

Centro Politécnico Superior
Ingeniería Química
Ingeniería de procesos

DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE BIOGÁS

Autor: Saúl Fco. De Llobet Cucalón

Directores: Dra. Dña. Isabel Suelves Laiglesia y Dr. Don José Luis Pinilla Ibarz

Ponente: Dr. Don Javier Herguido Huerta

Dpto. de Energía y Medioambiente

Instituto de Carboquímica

Curso 2009-2010

Septiembre de 2010

Me gustaría agradecer al Dr. Juan Adánez Elorza, director del Instituto de Carboquímica, a la Dra. M^a Jesús Lázaro Elorri, jefa del departamento de Energía y Medioambiente y al Dr. Rafael Moliner Álvarez, responsable del grupo de conversión de combustibles fósiles y residuos, la posibilidad de realizar el proyecto fin de carrera en el Instituto de Carboquímica.

Además agradezco el apoyo, dirección y dedicación que me han ofrecido a lo largo de todo el proyecto mis dos tutores, la Dra. Isabel Suelves Laiglesia y el Dr. José Luis Pinilla Ibarz. También me gustaría agradecer su contribución al resto del grupo, especialmente a Rubén Utrilla Marco y a Daniel Torres Gamarra, que de una forma u otra han aportado su granito de arena para poder finalizar con éxito este proyecto fin de carrera.

Por último, agradecer a mi familia y amigos su apoyo durante los últimos meses y a Ángela por estar ahí.

Descomposición Catalítica de Biogás

- RESUMEN -

El biogás es un gas generado a partir de la biodegradación de la materia orgánica y por lo tanto se trata de una fuente de energía renovable. Los principales componentes del biogás son el metano y el dióxido de carbono, y su concentración varía en función del tipo de residuo utilizado (CH_4 : 40-70% y CO_2 : 30-60%). En la actualidad, el biogás está adquiriendo un papel cada vez más importante como fuente de energía alternativa al petróleo y son muchos los proyectos relacionados con su aprovechamiento energético.

Una de las líneas de investigación del Grupo de Conversión de Combustibles del Departamento de Energía y Medioambiente del Instituto de Carboquímica (CSIC), se centra en la producción de H_2 libre de CO_2 y materiales nanoestructurados de alto valor añadido mediante la Descomposición Catalítica de Gas Natural (DCGN). Este proceso puede aplicarse a cualquier tipo de mezcla con alto contenido en metano, como por ejemplo, el biogás.

El objetivo del presente proyecto consiste en el estudio de la Descomposición Catalítica de Biogás (DCB) para la obtención de gas de síntesis (H_2 y CO) y material carbonoso nanoestructurado de alto valor añadido.

Como punto de partida, se ha realizado un estudio termodinámico comparando los procesos de descomposición de metano y de biogás. Así mismo, se ha identificado la ventana de temperatura en la que la formación de carbono está favorecida. Para la realización de los experimentos se ha utilizado un catalizador de níquel, desarrollado en trabajos anteriores por el grupo de investigación, determinando su actividad catalítica frente a la descomposición de biogás en distintas condiciones de operación (temperatura, velocidad espacial, relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$). Además, se han establecido las condiciones de operación en las que la formación de carbono no provoca la desactivación de los catalizadores, ya que se promueve su acumulación en forma de estructuras tubulares denominadas nanofibras de carbono, tal y como se ha observado mediante microscopía de barrido y de transmisión. El papel inhibitor del CO_2 en la desactivación de los catalizadores de níquel ha sido estudiado y se ha determinado un posible mecanismo de reacción.

Índice

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	OBJETIVOS Y ALCANCE	1
1.2	CONTEXTO	2
1.3	CONTENIDO DEL PROYECTO	2
2	ANTECEDENTES.....	5
2.1	PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL	5
2.2	BIOGÁS, UN RECURSO DE ORIGEN RENOVABLE	8
2.3	DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE CH ₄ VS REFORMADO SECO DE CH ₄	10
3	SISTEMA EXPERIMENTAL.....	15
3.1	METODOLOGÍA.....	15
3.2	TÉCNICAS EXPERIMENTALES	18
3.3	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....	18
4	RESULTADOS	23
4.1	ESTUDIO TERMODINÁMICO.....	24
4.1.1	REACCIONES INVOLUCRADAS	24
4.1.2	EFFECTO DE LA TEMPERATURA.....	25
4.1.3	RATIO CH ₄ :CO ₂ ALIMENTADA.....	27
4.1.4	CONVERSIÓN	29
4.1.5	RATIO H ₂ :CO	31
4.2	ESTUDIO CATALÍTICO	32
4.2.1	DCM vs DCB.....	32
4.2.2	EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA DCB	35
4.2.3	EFFECTO DE LA VELOCIDAD ESPACIAL EN LA DCB.....	38
4.2.4	EFFECTO DE LA RATIO CH ₄ :CO ₂ ALIMENTADA EN LA DCB.....	41
4.3	CARACTERIZACIÓN DEL CARBONO PRODUCIDO	45
5	CONCLUSIONES.....	49
6	BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXO I:	INTRODUCCIÓN Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	I
ANEXO II:	DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.....	XXI
ANEXO III:	ESTUDIO TERMODINÁMICO.....	XLIII
ANEXO IV:	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	LXV
ANEXO V:	CARACTERIZACIÓN DEL CARBONO.....	LXXXI

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivos y alcance

El objetivo de este proyecto consiste en el estudio de la Descomposición Catalítica de Biogás (DCB) mediante un catalizador desarrollado anteriormente por el Grupo de Conversión de Combustibles del Departamento de Energía y Medioambiente del Instituto de Carboquímica (CSIC) [1], para la obtención de gas de síntesis (H_2 y CO) y material carbonoso nanoestructurado de alto valor añadido.

Este proyecto se basa en un nuevo proceso de valorización de biogás en el que, mediante la utilización de un catalizador adecuado y una cuidadosa selección de las condiciones de operación, es posible obtener un gas con una composición apta para ser utilizado en un motor alternativo de combustión interna, o bien, separar el H_2 para su uso en una pila de combustible. Adicionalmente a la producción de H_2 , es posible obtener formaciones de carbono en forma de nanofibras o nanotubos (un material con múltiples aplicaciones en sectores como el energético y el del transporte), que no provocan la desactivación de los catalizadores.

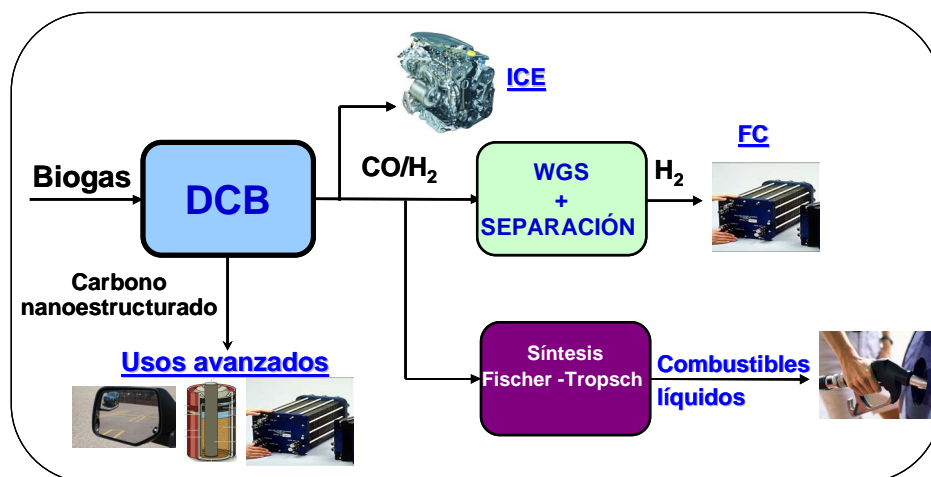


Figura 1– Aplicaciones de la Descomposición Catalítica de Biogás.

Dentro del objetivo global anteriormente mencionado, se pueden distinguir los siguientes objetivos parciales:

- Realizar un estudio bibliográfico de la descomposición catalítica de mezclas $CH_4:CO_2$ y de la descomposición catalítica de metano (condiciones de operación, catalizadores, rendimientos...).

- Efectuar un estudio termodinámico de la descomposición de mezclas $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ y CH_4 puro en función de la temperatura y de la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada al reactor.
- Estudiar la influencia del CO_2 en la descomposición catalítica de CH_4 utilizando un catalizador basado en níquel en un reactor de lecho fijo.
- Determinar la influencia de la temperatura de operación y la velocidad espacial en la descomposición de mezclas $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ utilizando un catalizador basado en níquel.
- Caracterización del carbono producido por diferentes técnicas analíticas como SEM, TEM, XRD y adsorción de N_2 a 77 K.

1.2 Contexto

Este proyecto ha sido realizado en el departamento de Energía y Medioambiente del Instituto de Carboquímica (CSIC), dentro del Grupo de Conversión de Combustibles Fósiles, que cuenta con una amplia experiencia en el desarrollo de catalizadores metálicos para la descomposición catalítica de metano en hidrógeno y material carbonoso nanoestructurado.

Este trabajo forma parte de una de las líneas de investigación llevadas a cabo por el grupo y que se centra en la producción de H_2 libre de CO_2 y materiales nanoestructurados de alto valor añadido a partir de gas natural. En este caso, se estudia la viabilidad de emplear otro tipo de combustible con alto contenido en metano, como es el biogás.

1.3 Contenido del proyecto

El proyecto está formado por una memoria que reúne la información más importante y un total de cinco anexos que complementan la información aportada por la memoria. La memoria del proyecto está formada por cinco secciones, las cuales se describen brevemente a continuación.

Memoria del Proyecto

✚ Introducción: descripción del objeto y alcance del proyecto, su contexto y contenido

✚ Antecedentes: la sección comienza con una pequeña introducción que justifica la necesidad medioambiental del proyecto. Por otra parte, se recogen las ideas fundamentales extraídas de la revisión bibliográfica, a partir de las cuales es posible

desarrollar el sistema experimental, planificar los experimentos y comparar nuestros resultados con los obtenidos por otros autores.

✚ Sistema experimental: en esta sección se describe todo aquello relacionado con el sistema experimental. Se detalla la metodología empleada en cada una de las partes del proyecto, las técnicas experimentales utilizadas y los equipos empleados.

✚ Resultados: es la sección principal del proyecto y en la que se incluyen todos los resultados obtenidos a partir de los estudios y experimentos realizados.

✚ Conclusiones: en esta sección se muestran las conclusiones obtenidas a partir de la realización de los experimentos. Así mismo, se valora el trabajo realizado y la cumplimentación de los objetivos planteados inicialmente.

Anexos

Anexo I: Introducción y revisión bibliográfica.

