

Nuevos avances en la Descomposición Catalítica de Metano para la producción de hidrógeno libre de CO₂ y materiales de carbono avanzados.

José Luis Pinilla Ibarz

Grupo de Conversión de Combustibles. Departamento de Energía y Medioambiente.

Instituto de Carboquímica. CSIC. Miguel Luesma 4. 50018 Zaragoza, España

José Luis Pinilla Ibarz es Ingeniero Químico por la Universidad de Zaragoza, realizó su Tesis Doctoral con título "Descomposición Catalítica de Gas Natural para la producción de Hidrógeno y Carbono", en el Instituto de Carboquímica (CSIC). Por este trabajo de investigación, realizado bajo la dirección de los doctores Rafael Moliner e Isabel Suelves, ha obtenido el premio "Jóvenes Investigadores Doctores" GEC 2010. José Luis Pinilla ha realizado una estancia post-doctoral en la Plataforma Solar de Almería-CIEMAT y en la actualidad está a punto de incorporarse como *Research Associate* al departamento de Ingeniería Química del Imperial College London para trabajar en aspectos relacionados con la conversión catalítica de fracciones pesadas de petróleo.

1 Introducción

La Descomposición Catalítica de Metano (DCM) ($\text{CH}_4 \text{ g} \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) es una alternativa muy interesante al reformado de metano con vapor de agua ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \text{ g} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) para la producción de H₂ libre de CO₂ [1]. La DCM produce en una única etapa una mezcla de hidrógeno y metano, que puede ser directamente utilizada como combustible en motores de combustión interna [2] o bien separar el H₂ para su alimentación en una pila de combustible [3]. Además, el carbono es capturado como un producto sólido con un alto valor comercial. La DCM requiere todavía de un importante desarrollo científico y tecnológico, relacionado con un mayor conocimiento de los mecanismos de la reacción involucrada. Esto permitirá optimizar tanto el diseño del catalizador como los parámetros de operación, de modo que sea posible obtener productos con las mejores propiedades posibles, tanto para la mezcla gaseosa como para el carbono generado.

Las principales líneas de trabajo que se desarrollaron en la Tesis Doctoral premiada con el premio "Jóvenes Investigadores Doctores" GEC 2010 fueron tratadas anteriormente en el nº 11 (Marzo 2009) del boletín del GEC. Por ello, en este artículo nos centramos en las líneas de investigación desarrolladas en el seno del Grupo de Investigación de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica (CSIC) como continuación de dicha Tesis Doctoral. Una de las líneas de investigación que se abordan en este trabajo es el desarrollo de catalizadores de alta temperatura basados en hierro, que permiten obtener mayores concentraciones de hidrógeno en los gases de salida en comparación con los catalizadores basados en Ni, además de obtener el material carbonoso en forma de nanotubos. En lo que se refiere al escalado del proceso, se ha diseñado una nueva instalación experimental basada en un reactor

de lecho rotatorio, además del diseño de un instalación basada en un reactor de lecho fluidizado que permite alimentar catalizador y retirar el material carbonoso generado de forma continua. Por otro lado, se ha estudiado la utilización del material carbonoso nanoestructurado obtenido en el proceso DCM en la preparación de nanocomposites para aplicaciones en los sectores de energía y transporte.

2 Desarrollo de catalizadores de alta temperatura basados en hierro

La reacción de descomposición de metano ocurre típicamente a temperaturas superiores a 1300°C, aunque con unas cinéticas muy lentas; por ello, con el fin de reducir la temperatura de reacción así como obtener elevadas velocidades de descomposición de metano, es necesario el uso de catalizadores. Los catalizadores tradicionalmente usados para esta reacción se basan en metales de transición del grupo VIII, tales como Ni, Fe y Co [4]. Entre ellos, los catalizadores basados en Ni son los que más ampliamente se han estudiado en la reacción de DCM, debido a su alta actividad, su estabilidad y su precio. Además, estos catalizadores permiten alcanzar unos rendimientos a carbono compuesto principalmente por nanofibras (NFC) muy elevados, de hasta 500 g·g⁻¹_{cat} [5].

