC de CH_4 (CH_4/CO_2).
 Figure 3. Possible uses of carbon materials obtained by CD of CH_4 (CH_4/CO_2).

su utilización como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible de baja temperatura y su uso como soporte de catalizadores de NiMo para reacciones de hidrogenación de residuos de vacío.

Para su aplicación en pilas de combustible, se han estudiado la influencia que las condiciones de síntesis de los materiales y los tratamientos de funcionalización posteriores tienen en sus estructura cristalina y conductividad electrónica y el papel que estas propiedades tienen en la actividad electrocatalítica, observándose comportamientos mejores en cuanto a actividad y resistencia a la degradación respecto a los soportes utilizados comercialmente [11].

Los catalizadores NiMo preparados a partir de nanofibras de tipo *fishbone* tras ser sometidas a distintos tratamientos superficiales, presentaron baja tendencia a la formación de coque y conversiones de heteroátomos (azufre y metales) comparables a un catalizador de referencia (NiMo/Al₂O₃), lo que se atribuye a la baja acidez y a la mayor capacidad de hidrogenación de los catalizadores preparados con CNFs. [12]

Más recientemente la investigación se ha centrado en el uso de estos materiales como precursores de grafeno [13]. La obtención de grafeno partir de materiales grafiticos mediante rutas químicas, seguido de la exfoliación por ultrasonidos permite llevar a cabo el proceso en suspensión, lo que abre la posibilidad real a su producción industrial. El empleo de materiales grafiticos de pocas capas como materia prima da lugar a un aumento en el rendimiento de la exfoliación a grafeno. A partir de la aplicación de esta ruta a los distintos materiales obtenidos por DC de metano, se observaron diferentes mecanismos de exfoliación dependiendo de la naturaleza del carbono de origen: los nanotubos de carbono de pared múltiple y nanotubos de tipo "bambú", presentaron una mayor tendencia a la exfoliación, dando lugar a grafenos aislados, mientras que las nanofibras de tipo "fishbone" dieron lugar a nanofibras exfoliadas. La extensión de la exfoliación se atribuye a la diferente disposición de las capas de grafeno en el nanofilamento: paralelas u oblicuas, así como a su tamaño y compacidad.

5. Bibliografía

- [1] World Energy Outlook 2013. <http://www.worldenergyoutlook.org>.
- [2] N. Z. Muradov, T.N. Veziroglu. Int. J. Hydrogen Energy 2005; 30: 225-237.
- [3] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud. Hydrogen production by methane decomposition: A review. Int. J. Hydrogen Energy 2010; 35(3): 1160-1190
- [4] Y. Li, D. Li, G. Wang. Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: A review. Catalysis Today, 2011; 162 (1): 1–48.
- [5] R. Moliner, J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, J.M. Palacios. Boletín Grupo Español del Carbón nº11. Marzo 2009.
- [6] J. L. Pinilla. Boletín Grupo Español del Carbón nº17. Octubre 2010
- [7] J. L. Pinilla, D. Torres, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, I. Cañadas, J. Rodríguez, A. Vidal, D. Martínez. Metallic and carbonaceous-based catalysts performance in the Solar Catalytic Decomposition of Methane for hydrogen

and carbon production. Int. J. Hydrogen Energy 2012; 37 (12): 9645-9655.

[8] J.L. Pinilla, S. de Llobet, R. Utrilla, M.J. Lázaro, R. Moliner. Catalytic decomposition of biogas to produce synthesis gas and nanostructured carbonaceous material. Fuel 2011; 90: 2245- 2253.

[9] R. Utrilla, J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner. Catalytic decomposition of methane for the simultaneous co-production of CO₂-free hydrogen and carbon nanofiber based polymers. Fuel 2011; 90: 430- 432.

[10] I. Cameán, A. B. García, I. Suelves, J. L. Pinilla, M. J. Lázaro, R. Moliner. Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: importance of textural and structural properties. J. Power Sources 2012; 198:303-307

[11] D. Sebastián. Estructura y propiedades de las nanofibras de carbon. Aplicación como soporte de electrocatalizadores. Universidad de Zaragoza, Tesis Doctoral 2011.

[12] J.L. Pinilla, H. Puron, D. Torres, S. de Llobet, R. Moliner, I. Suelves, M. Millán. Carbon nanofibres coated with Ni decorated MoS₂ nanosheets as catalyst for vacuum residue hydroprocessing. Applied Catalysis B: Environmental 2014;148-149: 357-365.

[13] D. Torres, K. Januszewicz, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, I. Cameán, A.B. García. Obtención de grafenos mediante exfoliación química de nanotubos y nanofibras de carbono: influencia de las propiedades del material de partida. XII Reunión del Grupo Español del Carbón 2013; p.44. ISBN978-84-695-8694-5.