Anexo II: Descripción experimental.

Anexo III: Estudio termodinámico.

Anexo IV: Resultados experimentales.

Anexo V: Caracterización del carbono.

2 ANTECEDENTES

2.1 Problemática medioambiental

En la última década, el cambio climático ha pasado de ser un término al que solo hacía referencia la comunidad científica, para convertirse en un problema para todo el conjunto de la sociedad. El incremento global de la temperatura, los cambios drásticos en el ciclo anual de las estaciones y el deshielo de los glaciares son algunos de los parámetros que nos demuestran que algo está cambiando en nuestro planeta. El Panel Intergubernamental del Cambio Climático de la ONU (IPCC) responsabiliza al hombre del calentamiento global y advierte que éste causará más daños y más rápido de lo que se esperaba. De acuerdo con un estudio del IPPC [2], durante los dos próximos decenios la temperatura aumentará 0.2 °C por decenio, el nivel del mar subirá entre 0.3 y 0.8 metros y el 30% de las especies estará en peligro de extinción si el calentamiento promedio mundial aumenta en más de 1.5-2.5 °C (respecto de 1980). Existen una gran cantidad de indicadores que prueban que el cambio climático actual deriva principalmente de la actividad humana, como por ejemplo un trabajo elaborado por R.A. Houghton y G.M. Woodwell, que relaciona el incremento de la temperatura con la concentración atmosférica de CH₄ y CO₂ [3].

Emisiones mundiales de GEI antropógenos

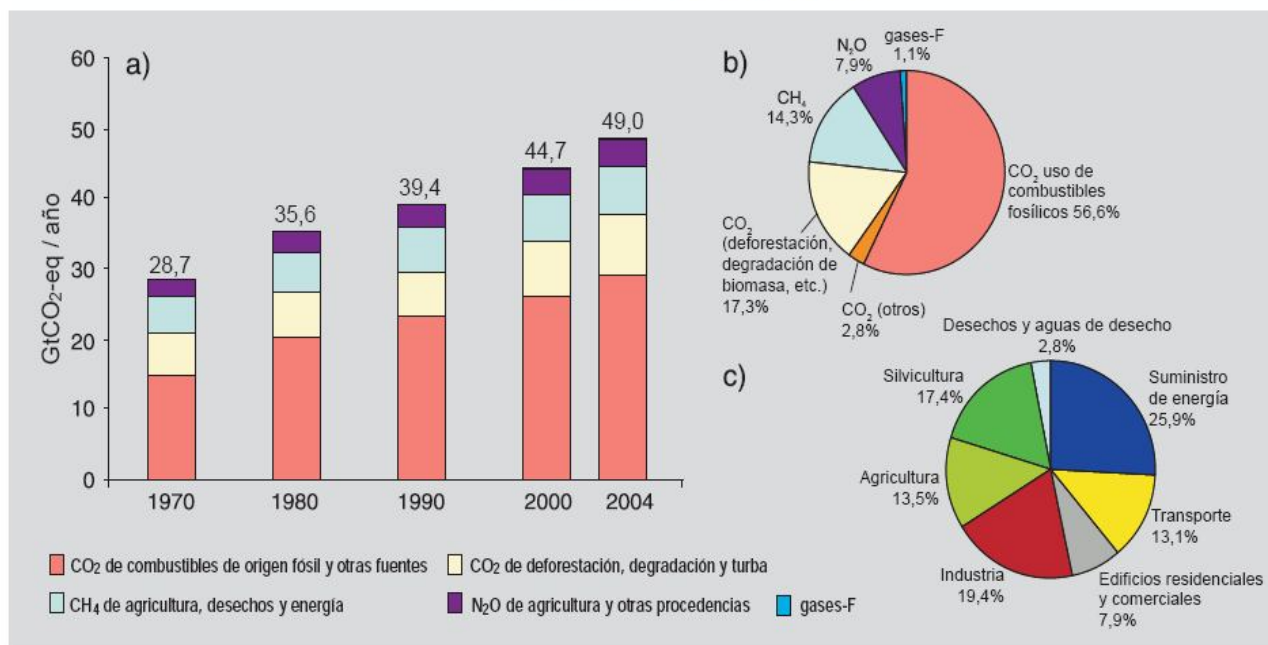


Figura 2 – a) Emisiones anuales mundiales de GEI antropógenos entre 1970 y 2004. b) Parte proporcional que representan diferentes GEI antropógenos respecto de las emisiones totales en 2004, en términos de CO₂ equivalente. c) Parte proporcional que representan diferentes sectores en las emisiones totales de GEI antropógenos en 2004, en términos de CO₂ equivalente. (En el sector silvicultura se incluye la deforestación) [2].

A partir de estudios como el citado anteriormente, se puede afirmar que la causa principal del cambio climático es el aumento de la concentración en la atmósfera de los gases de efecto invernadero (GEI), provocado por la acción del ser humano. De entre todos ellos, el CO₂ y el CH₄ son los más influyentes. Como puede observarse en la *Figura 2.(a)*, las emisiones de CO₂ aumentaron un 80% entre los años 1970 y 2004.

Por todo ello, existe una inquietud general sobre el tema que está forzando a los gobiernos a adoptar medidas políticas con el objetivo de minimizar dichos efectos. A nivel europeo la Directiva 2009/28-CE es un claro ejemplo. En ella se establecen una serie de medidas encaminadas a minimizar las emisiones de CO₂ y, por consiguiente, a paliar los efectos del cambio climático. La Directiva (más conocida como Directiva 20/20/20) insta a los 27 países de la Unión Europea a reducir sus emisiones de CO₂ con respecto a las de 1990 en un 20% antes del 2020, a aumentar la eficiencia energética en un 20% y a que un 20% de la energía de la UE provenga de energía renovable [4].

Debido a la situación actual y a la normativa relacionada con la Directiva 20/20/20, las energías renovables están adquiriendo cada vez un peso más importante en el sector energético. Actualmente en España, las energías renovables no representan más que un 10% del consumo de energía primaria (*Figura 3*), un dato muy alejado del objetivo marcado por la UE para 2020. Por ello el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), ha confeccionado el Plan de Acción Nacional de Energías Renovables de España 2010-2020 (PANER), en el que se establecen las medidas principales para conseguir dicho objetivo. El PANER prevé que la aportación de las energías renovables al consumo final bruto será en 2020 del 22,7% [5].

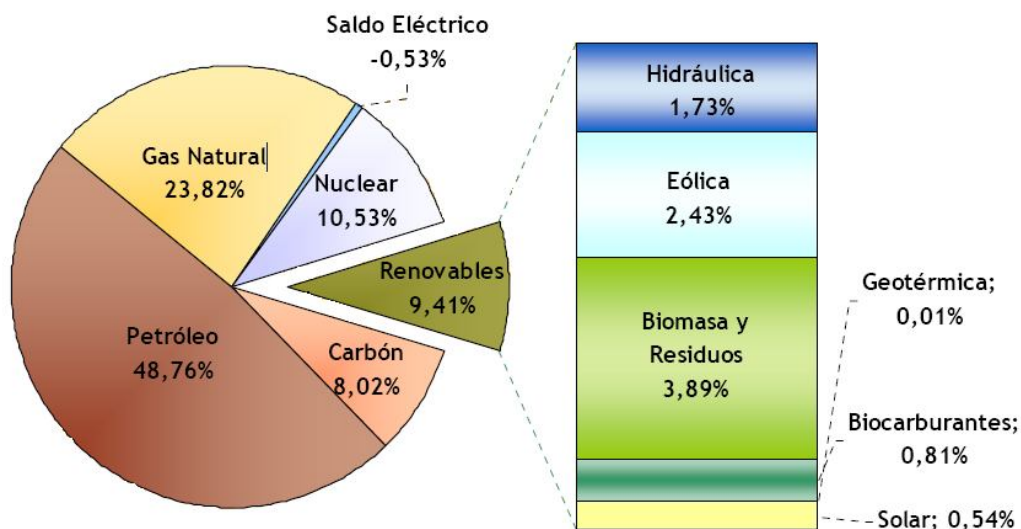


Figura 3 – Consumo de energía primaria. Año 2009. [5]

Dentro de las energías renovables, el biogás es una de las alternativas energéticas con mayor potencial. Los países de la Unión Europea están cada vez más interesados por las características del biogás en términos de medio ambiente y de producción de energía, desarrollando sus canales adecuados de valorización de acuerdo a su potencial. De esta manera, la producción de biogás alcanzó casi los 5.3 millones de toneladas equivalentes de petróleo (tep) en 2006, lo cual, representa un 13,6% de aumento con respecto al 2005 [6]. Los países con mayor producción de biogás en Europa son Alemania, Gran Bretaña, Italia y España (*Figura 4*), aunque países como Suecia han establecido una serie de medidas políticas incentivando su uso.