Sin embargo, las condiciones de operación, principalmente la temperatura, determinan las prestaciones de estos catalizadores [6,7]. En la Figura 2 se muestra la dependencia de la cantidad de carbono depositado, expresado como gramos de carbono depositado por gramo de catalizador (izq.) y la velocidad de descomposición de metano (drcha.), en función de la temperatura de operación para un catalizador NiCu/Al₂O₃ (composición molar 78:6:16), preparado por el método de fusión. Estos datos se han extraído de experimentos realizados



Figura 1. Esquema de la DCM

en termobalanza –operando en modo reactor diferencial- con una alimentación de metano puro [8].

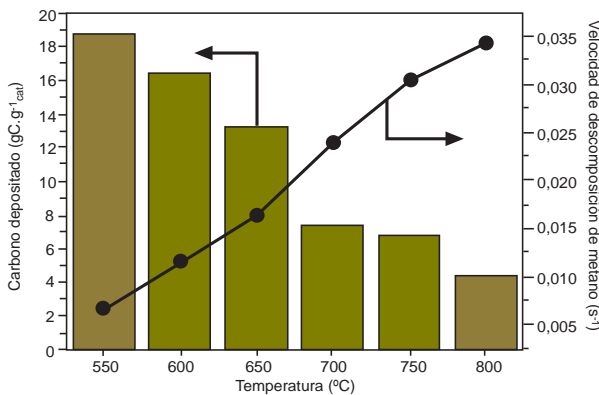
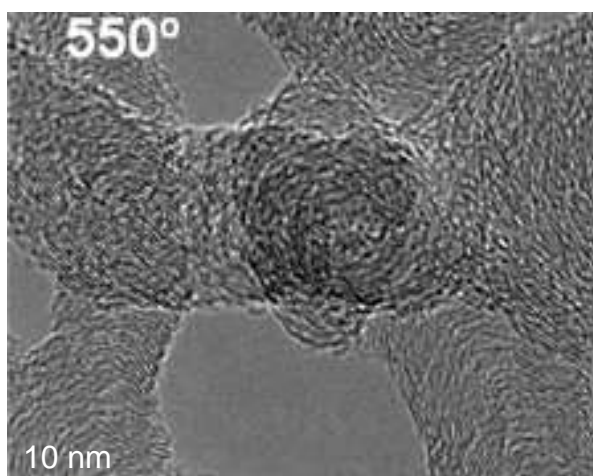


Figura 2. Cantidad de carbono depositado (izq.) y velocidad de reacción de descomposición de metano (dcha) en función de la temperatura de operación. Catalizador: NiCu/Al₂O₃

Se observa cómo la velocidad de reacción aumenta de forma prácticamente lineal con el incremento de la temperatura, mientras que la cantidad de carbono depositado hasta la desactivación presenta la tendencia contraria, es decir, la cantidad de carbono depositada es mayor al trabajar a menores temperaturas. El estudio mediante XRD y TEM del carbono depositado a bajas y altas temperaturas demostró que tanto la microestructura como el grado de orden estructural dependen principalmente de la temperatura de operación: la formación de carbono filamentos, con bajo orden estructural y gran número de defectos estructurales, se ve favorecida a temperaturas moderadas. Por el contrario, la operación a altas temperaturas conlleva a la formación de recubrimientos uniformes no deseados con un carácter altamente grafitico que encapsulan las partículas de Ni, provocando la desactivación del catalizador y explicando así los bajos rendimientos a carbono obtenidos a altas temperaturas. Concretamente, se ha observado que estos catalizadores se desactivan rápidamente cuando se trabaja a temperaturas superiores a 650°C. En la Figura 3 se muestran dos micrografías obtenidas mediante TEM del carbono depositado a baja temperatura (550°C) y a alta temperatura (800°C) donde se puede observar claramente las diferentes estructuras carbonosas formadas en función de la temperatura de operación. Este hecho está íntimamente relacionado con el mecanismo de descomposición de metano y posterior formación de carbono, explicado en mayor detalle en nº 11 de este Boletín.