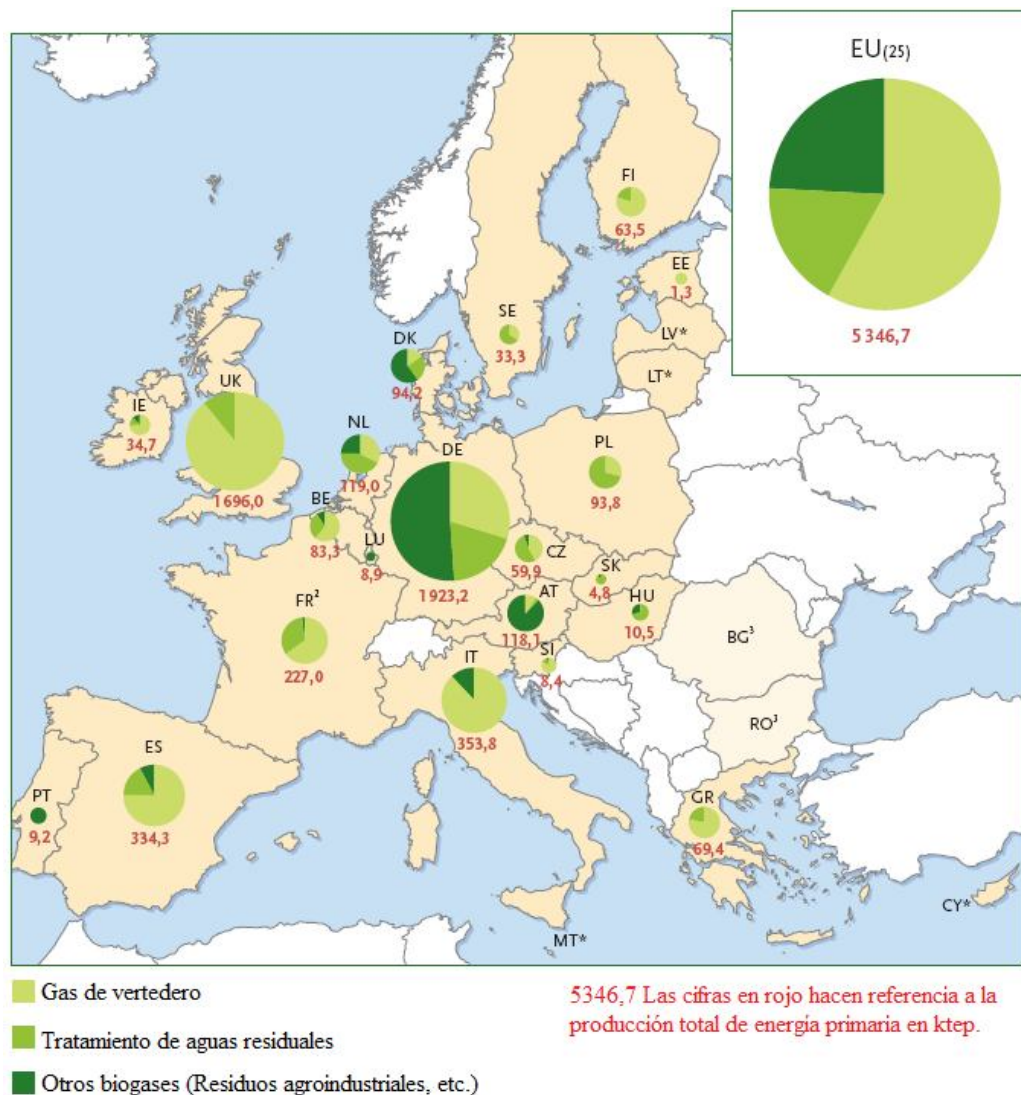


Figura 4 – Producción de energía primaria a partir de biogás en la UE (ktep). Año 2006. [6]

En España, el biogás también ha experimentado un crecimiento importante en los últimos años. Entre 1998 y 2004 se triplicó el aporte del biogás al balance energético nacional, superando los objetivos marcados por el Plan de Fomento de las Energías renovables (1999) [7] para el año 2010. Dicho plan, previo al Plan de Energías Renovables 2005-2010 (PER) y al PANER, establecía

como objetivo que el consumo de biogás en términos de energía primaria debía alcanzar la cifra de 230 ktep en el año 2010. Seis años antes, en 2004, el consumo de biogás en España ascendía a 267 ktep [8]. Un estudio más actual del Centro Tecnológico de Gestión de Residuos Orgánicos (GIRO), estima un potencial accesible en España de 1658 ktep en el horizonte de 2030 para el biogás de origen agroindustrial [9]. La *Figura 5* muestra la evolución del consumo de biogás en España hasta el año 2004 y la compara con la previsión para 2010 establecida en el Plan de Fomento de las Energías Renovables (1999):

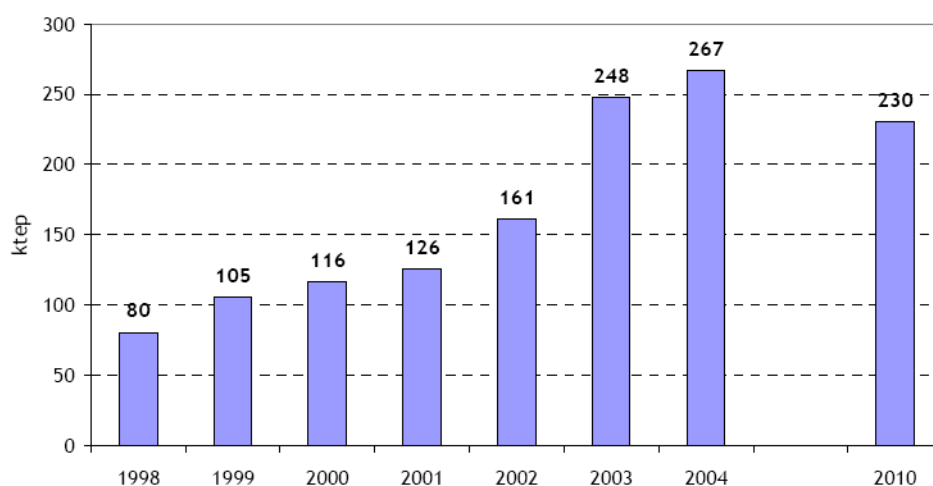


Figura 5 – Evolución del consumo de biogás y previsiones en el marco del Plan de Fomento en términos de energía primaria [8].

2.2 Biogás, un recurso de origen renovable

El biogás se define como un gas compuesto principalmente por CH_4 y CO_2 , obtenido a partir de la digestión anaerobia de residuos biodegradables. Se trata, por lo tanto, de un subproducto cuya composición puede además contener trazas de otros gases como N_2 , H_2 , H_2S , Ar o CO, dependiendo del origen de los residuos [5, 8, 10]. Existen, por lo tanto, diferentes tipos de residuos a partir de los cuales obtener biogás. A continuación se detallan los más importantes:

- Residuos ganaderos: residuos producidos en explotaciones ganaderas. Es necesario que exista una alta concentración de cabezas de ganado para que la implantación de la tecnología necesaria para producir biogás sea eficiente desde el punto de vista económico y productivo.

- Residuos sólidos urbanos: actualmente existen dos formas diferentes para producir biogás a partir de este tipo de residuo. La primera de ellas consiste en la desgasificación de vertederos y resulta interesante para grandes cantidades de volumen de residuos. La segunda opción consiste en la digestión anaerobia en biorreactores.
- Residuos industriales biodegradables: residuos producidos en industrias como la cervecera, oleica, láctea, azucarera o alcoholera. En este tipo de industrias la implantación de la tecnología para obtener biogás se puede adaptar al propio proceso industrial y por ello se trata de un sector con un gran potencial.
- Lodos de depuración de aguas residuales: posiblemente se trate de uno de los sectores en los que actualmente más se ha implantado la tecnología necesaria para producir energía a partir de biogás. Plantas de tratamiento de aguas residuales confeccionadas para poblaciones superiores a 100.000 personas poseen un tamaño suficiente para que la producción de biogás sea reseñable.

Generalmente cuando se define el termino biogás se habla de concentraciones de CH_4 entre 40-70% y concentraciones de CO_2 entre 30-60%, lo cual constituye unos intervalos muy amplios. La concentración de cada gas en la mezcla depende principalmente del residuo tratado, aunque otros aspectos como la temperatura de digestión también pueden ser importantes [10]. La *Tabla 1* muestra la composición del biogás obtenido a partir de dos tipos de residuos diferentes: Residuos sólidos urbanos (RSU) y lodos de depuración de aguas residuales:

Tabla 1 – Composición del biogás en función del residuo [10].

Composición biogás	CH_4	CO_2
Residuos sólidos urbanos	50-55%	41-45%
Lodos de depuradora	60-70%	30-40%

El biogás constituye un gran reservorio de metano de origen renovable, por lo que las posibles emisiones generadas tras su valorización directa o tras su conversión a un gas de síntesis, no contribuyen al calentamiento global del planeta. La utilización de metano de origen renovable contenido en el biogás es una alternativa muy interesante a la utilización de metano de origen fósil. Además, se trata de un recurso energético local que haría disminuir la dependencia energética de España con el exterior, se podría obtener a bajo coste y su distribución no ofrecería problemas técnicos similares a los que presenta el petróleo [11].

Hoy en día, el biogás tiene varias aplicaciones. Puede utilizarse para obtener energía eléctrica y térmica a partir de plantas de cogeneración, como combustible en vehículos o incluso para producir biometano. Pese a todo, el interés en este tipo de proyectos se basa fundamentalmente en el componente medioambiental. La razón, el relativo bajo poder calorífico que presenta el biogás debido a la presencia de CO_2 [12].

2.3 Descomposición catalítica de CH_4 vs Reformado seco de CH_4

La descomposición catalítica de metano (DCM) ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) es una alternativa interesante al reformado de metano con vapor de agua ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) para la producción de H_2 libre de CO_2 [13]. La DCM produce en una única etapa una mezcla de H_2 y CH_4 , que puede ser directamente utilizada como combustible en motores de combustión interna o bien, separar el H_2 para su alimentación en una pila de combustible. Además, el carbono se deposita en forma de nanofibras de carbono (CNF), que poseen un alto valor comercial. Dichas nanofibras tienen una estructura cristalina turboestráctica con un elevado grado de ordenamiento que depende fundamentalmente de las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso (temperatura, velocidad espacial, tipo de reactor...). Este ordenamiento otorga a las nanofibras unas propiedades muy interesantes para su utilización en aplicaciones en las que la conductividad térmica y eléctrica de los materiales es un factor determinante [14].

Sin embargo, uno de los problemas que presenta la DCM es la desactivación de los catalizadores a medida que transcurre la reacción. La desactivación de los catalizadores se debe principalmente a que el carbono formado encapsula las partículas metálicas inhabilitando sus centros activos [15]. La co-alimentación junto con el CH_4 de agentes oxidantes, tales como el H_2 , el H_2O o el CO_2 , puede aumentar la vida útil del catalizador. La co-alimentación con H_2 , inhibe la desactivación del catalizador a expensas de un producto deseado, disminuyendo la eficiencia del proceso. Las otras dos alternativas posibles, H_2O (reformado con vapor) y CO_2 (reformado seco), presentan comportamientos termodinámicos similares, pero en el caso de añadir CO_2 a la alimentación, la cantidad de carbono disponible en el sistema es superior y por lo tanto se favorece la formación de nanofibras de carbono [16]. Otro de los aspectos importantes a tener en cuenta es la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$, ya que determina las futuras aplicaciones del gas obtenido como producto. En el caso del reformado con vapor, el alto ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ (3:1) provoca que no sea adecuado para la producción de metanol, amoníaco o para su utilización en el proceso Fisher-Tropsch. Por otro lado, en el caso del reformado con CO_2 la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ (1:1) se adapta mucho mejor a los requerimientos de esas aplicaciones [17].

La co-alimentación de CH_4 y CO_2 , modifica el mecanismo de reacción de descomposición de metano en H_2 y carbono, a un proceso denominado de reformado seco, en el que se produce una mezcla de H_2 y CO , conocida como gas de síntesis. Se trata de una reacción fuertemente endotérmica que se lleva a cabo por la vía catalítica en el rango de temperaturas comprendido entre 600-800°C, produciendo un gas de síntesis con una relación molar 1:1 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$).