Por tanto, se pone de manifiesto que es necesario encontrar una solución de compromiso para los catalizadores basados en Ni de manera que sea posible obtener altos rendimientos a carbono en forma de nanofibras con cinéticas lo más altas posibles, siendo la temperaturas óptimas de operación en el rango de 600-650°C. Sin embargo, el uso de estas temperaturas moderadas tiene ciertas desventajas desde el punto de vista termodinámico. Así, en la Figura 4 se muestra la curva de conversión para el equilibrio termodinámico de la reacción de descomposición de metano en función de la temperatura, en la que se puede observar cómo las temperaturas a las que los catalizadores de níquel muestran su comportamiento óptimo, las conversiones máximas que se pueden alcanzar vienen limitadas por el equilibrio termodinámico. Por ejemplo, a 650°C la conversión máxima que se puede alcanzar es de 71%. De esta manera, se pone en evidencia la necesidad de desarrollar catalizadores capaces de operar a mayores temperaturas, produciendo simultáneamente hidrogeno y material carbonoso nanoestructurado. Estudios recientes han demostrado que los catalizadores de hierro son capaces de mantener su actividad a temperaturas superiores a 700°C promoviendo la formación de nanofilamentos de carbono [9], lo que permitiría obtener mayores conversiones en comparación con los catalizadores de Ni debido al desplazamiento positivo en el equilibrio termodinámico.

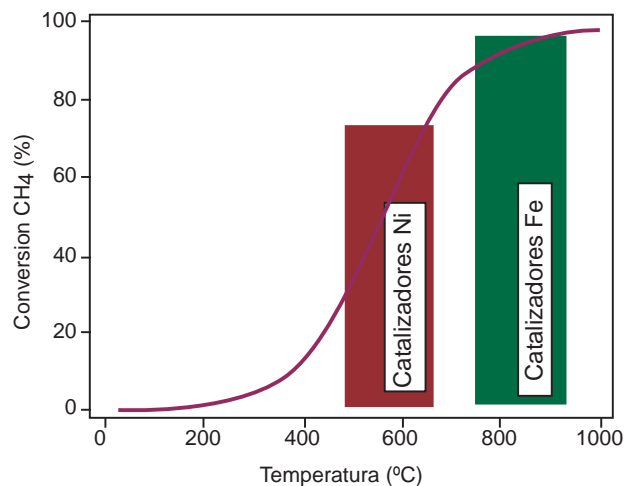


Figura 4. Curva de equilibrio termodinámico de la reacción de descomposición de metano

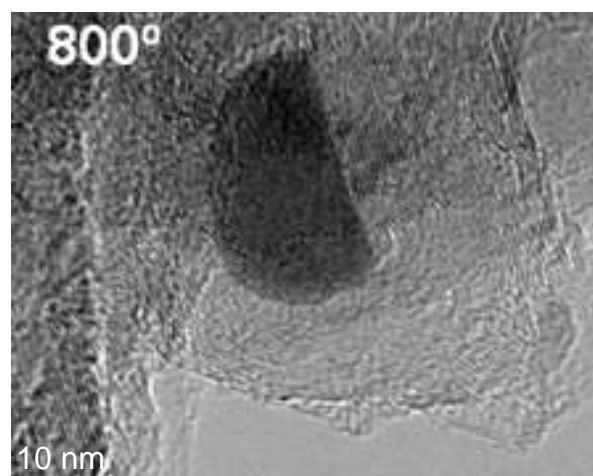


Figura 3. Micrografías TEM del carbono depositado sobre el catalizador NiCu/Al₂O₃ a distintas temperaturas

Teniendo en cuenta estas consideraciones termodinámicas, se han sintetizado distintos catalizadores basados en hierro, usando distintos soportes (MgO , Al_2O_3). En primer lugar, se optimizó la relación fase activa/promotor textural. Estos catalizadores se ensayaron en termobalanza a 800°C alimentando metano sin diluir, comprobándose su actividad para la descomposición de metano a esta temperatura. De los resultados obtenidos se determinó un óptimo para una relación $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50:50, mientras que para los catalizadores Fe/MgO la relación óptima se obtuvo con una relación $\text{Fe}:\text{MgO}$ en el rango 50:50 a 70:30. Los catalizadores preparados con Al_2O_3 como promotor textural presentan una mayor capacidad para acumular carbono en comparación con los catalizadores preparados con MgO ($7,5$ frente a $3,3 \text{ g.g}^{-1}_{\text{cat}}$) además de una mayor velocidad de reacción de descomposición de metano. Además, se estudió el efecto de la adición de Ce, La y Mo como dopantes de los catalizadores de hierro, con el objetivo de mejorar el rendimiento a carbono. Se observó que la adición de Ce o La no mejora la actividad de los catalizadores con respecto al catalizador sin dopar. Sin embargo la adición de Mo mejoró ostensiblemente la capacidad de acumulación de carbono y la velocidad de reacción en el caso de los catalizadores que utilizan MgO como promotor textural, determinando la carga óptima de Mo en un 7,5% en peso, con acumulaciones de carbono de $11 \text{ g.g}^{-1}_{\text{cat}}$. El análisis SEM reveló la presencia mayoritaria de estructuras filamentosas. El método de preparación y la composición de estos catalizadores ha sido objeto de una solicitud de patente [10].

En la Figura 5 se muestra un ejemplo de la mejora en la conversión de metano alcanzado mediante el uso de catalizadores de hierro optimizados (FeMo/MgO , relación molar 50:7,5:42,5), en comparación con el catalizador $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En dicha figura se puede observar claramente las mayores conversiones que se pueden alcanzar con los catalizadores de Fe debido a la mayor temperatura de operación a la que es posible trabajar. No obstante, hay que mencionar que los catalizadores de Ni muestran una mayor actividad frente a la DCM, lo que se pone de manifiesto por la menor velocidad espacial necesaria para alcanzar conversiones cercanas al límite termodinámico cuando se usan catalizadores basados en hierro.

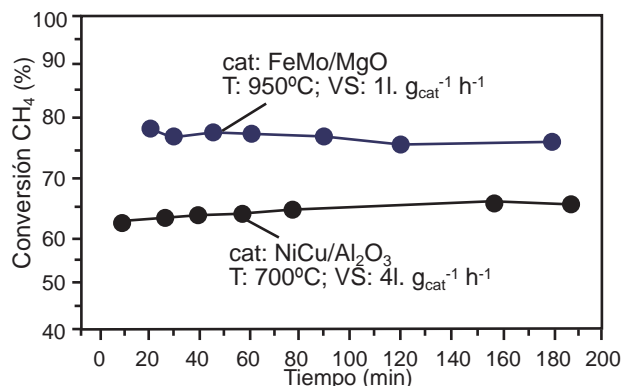


Figura 5. Ejemplo de la mejora en la conversión a metano obtenida con un catalizador basado en Fe con respecto a un catalizador de Ni

Además, es interesante destacar cómo la microestructura de los filamentos carbonosos formados mediante descomposición de metano varía en función del catalizador usado. Así, mediante

catalizadores de níquel se obtiene lo que se denomina nanofibras tipo *fishbone*, que se caracterizan porque los planos gráficos tienen un cierto grado de inclinación con respecto al eje de la fibra. Sin embargo, mediante los catalizadores basados en hierro se obtienen estructuras conocidas como nanotubos de carbono, caracterizadas por la disposición paralela de los planos gráficos con respecto al eje, además de otras estructuras carbonosas denominadas nanofibras tipo cadena (*chain-like*). Algunos ejemplos de estas estructuras carbonosas se muestran en la Figura 6.