La gran mayoría de los estudios realizados sobre el reformado seco, se centran en el desarrollo de catalizadores que presenten una actividad catalítica elevada. Como se ha comentado anteriormente, se asocia la deposición de carbono a la desactivación del catalizador y por lo tanto, otra propiedad deseada en los catalizadores es que la deposición de carbono sea mínima. A día de hoy, los catalizadores que más se ajustan a las propiedades citadas anteriormente son los metales nobles como el Pt, Pd, Ir o Rh, pero su alto coste ha motivado la búsqueda de otros materiales. Los metales de transición han centrado el interés de los investigadores, ya que los resultados obtenidos son muy similares a los obtenidos con los metales nobles, siendo particularmente el Ni, Co y Fe los más citados en la bibliografía [18].

A partir de la revisión bibliográfica se ha elaborado la *Tabla 2* en la que se muestran las condiciones de operación utilizadas por varios autores en sus ensayos de reformado seco de CH_4 . Para los experimentos de los que se disponía información, se presentan además los resultados obtenidos en cuanto a conversión de CH_4 y CO_2 se refiere, así como la cantidad de carbono depositado.

Tabla 2 – Condiciones de operación utilizadas y resultados obtenidos por otros autores en ensayos de reformado seco de CH₄.

Ref.	CATALIZADOR		CONDICIONES DE OPERACIÓN			RESULTADOS		
	Compuesto	% peso	T ^a [°C]	V.E. [L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹]	CH ₄ :CO ₂	Conv. CH ₄ [%]	Conv. CO ₂ [%]	gC/g _{cat} ¹
[19]	Ni/Al ₂ O ₃	15% Ni	850	N.D.	1.3	N.D.	N.D.	5 ²
[20]	Ni/Al ₂ O ₃	9% Ni	700	20	1	60-54%	66%	0.041 ³
[20]	Ni+Co/Al ₂ O ₃	8% Ni + 1% Co	700	20	1	60-56%	67%	0.02 ³
[20]	Ni+Co/Al ₂ O ₃	4.5% Ni + 4.5% Co	700	20	1	66-62%	71%	0.049 ³
[21]	Ni/ZrO ₂	10% Ni	600	120	1	70-65%	50-45%	1.5 ⁴
[22]	Ni/ZrO ₂	27% Ni	750	24	1	80-85%	N.D.	N.D.
[23]	Ni/La ₂ O ₃	17% Ni	750	N.D.	1	70-75%	75-80%	N.D.
[24]	Fe/Al ₂ O ₃	10% Fe	600	29.9 g _{cat} ·h·mol ⁻¹	18.5	30- 15%	N.D.	N.D.
[24]	Fe/Al ₂ O ₃	10% Fe	800	41.9 g _{cat} ·h·mol ⁻¹	16	95- 80%	N.D.	N.D.
[20]	Co/Al ₂ O ₃	9% Co	700	20	1	75%	80%	0.29 ³
[20]	Co+Ni/Al ₂ O ₃	8% Co + 1% Ni	700	20	1	72%	83%	0.268 ³
[25]	Ru/MgO ⁵	1 mol % Ru	740	55	1	90%	N.D.	N.D.
[26]	NiO/MgO ⁵	16,7% Ni	800	60	1	91%	100%	N.D.

¹: gramos de carbono depositados por cada gramo de catalizador alimentado al reactor.

²: Tras 10 horas de experimento.

³: Tras 5 horas de experimento.

⁴: Tras 6 horas de experimento.

⁵: Soluciones solidas.

La implementación práctica del reformado seco de metano afronta numerosos desafíos clave, y uno de los más importantes es la desactivación de los catalizadores basados en metales de transición debido a la formación de carbono durante las reacciones de descomposición de metano y la desproporcionación del CO. Desde un punto de vista termodinámico, es conveniente trabajar a altas temperaturas y bajos ratios $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (<1) para minimizar la formación de carbono. Sin embargo, desde el punto de vista industrial resulta mucho más deseable trabajar a temperaturas moderadas y ratios $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ cercanos a la unidad [27], condiciones en las que la formación de carbono sí está favorecida termodinámicamente.

La co-alimentación de CO_2 junto con la selección de las condiciones óptimas de operación para la deposición del carbono en forma de nanofibras, permite solventar los dos problemas típicamente asociados a las reacciones comentadas con anterioridad:

- En el caso de la reacción de descomposición de metano, la rápida desactivación de los catalizadores usados debido a la formación de carbono encapsulante bajo determinadas condiciones de operación, puede inhibirse mediante la co-alimentación de CO_2 y metano, induciendo a la reacción de Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$), provocando así la gasificación de las capas gráficas de carbono que encapsulan las partículas del catalizador.
- En el caso de la reacción de reformado seco, las condiciones óptimas de operación para evitar la formación de carbono se corresponden con altas temperaturas y bajas relaciones $\text{CH}_4:\text{CO}_2$. Sin embargo, la descomposición catalítica de biogás, que presenta altas relaciones $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, llevada a cabo a moderadas temperaturas puede realizarse utilizando catalizadores típicos de la descomposición catalítica de metano, promoviendo la formación de carbono en forma de nanofibras y así alargando la vida útil de los catalizadores.

3 SISTEMA EXPERIMENTAL

3.1 Metodología

El estudio termodinámico de la descomposición de metano y de la descomposición de biogás se ha llevado a cabo mediante el software HSC Chemistry. Para determinar el equilibrio termodinámico, la simulación se ha realizado en un reactor de Gibbs (minimizando las energías libres de Gibbs). Para la reacción de descomposición de metano se ha simulado una alimentación formada por 100 kmol de CH_4 , estudiando la concentración de los reactivos y productos en el equilibrio en el rango de temperatura de 300 a 1000 °C y a presión atmosférica. Para la reacción de descomposición de biogás, se ha simulado una alimentación de 100 kmol con una relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ de 1:1, estudiando la composición en el equilibrio de reactivos (CH_4 y CO_2) y productos (H_2 , CO , H_2O y C(s)) en el rango de temperaturas comprendido entre 300 y 1000 °C y a presión atmosférica. Para determinar el efecto del CO_2 en la alimentación, se modificó la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ entre 0.11 y 9, estudiando su influencia en la conversión de CH_4 y CO_2 y en la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$.

Los experimentos catalíticos se han realizado en un reactor tubular de cuarzo de 18 mm de diámetro y 750 mm de longitud, calentado por un horno eléctrico. A la salida del reactor se instaló una trampa fría basada en un enfriador tipo *Peltier* para condensar el vapor de agua que pudiera formarse durante la reacción. En todos los experimentos realizados, el catalizador fresco fue sometido a un pretratamiento de reducción en atmósfera de H_2 durante 1h a 550 °C.

El caudal total alimentado al reactor se mantuvo constante en todos los experimentos e igual a $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ medido en condiciones normales de temperatura y presión (25 °C y 1 atm). Las variables introducidas en los experimentos fueron:

- Temperatura: para determinar su efecto, se realizaron experimentos a tres temperaturas diferentes, 600 °C, 650 °C y 700 °C.
- Velocidad espacial (V.E.): se obtiene del cociente entre el caudal total alimentado al reactor ($\text{L}_\text{N} \cdot \text{h}^{-1}$) y los gramos de catalizador cargados en él (g_{cat}). Se escogieron 3 velocidades espaciales diferentes: 120, 60 y 30 $\text{L}_\text{N} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Dado que el caudal alimentado es constante en todos los experimentos, la variable que es necesario modificar para obtener distintos valores de V.E. es la masa de carbono cargada en el reactor (0.05, 0.1 y 0.2 g_{cat}).

- Composición de la corriente de entrada: para los experimentos relativos a la DCM la corriente de entrada estaba formada por $\text{CH}_4:\text{N}_2$ en relación 1:1. En el caso de la DCB se estudiaron mezclas $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ cuya relación fue 1:1, 1.5:1 y 2.33:1.

El catalizador basado en Ni y soportado sobre alúmina, designado $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, con una relación molar en sus respectivos componentes Ni y Al de 2:1, se ha preparado por el método de fusión, descrito detalladamente en [1] y en el anexo II “Descripción Experimental”.

La *Tabla 3* incluye un resumen de todos los experimentos realizados. Para poder asegurar la repetibilidad de los resultados, se repitió de forma aleatoria la mitad de los experimentos llevados a cabo a lo largo del proyecto, obteniendo los mismos resultados.

Tabla 3– Experimentos realizados.

Experimento	Alimentación	Proceso	Velocidad espacial	Temperatura	Catalizador
1	100% CH ₄	DCM	120 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	700 °C	NiAl (2:1)
2	100% CH ₄	DCM	120 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	650 °C	NiAl (2:1)
3	100% CH ₄	DCM	120 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	600 °C	NiAl (2:1)
4	50% CH ₄ + 50 %N ₂	DCM	120 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	700 °C	NiAl (2:1)
5	50% CH ₄ + 50 %N ₂	DCM	120 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	650 °C	NiAl (2:1)
6	50% CH ₄ + 50 %N ₂	DCM	120 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	600 °C	NiAl (2:1)
7	50% CH ₄ + 50 %CO ₂	DCB	120 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	700 °C	NiAl (2:1)
8	50% CH ₄ + 50 %CO ₂	DCB	120 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	650 °C	NiAl (2:1)
9	50% CH ₄ + 50 %CO ₂	DCB	120 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	600 °C	NiAl (2:1)
10	50% CH ₄ + 50 %CO ₂	DCB	60 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	700 °C	NiAl (2:1)
11	50% CH ₄ + 50 %CO ₂	DCB	60 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	650 °C	NiAl (2:1)
12	50% CH ₄ + 50 %CO ₂	DCB	60 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	600 °C	NiAl (2:1)
13	50% CH ₄ + 50 %CO ₂	DCB	30 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	700 °C	NiAl (2:1)
14	50% CH ₄ + 50 %CO ₂	DCB	30 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	650 °C	NiAl (2:1)
15	50% CH ₄ + 50 %CO ₂	DCB	30 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	600 °C	NiAl (2:1)
16	60%CH ₄ + 40%CO ₂	DCB	60 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	700 °C	NiAl (2:1)
17	60%CH ₄ + 40%CO ₂	DCB	60 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	650 °C	NiAl (2:1)
18	60%CH ₄ + 40%CO ₂	DCB	60 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	600 °C	NiAl (2:1)
19	70% CH ₄ + 30% CO ₂	DCB	60 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	700 °C	NiAl (2:1)
20	70% CH ₄ + 30% CO ₂	DCB	60 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	650 °C	NiAl (2:1)
21	70% CH ₄ + 30% CO ₂	DCB	60 L _N ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	600 °C	NiAl (2:1)

3.2 Técnicas experimentales

La técnica empleada para determinar la concentración de los gases a la salida del reactor fue la cromatografía de gases (CG) a partir de un cromatógrafo marca Varian y modelo CP-4900.