3 Nuevas configuraciones de reactores para el proceso de DCM

En la última década se han incrementado los esfuerzos de investigación relativos al estudio de los reactores de lecho fluidizado para la producción simultánea de hidrógeno y material carbonoso nanoestructurado mediante DCM. El uso de esta tecnología fácilmente escalable ha demostrado ser idónea para esta aplicación debido a que solventan los problemas típicos asociados a la operación en reactores de lecho fijo, en los que la gran cantidad de carbono acumulado provoca la aglomeración del lecho de partículas. A este respecto, nuestro grupo de investigación ha diseñado y construido una instalación consistente en un reactor de lecho fluidizado (RLF) que es capaz de alcanzar producciones del orden de $\text{m}^3/\text{día}$ de H_2 y cientos de gramo/día de material carbonoso estructurado [11,12], con propiedades análogas a las obtenidas en una instalación en lecho fijo [13]. El siguiente paso en el desarrollo de esta tecnología ha consistido en el diseño y construcción de una instalación que permita operar en modo continuo, de tal manera que sea posible la descarga del material carbonoso a medida que transcurre la reacción, a la vez que se añade catalizador fresco. Esto permitirá simular las condiciones en las que esta tecnología podría llevarse a cabo a nivel industrial. Además, dicha planta permitirá desarrollar los modelos necesarios para definir las dimensiones del reactor a mayor escala, así como estudiar los problemas inherentes asociados a esta configuración de reactor, estableciendo las condiciones óptimas de operación.

Sin embargo, el reactor de lecho fluidizado también presenta una serie de inconvenientes, relacionados principalmente con la producción del material carbonoso nanoestructurado: así, durante la operación se produce una gran variación en la densidad del lecho de partículas, se puede producir la separación del soporte catalítico y la ruptura del material carbonoso. Todo esto hace que la selección de las condiciones de fluidización sea un aspecto fundamental para controlar tanto la calidad del producto como asegurar la estabilidad del lecho.

Por todo ello, en el grupo de Conversión de Combustibles del ICB se ha propuesto una configuración novedosa para la DCM basada en un reactor de lecho rotatorio (RLR) [14]. Los tambores rotatorios tienen una amplia utilización en la industria química como hornos, mezcladores, secadores y reactores. El RLR combina todas las ventajas del lecho fluidizado y de los hornos rotatorios proporcionando una atmósfera controlada y al mismo tiempo, la agitación de las partículas sólidas. La rotación del reactor asegura un buen grado de mezclado así como la no aglomeración del lecho de partículas. En la Figura 7 se muestra una imagen de la instalación del reactor de lecho rotatorio, que

consiste en un reactor cilíndrico horizontal que gira alrededor de su eje central, calentado por un horno eléctrico. El diámetro y la longitud del reactor es de 0,065 y 0,80 m, respectivamente. Los detalles de esta instalación pueden encontrarse en [14].



Figura 7. Imagen del reactor de lecho rotatorio

Dicha instalación se validó mediante una serie de experimentos con un catalizador NiCu/Al₂O₃ ampliamente estudiado con anterioridad en la instalación de lecho fluidizado [11-13]. Los resultados obtenidos demostraron que la operación en el RLR en las mismas condiciones de operación permite alcanzar concentraciones de H₂ más elevadas en comparación con un experimento realizado en el RLF en idénticas condiciones, proporcionando un comportamiento catalítico más estable [14]. Además, se observó una distribución más homogénea en cuanto a tamaño y diámetros de la nanofibras de carbono obtenidas.

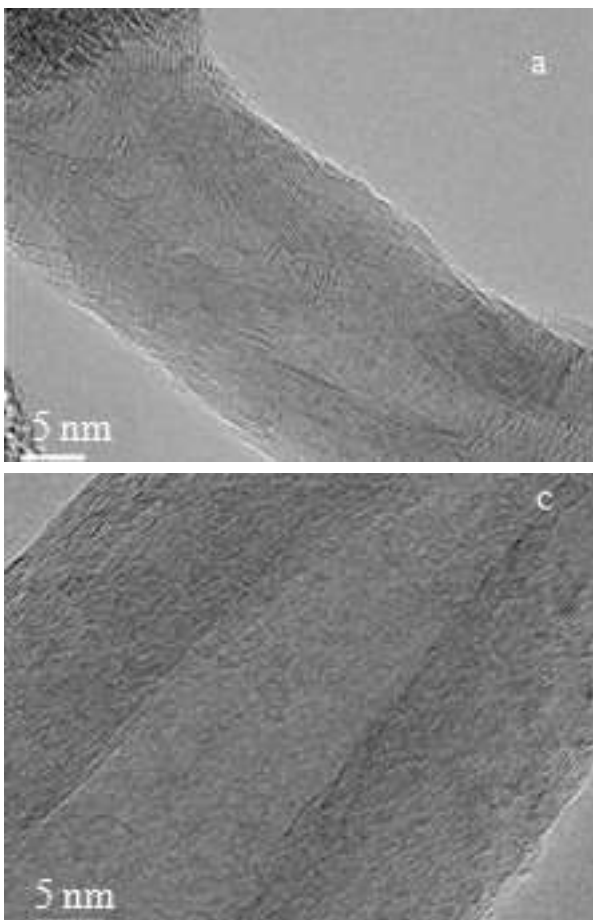


Figura 6. Distintas estructuras carbonosas formadas con los catalizadores de Ni (a, b) y Fe (c, d)

En la Figura 8 se muestra el comportamiento de los catalizadores de hierro optimizados, descritos en el apartado anterior, en experimentos de larga duración llevados a cabo en la instalación RLR a 800°C.

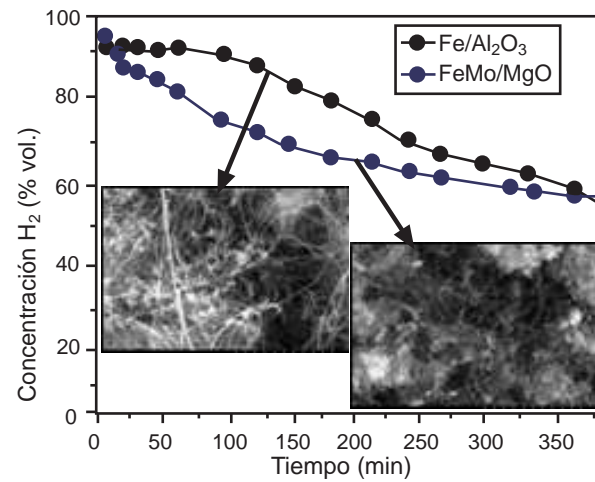


Figura 8. Variación de la concentración de H₂ en los gases de salida del RLR con el tiempo en ensayos de larga duración con los catalizadores basados en Fe (Fe/Al₂O₃ 50:50; FeMo/MgO 50:45:5) e imágenes SEM obtenidas tras los experimentos. Condiciones: velocidad espacial: 1,5 l.g_{cat}⁻¹ h⁻¹. T: 800°C

Se observa una concentración de H₂ en los gases de salida muy elevada, próxima al 90% vol., que corresponde con una conversión de metano de 81%, seguida de una ligera desactivación. Así, tras 350 minutos de reacción, la concentración de H₂ obtenida con ambos catalizadores toma valores próximos al 60% vol. Además, el análisis SEM del carbono depositado confirmó la presencia mayoritaria de estructuras filamentosas, tal y como se observa en la Figura 8.

4 Aplicaciones del material nanoestructurado obtenido mediante DCM: materiales compuestos poliméricos

La DCM utilizando catalizadores metálicos está recibiendo atención creciente por parte de la comunidad científica internacional, debido a la posibilidad de obtener simultáneamente hidrógeno y nanofibras de carbono (NFC). Dichas nanofibras tienen una estructura cristalina turboestrática con un carácter principalmente mesoporoso, lo que les confiere unas propiedades muy interesantes para su utilización en aplicaciones en las que la conductividad térmica y eléctrica de los materiales es un factor determinante. Además, el precio de venta del carbono generado y por tanto su posible introducción en el mercado, marcarán la viabilidad económica del proceso de producción de H₂ mediante DCM, por lo que el estudio de posibles aplicaciones para las nanofibras de carbono producidas en el proceso se antoja fundamental para el desarrollo de esta tecnología.