Para caracterizar el carbono depositado en los experimentos de DCM y DCB se utilizaron otras técnicas experimentales de análisis, como la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), adsorción de N₂ a 77 K y difracción de rayos X (XRD). En el anexo II, “Descripción Experimental”, se explica de forma detallada en qué consisten todas estas técnicas.

El estudio termodinámico, el trabajo experimental, la puesta a punto del método de análisis cromatográfico así como su manejo y el posterior tratamiento de los datos fueron realizados por el autor del proyecto.

3.3 Dispositivo experimental

Para realizar los experimentos incluidos en el estudio de la DCB y DCM, se utilizó una planta a escala banco. La *Figura 6* muestra una fotografía de la instalación, en la que se numeran los instrumentos y componentes principales.

- 1 = Controladores de flujo.
- 2 = Caja de mezcla de gases.
- 3 = Manómetro.
- 4 = Reactor de lecho fijo.
- 5 = Horno Watlow VS102.
- 6 = Controlador de temperatura: termopar tipo K (6a) y controlador PMA KS20-I(6b).
- 7 = Peltier.
- 8 = Borbotador de agua.
- 9 = Caudalímetro Varian.

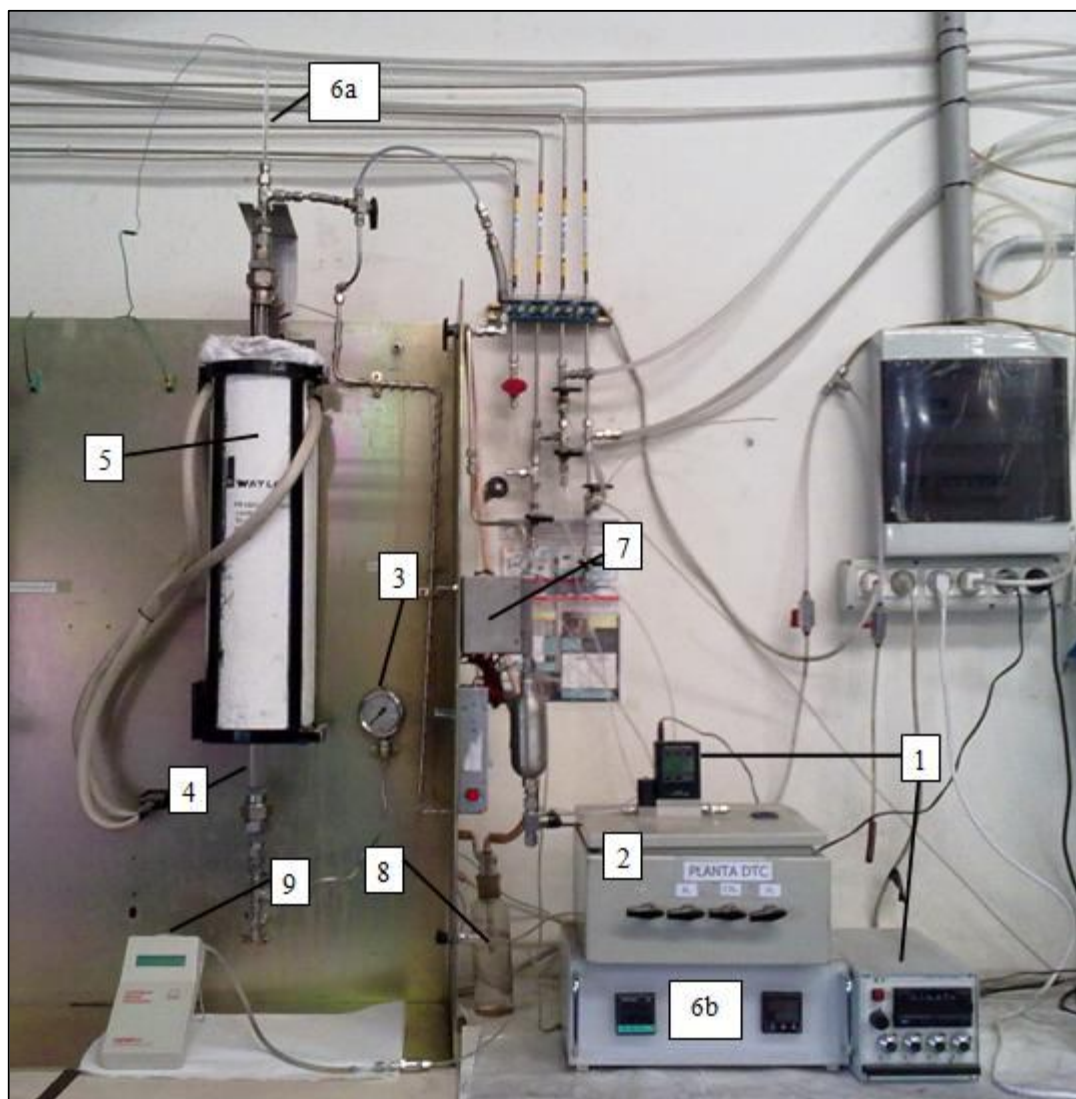


Figura 6 – Planta tipo banco para la DCB

Para llevar a cabo la CG se empleó un cromatógrafo modelo CP-4900 y marca Varian (*Figura 7*). Consta de dos columnas empaquetadas de 10 metros de longitud. La primera columna es un tamiz molecular MS5, mientras que la segunda es una columna Porapak tipo Q. La primera columna nos permite separar y cuantificar el H_2 , CH_4 y CO . Por su parte, la segunda columna separa y cuantifica el CO_2 . En ambos casos a la salida de la columna se tiene un detector TCD. El cromatógrafo está conectado a un ordenador de mesa marca “DELL”, que incluye el software del cromatógrafo (Galaxie Chromatography Workstation 1.9.3.2) que permite calcular el área de los picos, y una vez calibrado, cuantificar la concentración de los compuestos.

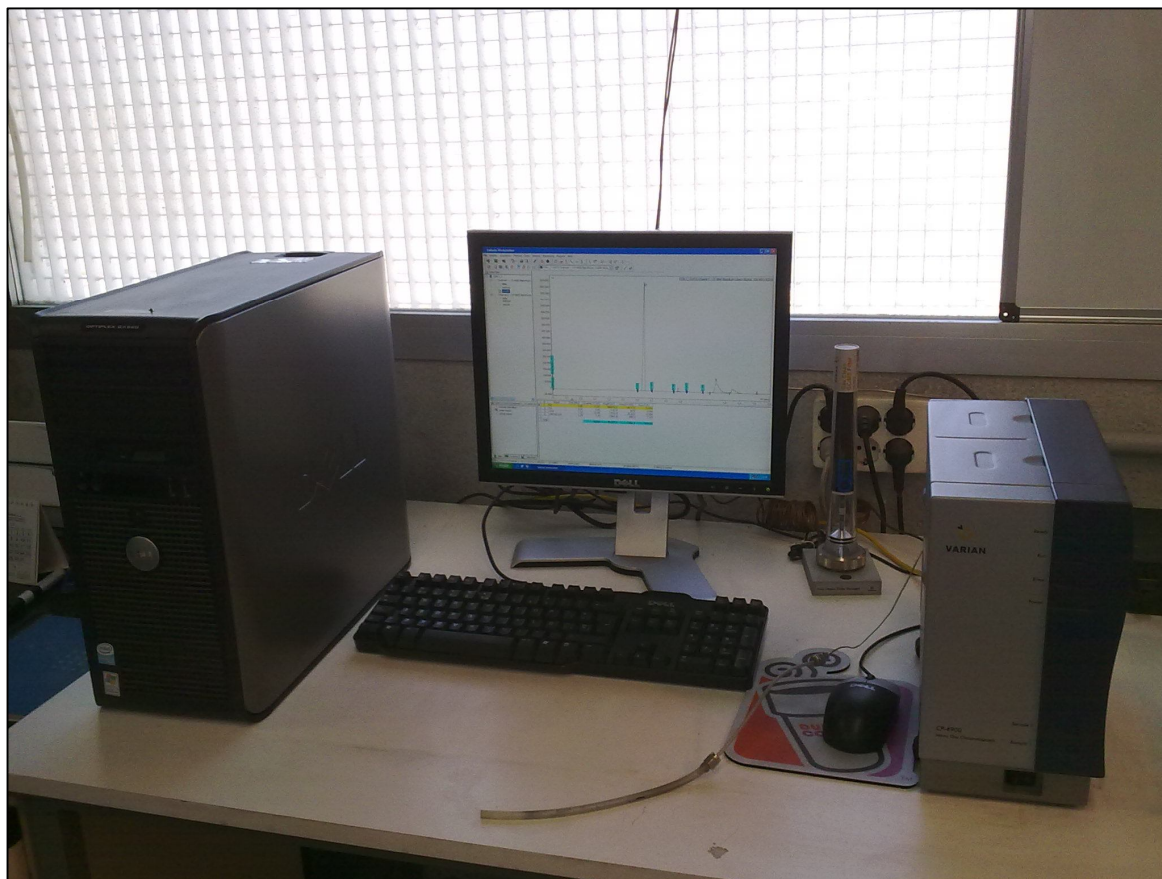


Figura 7 – Cromatógrafo Varian CP-4900

A continuación, se presenta de forma muy esquemática el proceso experimental empleado en la DCB, el cual se puede observar en la *Figura 8*, donde aparecen todos los elementos y dispositivos utilizados. En primer lugar, se alimenta el reactor con una mezcla gaseosa formada por CH_4 y CO_2 en una relación determinada, a temperatura ambiente y a presión atmosférica. En el reactor se ha cargado previamente el catalizador de Ni sobre alúmina y se ha alcanzado la temperatura de reacción ($600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$) gracias al calor aportado por un horno calefactor. Los gases de salida del reactor (H_2 , CO , CH_4 , CO_2 y H_2O) pasan por un Peltier, en el cual condensa el agua formada en la reacción de DCB. Es necesario retirar el agua porque podría dañar el cromatógrafo (Varian CP-4900). La corriente gaseosa de salida del Peltier, pasa por un caudalímetro y finalmente se recoge en bolsas de cromatografía para su posterior análisis. A partir del análisis cromatográfico se determina la concentración en la corriente de salida de cada uno de los compuestos (H_2 , CO , CO_2 y CH_4).