Por ello, las nanofibras de carbono obtenidas en el proceso de DCM se han utilizado para la preparación de materiales compuestos poliméricos con elevada conductividad eléctrica, que puedan ser utilizados como materiales estructurales y funcionales en diferentes industrias (aeronáutica, automoción, electrónica), absorbiendo importantes cantidades de carbono.

En la preparación de los materiales compuestos se han utilizado dos resinas epoxi comerciales de diferente viscosidad. Triepox LM de Gairesa (en adelante RES-G) con una viscosidad de 200 mPa•s, y Epoxiber 20 de Ibérica de Industrias Químicas (en adelante RES-IB) con 900-1350 mPa•s de viscosidad. Los materiales compuestos se procesaron añadiendo cargas de 0,5 a 10% en peso de NFC, sintetizadas usando el catalizador NiCu/Al₂O₃, a los dos tipos de resinas. La dispersión de las NFC en la matriz epoxi se llevó a cabo manualmente durante 1 minuto y otros 30 posteriores en baño de ultrasonidos. Tras añadir el endurecedor, la mezcla se mantuvo en el baño de ultrasonidos otros 15 minutos. Los materiales se procesaron en pastillas de 17 mm de diámetro y 3 mm de espesor, aplicando un barniz de plata conductor en ambas caras para obtener contacto eléctrico en toda la superficie de la pastilla y determinar su resistencia eléctrica.

La Figura 9 muestra la resistividad eléctrica de las 2 series de materiales poliméricos preparadas. En algunos casos, no fue posible determinar la resistividad debido a limitaciones del propio aparato de medida. Se han alcanzado resistividades del orden de 10⁶ Ω•cm con ambas resinas, y a pesar de que el contenido en NFC es alto (10%), los datos son muy prometedores dado que se trata de un material carbonoso sin ningún tipo de tratamiento previo.

Además con estos valores de resistividad se puede evitar la descarga electrostática y desarrollar el pintado electrostático. A medida que el contenido en NFC aumenta, la resistividad disminuye sin producirse grandes saltos y sin llegar a estabilizarse, lo que parece indicar que sería posible reducir todavía más la resistividad de los nuevos materiales con contenidos de NFC superiores.

A través del análisis SEM de los materiales compuestos, concretamente de la muestra RES-G con 10% de NFC, mostrado en la Figura 10, se

puede observar la existencia tanto de NFC aisladas como formando conglomerados, ambas impregnadas dentro de la matrix epoxi y al parecer, sin producirse el contacto directo entre ellos, lo que explicaría la tendencia en la resistividad eléctrica de las muestras, en las que no se produce un salto claro tras una carga umbral de NFC, tal y como describe la teoría de percolación.

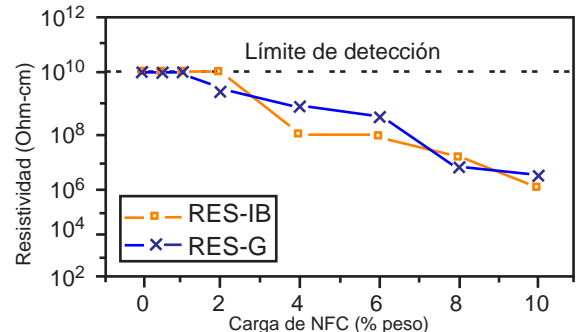


Figura 9. Resistividad eléctrica de los materiales compuestos procesados con dos resinas epoxi [15]

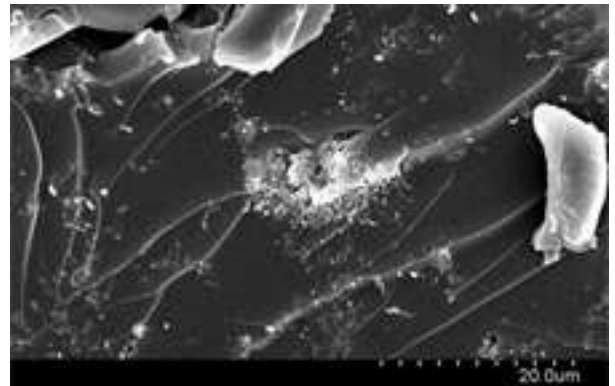


Figura 10. SEM de RES-G con 10% de NFC [15]