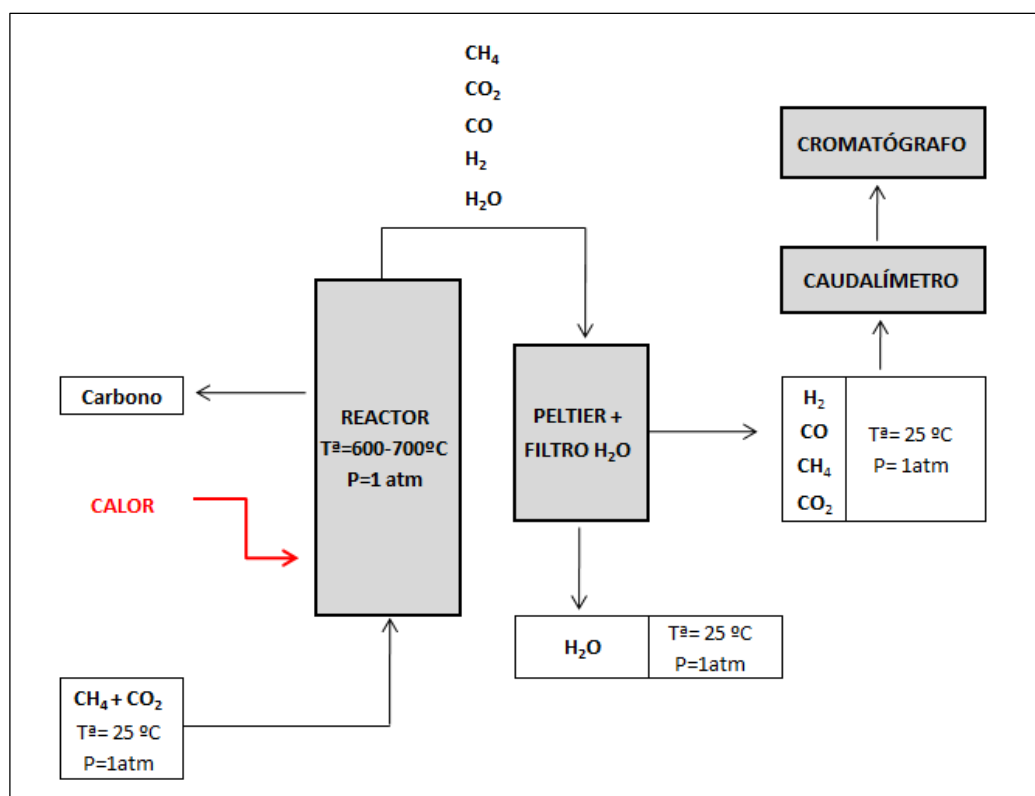


Figura 8 – Esquema del proceso DCB.

4 RESULTADOS

En el siguiente bloque se van a comentar los resultados más significativos obtenidos a partir del estudio realizado sobre la DCB. En primer lugar se presentará una pequeña parte del estudio termodinámico realizado y a continuación se compararán los procesos de DCM y DCB. Posteriormente, se presentan dos apartados cuyo objetivo es determinar cuáles son las condiciones óptimas de operación en la DCB para obtener un compromiso entre la generación de H_2 , la formación de nanofibras de carbono y una actividad catalítica elevada y estable. Finalmente, se realizará una caracterización del carbono producido, incluyendo fotografías TEM y SEM y datos relativos al análisis por XRD y adsorción de N_2 a 77 K.

4.1 Estudio termodinámico

A lo largo de este apartado se presentan los resultados más relevantes obtenidos a partir del estudio termodinámico realizado sobre la reacción de metano con dióxido de carbono, conocida como reformado seco de CH₄ (RSM). La termodinámica del RSM es extensible a la descomposición de biogás, tema del proyecto, ya que el biogás es una mezcla de metano y dióxido de carbono en un rango de concentraciones determinadas. Por lo tanto, partiendo del estudio del RSM, se puede estudiar de forma análoga la descomposición de biogás.

En primer lugar se citarán las reacciones involucradas en el proceso, así como sus características principales. Posteriormente, se comentará el comportamiento termodinámico del proceso a partir de una serie de gráficas y se comparará con el de la descomposición de metano.

4.1.1 REACCIONES INVOLUCRADAS

En la descomposición de biogás tienen lugar numerosas reacciones reversibles, pero siete de ellas son las más importantes [11, 12, 17, 28]:

(1) CH ₄ + CO ₂ ↔ 2CO + 2H ₂	ΔH°= 247 kJ/mol	Reformado seco de CH ₄
(2) CH ₄ ↔ C + 2H ₂	ΔH°= 75 kJ/mol	Descomposición de CH ₄
(3) 2CO ↔ C + CO ₂	ΔH°= -171 kJ/mol	Reacción de Boudouard
(4) CH ₄ + H ₂ O ↔ 3H ₂ + CO	ΔH°= 206 kJ/mol	Reformado con vapor de CH ₄
(5) CO ₂ + H ₂ ↔ CO + H ₂ O	ΔH°= 42 kJ/mol	Reacción de desplazamiento con H ₂ O
(6) H ₂ O + C ↔ CO + H ₂	ΔH°= 131 kJ/mol	Gasificación de carbono con H ₂ O
(7) CO ₂ + 4H ₂ ↔ CH ₄ + 2H ₂ O	ΔH°= -165 kJ/mol	Metanación

Las reacciones (1) y (4) son las más endotérmicas y están favorecidas a altas temperaturas (>900 K). Por otra parte, las reacciones más exotérmicas se corresponden con la reacción Boudouard y la reacción de metanación, (3) y (7) respectivamente, y están favorecidas a temperaturas por debajo de 900 K. Las reacciones relacionadas con la formación de carbono son las reacciones (2), (3) y (6), de las cuales depende la acumulación de carbono en el sistema. Las reacciones (2) y (6) están favorecidas a altas temperaturas, mientras que la reacción (3) está favorecida a bajas temperaturas. La reacción (5) consume hidrógeno y, por lo tanto, podría llegar a ser un inconveniente, a menos que el hidrógeno consumido se genere a través de la reacción (6). Otro de los aspectos que puede influir en el equilibrio es la presión. Las reacciones (1), (2) y (4)

están favorecidas a bajas presiones mientras que la reacción de metanación (7) está favorecida a altas presiones. El resto de reacciones no depende de la presión.

En la *Figura 9* se puede observar la dependencia de la energía libre de Gibbs (ΔG) de cada reacción con la temperatura. Estos cálculos se basan en correlaciones polinómicas de propiedades termodinámicas realizadas por Sanford y Bonnie [31].

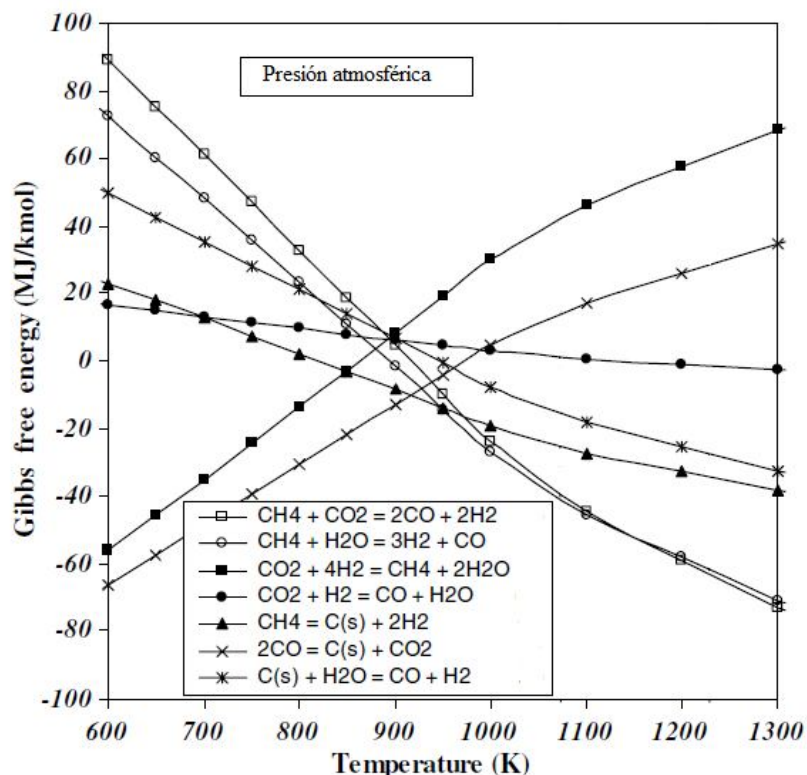


Figura 9 – Energías libres de Gibbs de las reacciones involucradas en el RSM [31].

4.1.2 EFEECTO DE LA TEMPERATURA

Para determinar el efecto de la temperatura en el equilibrio termodinámico de la descomposición CH_4 puro y de mezclas de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, se utilizó un reactor de Gibbs a través del programa HSC Chemistry 3.0[®], para el rango de temperaturas entre 300 y 1000 °C a presión atmosférica. Para el caso de CH_4 puro, se simuló una alimentación al reactor de 100 kmol de CH_4 , mientras que para la mezcla $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ se simuló una alimentación de 50 kmol de CH_4 y 50 kmol de CO_2 (ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1$). Los datos a la salida del reactor se calcularon minimizando las energías libres de Gibbs en condiciones isotermas.

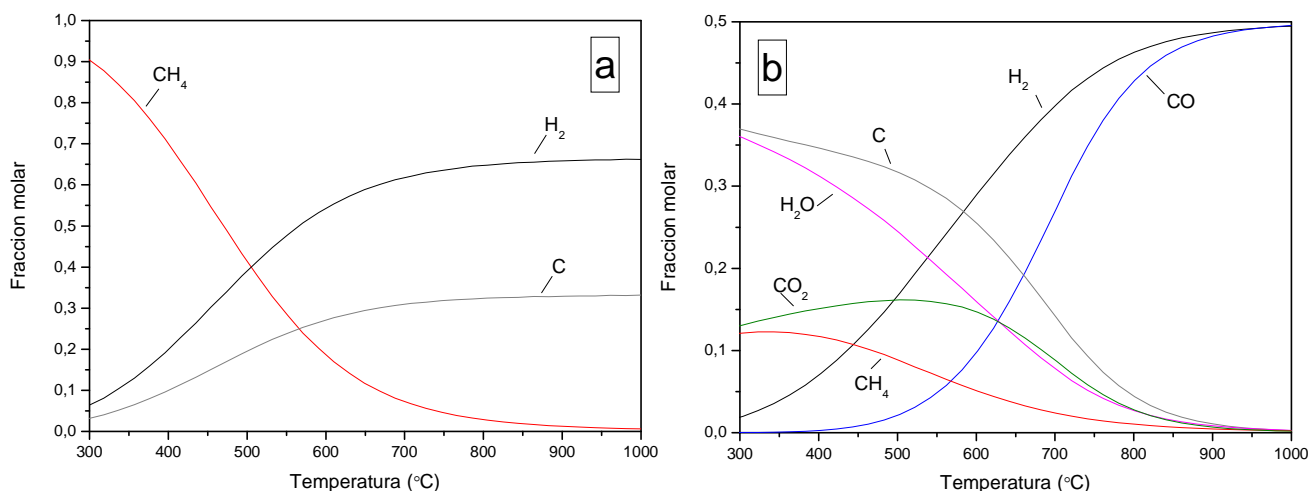


Figura 10- Fracciones molares en el equilibrio termodinámico para (a) CH_4 puro y (b) $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1$ en función de la T° ($P = 1\text{atm}$).

En la *Figura 10* se muestran dos gráficas que representan la variación de las fracciones molares en el equilibrio en función de la temperatura cuando se alimenta al reactor: (a) 100 kmol de CH_4 puro y (b) 100 kmol de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ con una ratio 1:1.

En la gráfica (a) se puede observar como a temperaturas bajas, la concentración de CH_4 en el equilibrio es muy elevada debido a que la reacción de descomposición de metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) es muy endotérmica ($75.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y requiere altas temperaturas. A partir de $300\text{ }^\circ\text{C}$, la concentración de CH_4 disminuye y la de H_2 y carbono aumentan, pero no es hasta temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ cuando la concentración de H_2 en el equilibrio es significativa. El mismo comportamiento se puede observar para el carbono. Por último, se aprecia que a partir de $800\text{ }^\circ\text{C}$ la fracción molar de CH_4 en el equilibrio es despreciable y ha reaccionado casi completamente para formar H_2 y carbono. En el caso de la gráfica (b), se pueden observar una serie de diferencias que se comentan a continuación. En primer lugar, el número de compuestos que intervienen es muy superior al caso anterior. En este caso aparecen compuestos que antes no lo hacían (CO_2 , CO y H_2O) debido a la incorporación del CO_2 al proceso. Por otra parte, se observa claramente como el comportamiento del carbono varía. En la gráfica (b) está presente prácticamente en todo el rango de temperaturas, aunque desaparece a temperaturas superiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$, cuando el H_2 y el CO pasan a ser predominantes y aproximadamente iguales. Por debajo de esa temperatura, la concentración de H_2 es mayor que la de CO y por lo tanto la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ es siempre ≥ 1 . En (b), el CH_4 y CO_2 presentan un comportamiento similar. Su concentración aumenta inicialmente al aumentar la temperatura, alcanzando un valor máximo (a $350\text{ }^\circ\text{C}$ para el CH_4 y $500\text{ }^\circ\text{C}$ para el CO_2) y finalmente disminuyendo para ser despreciable a partir de $800\text{ }^\circ\text{C}$. Dado que el objetivo de este trabajo es

estudiar la descomposición de mezclas $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ en condiciones en las que la formación de carbono está termodinámicamente favorecida, obteniendo simultáneamente altas concentraciones de CO e H_2 , se ha seleccionado para el estudio catalítico mostrado en los siguientes apartados, el rango de temperaturas comprendido entre 600 y 700 °C, que ofrece una solución de compromiso que satisface ambas premisas. Dicho rango de temperatura se corresponde con el rango de temperatura empleado por otros autores [20, 21, 24].

4.1.3 RATIO $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ ALIMENTADA

Una vez estudiado el comportamiento termodinámico en función de la temperatura, el siguiente paso consiste en estudiar, para el reformado seco, la variación que se produce en el equilibrio al variar la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada al reactor.

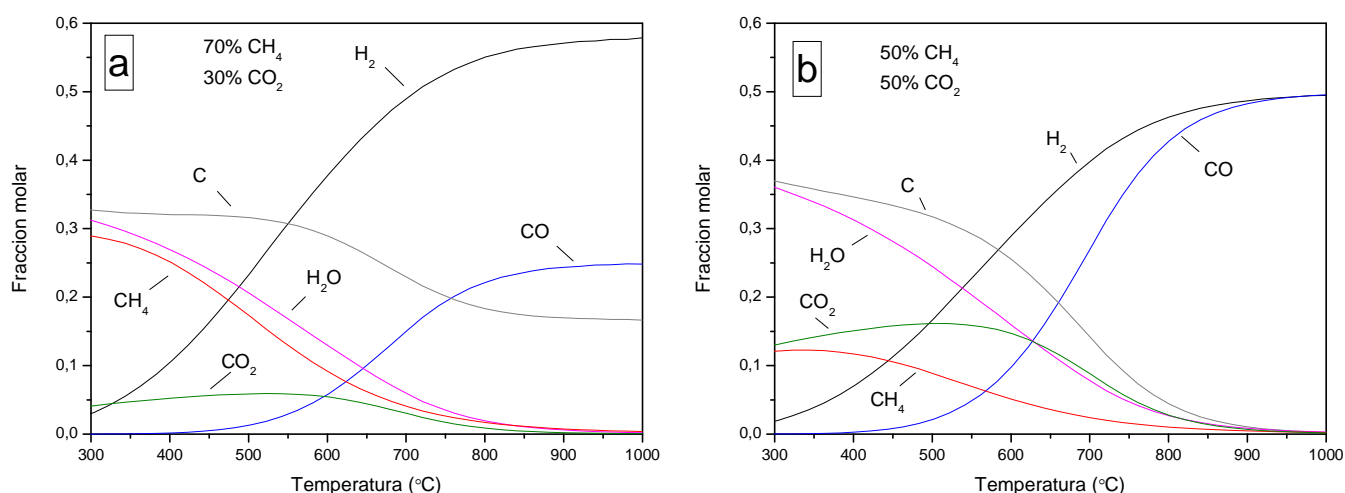


Figura 11 – Fracciones molares en el equilibrio termodinámico para (a) $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 2.33:1$ y (b) $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ en función de la T^a ($P = 1\text{atm}$).

En primer lugar, se va a comparar la dependencia con la temperatura de las fracciones molares en el equilibrio para dos relaciones $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ diferentes. A través de la *Figura 11* se intenta mostrar la diferencia que existe al alimentar al reactor una relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ característica de un biogás obtenido a partir de lodos de depuradora (a) y la de una relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ obtenida a partir de residuos sólidos urbanos (b). Comparando las gráficas (a) y (b) se puede apreciar que el comportamiento del carbono varía de forma importante, ya que en (a) está presente en todo el rango de temperaturas y su concentración es prácticamente constante, mientras que en (b) desaparece a temperaturas superiores a 800 °C. En ambos casos, el valor máximo se presenta a 600 °C. Además, en (a), la concentración de H_2 en el equilibrio es superior, mientras que la de CO es inferior. Por ello, cuando se alimenta una mezcla $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (2.33:1), la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ es muy superior a la unidad y

entre 600 y 700 °C toma valores entre 7 y 3. Por otra parte, la concentración de CO_2 en el equilibrio ha disminuido debido a que se ha alimentado mucha menor cantidad que en el caso (b), de forma contraria a lo que sucede para el CH_4 .

A continuación, se presenta la variación de la fracción molar en el equilibrio en función de la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada al reactor a una temperatura fija. En la *Figura 12*, se varía la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ manteniendo constante e igual a 100 kmol la cantidad total alimentada, es decir la suma de $\text{kmol}_{\text{CH}_4}$ y $\text{kmol}_{\text{CO}_2}$. El rango estudiado varía entre $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 0.11$ ($\text{CH}_4=10$ kmol y $\text{CO}_2= 90$ kmol) y $\text{CH}_4:\text{CO}_2= 9$ ($\text{CH}_4=90$ kmol y $\text{CO}_2= 10$ kmol). Las temperaturas seleccionadas para llevar a cabo las simulaciones fueron 600 °C (a) y 700 °C (b).

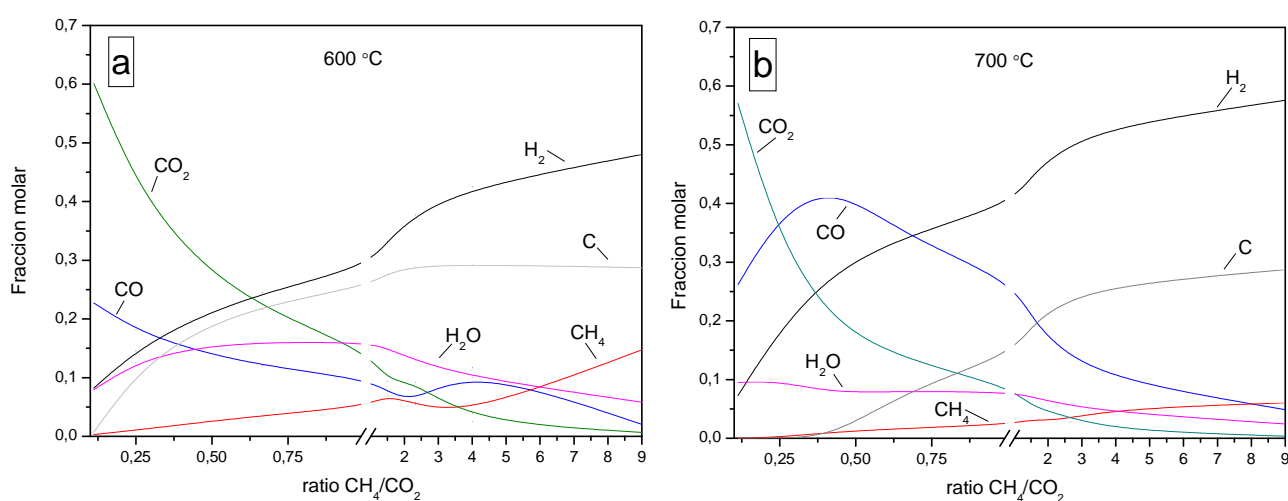


Figura 12 –Efecto de la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ en las fracciones molares de equilibrio para (a) $T^a= 600$ °C y (b) $T^a=700$ °C a $P=1$ atm.

En la gráfica (a) se observa que para situaciones en las que la cantidad de CO_2 alimentada al reactor es muy superior a la de CH_4 (ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2 \ll 1$), los compuestos predominantes son el CO_2 y el CO y la cantidad de CH_4 es despreciable. Conforme aumenta la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, la concentración de H_2 experimenta un incremento importante debido al incremento de metano, que favorece la reacción de descomposición de metano para producir H_2 y carbono. Con respecto al CO , conforme aumenta la ratio, su concentración disminuye paulatinamente. Para el caso del CO_2 , al incrementar la ratio, la cantidad alimentada de CO_2 es cada vez menor y por lo tanto la concentración en el equilibrio decrece. Lo contrario ocurre con el CH_4 , ya que para ratios $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ pequeñas, su concentración en el equilibrio es muy baja, pero al ir aumentando la ratio su concentración aumenta progresivamente. Por otra parte, la fracción molar de H_2O aumenta inicialmente al aumentar la ratio pero a partir de $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1$, su cantidad disminuye poco a poco. Este comportamiento se puede explicar a partir de la reacción de desplazamiento con H_2O ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$

$\leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), ya que cuando existe un exceso de CO_2 la formación de H_2O esta favorecida. Por último se puede observar cómo el comportamiento del carbono es muy similar al del H_2 . Cuando la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ aumenta, la concentración de carbono aumenta debido a la descomposición de metano, hasta que para valores de la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2 > 2$ la concentración de carbono permanece constante.