5 Líneas futuras

En lo que se refiere a las líneas de investigación que se están desarrollando en la actualidad en el Grupo de Conversión de Combustibles del ICB-CSIC, se puede destacar la solarización del proceso DCM en colaboración con la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT), poniendo especial énfasis en las mejoras medioambientales derivadas del aporte de calor del proceso mediante energía solar. Dicho estudio se ha llevado a cabo en un horno solar rotatorio disponible en la PSA, debido a su analogía con el sistema experimental desarrollado en el ICB, en el que el aporte energético se realiza mediante un horno eléctrico. Los resultados preliminares obtenidos han demostrado la viabilidad de la solarización del proceso, con el que se ha conseguido la producción de hidrógeno sin emisión indirecta de CO₂.

Además, se ha estudiado la descomposición catalítica de biogás (DCB) - recurso renovable formado por mezclas de metano y CO₂- con el objetivo de producir un gas de síntesis compuesto por CO e H₂. La descomposición de dicha mezcla se está estudiando mediante catalizadores basados en Ni, en un rango de temperaturas en las que la formación de carbono está favorecida, tal y como se extrae del estudio termodinámico realizado. La presencia de CO₂ junto con la selección de las condiciones óptimas de operación para la deposición del carbono en forma de nanofibras, permite evitar la rápida desactivación del catalizador de descomposición, dando lugar a un nuevo proceso de valorización de biogás en el que se obtiene un gas de síntesis con alto contenido en H₂ junto con carbono nanoestructurado.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto ENE2008-06516). Las imágenes HRTEM mostradas en las Figuras 6c y 6d fueron realizadas por Ana Beatriz García (INCAR-CSIC) en el Laboratoire de Réactivité de Surface de la Universidad Pierre et Marie Curie (Paris) gracias a la financiación del Programa de Movilidad de Científicos Españoles del CSIC (ref. PR2009-0195). Mi agradecimiento a R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lázaro y R. Utrilla del ICB-CSIC, y a J.M. Palacios del ICP-CSIC, por su colaboración que ha hecho posible la realización de este trabajo.

Bibliografía

- ¹ N. Muradov. Int. J. Hydrogen Energy, 3, 211-215, 1993.
- ² M.J. Lázaro, J.L. Pinilla, R. Utrilla, I. Suelves, R. Moliner, F. Moreno, M. Muñoz. Energy & Fuels, doi: 10.1021/ef901504x.
- ³ N. Z. Muradov, T. N. Veziroglu. Int J of Hydrogen Energy 2005 (30) 225-237.
- ⁴ H. F. Abbas, W.M.A. Wan Daud. Int J of Hydrogen Energy, 35 (2010) 1160-1190.
- ⁵ T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, Z. R. Ismagilov, A. L. Chuvilin, V. A. Ushakov. Applied Catalysis A: General, 247 (2003) 51-63.
- ⁶ I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios. Journal of Power Sources, 192 (2009) 35-42.
- ⁷ J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios. Applied Catalysis A: General, 363 (2009) 199-207.
- ⁸ J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J. M. Palacios. Int JI of Hydrogen Energy, 33 (2008) 2515-2524.
- ⁹ M.A. Ermakova, D. Y. Ermakov, Catalysis Today 77 (2002) 225-235.
- ¹⁰ I. Suelves, J.L. Pinilla, R. Utrilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios. Patente N° Solicitud P200900879.
- ¹¹ J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lázaro, Y. Echegoyen, J.M. Palacios. Int J of Hydrogen Energy, 32 (2007) 4821-4829.
- ¹² J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios. Int J of Hydrogen Energy, en prensa (doi:10.1016/j.ijhydene.2009.10.008).
- ¹³ J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, J.M. Palacios. Chem Eng J, 156 (2010) 170-176.
- ¹⁴ J.L. Pinilla, R. Utrilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, J.M. Palacios. Int J of Hydrogen Energy, 34 (2009) 8016-8022.
- ¹⁵ R. Utrilla, J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner. Materials Letters, en revisión.