Comparando la *Figura 12* (b) con la (a), podemos observar como el H_2 y el carbono presentan comportamientos prácticamente idénticos. Las únicas diferencias residen en la concentración de los compuestos y en la nula formación de carbono para ratios $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ bajas. En el caso del CO_2 , CH_4 y H_2O sus comportamientos son también muy similares. La diferencia en la concentración de todos los compuestos citados anteriormente puede ser debida a que la mayoría de las reacciones que intervienen en el RSM son endotérmicas y por lo tanto están favorecidas a altas temperaturas. De esta forma, se explicaría el aumento de la concentración de H_2 y C y la disminución de CO_2 y CH_4 con respecto a la gráfica (a). El comportamiento del CO varía considerablemente al aumentar la temperatura 100 °C. En este caso para ratios $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ bajas es el compuesto mayoritario, pero a partir de $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 0.5$ su presencia disminuye rápidamente.

4.1.4 CONVERSIÓN

Otro aspecto importante desde el punto de vista termodinámico es la conversión de CH_4 para el proceso de descomposición de CH_4 (DM) y las conversiones de CH_4 y CO_2 para la descomposición de biogás (DB), en función de la temperatura. En la *Figura 13*, las curvas negras están referidas al proceso DB y la roja al proceso DM. En ambos casos, la conversión de CH_4 aumenta al aumentar la temperatura. También se observa que para todo el rango de temperaturas estudiado, la conversión de CH_4 en el proceso DB es siempre superior a la conversión de CH_4 en el proceso DM, aunque dicha diferencia disminuye al aumentar la temperatura y los valores son prácticamente iguales para temperaturas superiores a 800 °C. Con lo que respecta a la conversión de CO_2 sólo se puede comparar con la de CH_4 para el proceso DB, pues no interviene en la DM. Se aprecia que es en todo momento inferior a la de CH_4 y que conforme aumenta la temperatura, su valor también aumenta, exceptuando un pequeño descenso a bajas temperaturas. Este descenso en la conversión se puede explicar a partir de la *Figura 9*, en la que se representaba la variación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura. A temperaturas alrededor de los 300 °C, la mayoría de las reacciones en las que interviene el CO_2 , son espontáneas en el sentido de la formación de CO_2 . Conforme aumenta la temperatura, el comportamiento se invierte, y las reacciones pasan a ser espontáneas en el sentido del consumo de CO_2 .

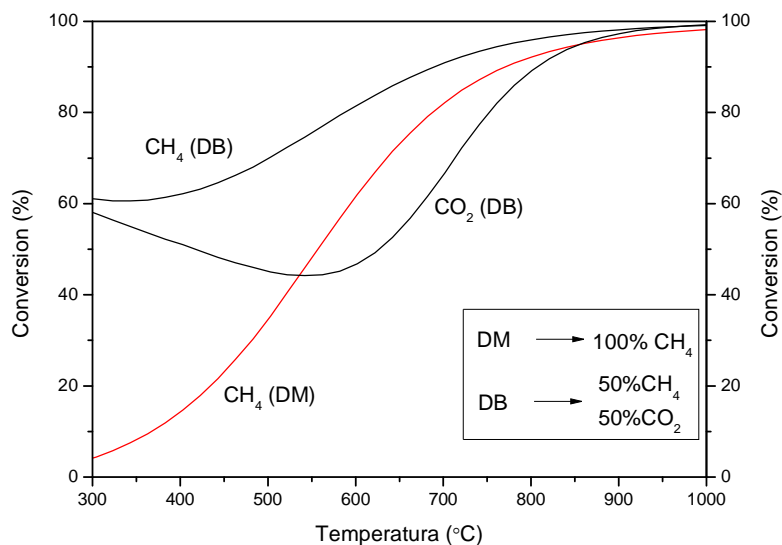


Figura 13 –Conversión de CH_4 y CO_2 en función de la temperatura para DCM y DCB ($P = 1\text{atm}$).

En la *Figura 14* se han representado dos gráficas (a y b). En la *Figura 14.(a)* se muestra la variación de la conversión de CH_4 con respecto a la temperatura para distintas ratios $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentadas, mientras que en la *Figura 14.(b)*, la conversión representada es la del CO_2 . En ambos

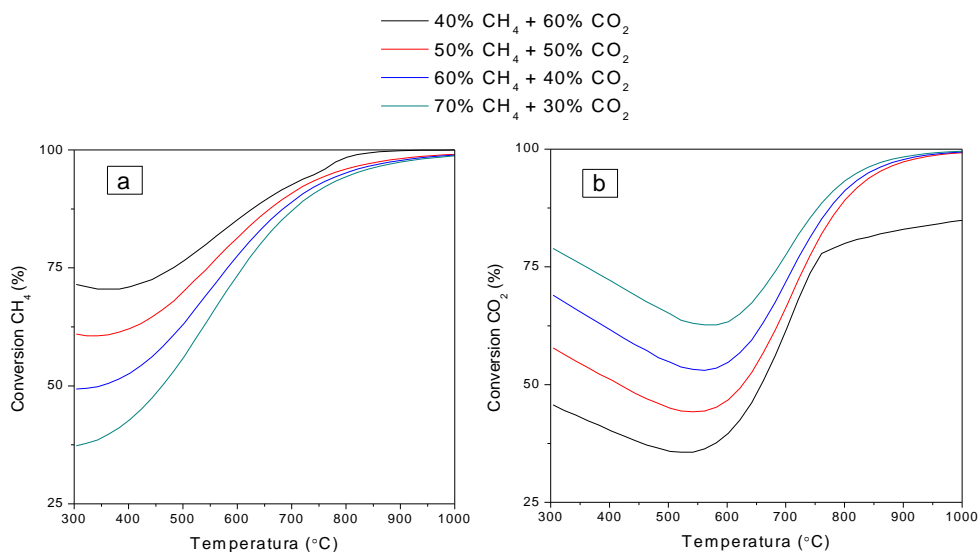


Figura 14 –Conversión de CH_4 (a) y CO_2 (b) en función de la T° y de la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentado ($P = 1\text{atm}$).

casos se puede observar el mismo comportamiento de las curvas. Cuanto mayor es la concentración del reactivo en la alimentación, menor es su conversión. En la gráfica (a) la curva que presenta la menor conversión es la correspondiente a un 70% de CH_4 , mientras que en la gráfica (b) coincide con la de 60% de CO_2 .

4.1.5 RATIO $H_2:CO$

Por último, se va a comentar la dependencia de la ratio $H_2:CO$ con la temperatura y las concentraciones de CH_4 y CO_2 alimentadas al reactor. La ratio $H_2:CO$ es un aspecto importante relacionado con el proceso pues, en base a su valor, la corriente de salida o productos tienen una utilidad u otra en la industria. Para ello se ha representado en la *Figura 15* cuatro curvas en las que se ha variado las concentraciones de CH_4 y CO_2 incrementando el porcentaje en un 10% para el CH_4 y reduciéndolo para el CO_2 , desde $CH_4 = 40\%$ y $CO_2 = 60\%$ hasta $CH_4 = 70\%$ y $CO_2 = 30\%$. Se puede observar claramente como, independientemente de la relación $CH_4:CO_2$ alimentada al reactor, el valor de la ratio $H_2:CO$ disminuye al aumentar la temperatura y se estabiliza a temperaturas superiores a $700^\circ C$. Por otra parte, para una temperatura fija, la ratio $H_2:CO$ decrece al disminuir la concentración de CH_4 alimentada. Así pues, la curva con un 40% de metano presentará para cualquier temperatura una ratio $H_2:CO$ inferior que cualquier curva cuya concentración de metano sea superior. Esto puede ser debido a que la cantidad de H_2 formado debido a la descomposición de CH_4 es menor cuanto menor es la cantidad de CH_4 alimentado. A temperaturas bajas las ratios $H_2:CO$ son muy elevadas. Realmente la cantidad de H_2 y CO formada es casi despreciable a temperaturas por debajo de los $500^\circ C$ y son las pequeñas diferencias entre uno y otro las que provocan valores tan elevados de la ratio. Sólo es posible obtener valores cercanos a la unidad cuando se alimenta al reactor mezclas con un 40% o un 50% de CH_4 y a temperaturas superiores a los $700^\circ C$.

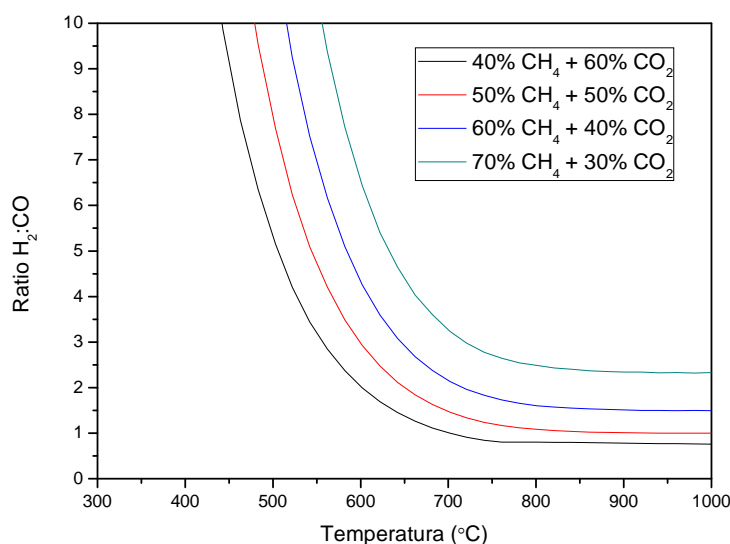


Figura 15 –Ratio $H_2:CO$ en el equilibrio en función de la temperatura y de la relación $CH_4:CO_2$ alimentada (P = 1atm).

4.2 Estudio catalítico

4.2.1 DCM vs DCB

Una vez realizado el estudio termodinámico, el siguiente paso del proyecto consistió en comparar la descomposición catalítica de metano (DCM) y la descomposición catalítica de biogás (DCB). Para ello, se realizaron una serie de experimentos en los que el parámetro comparado entre ambos procesos fue la conversión de CH_4 . Los experimentos se llevaron a cabo utilizando una masa de catalizador fresco de 50 mg, alimentando un caudal total de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, que corresponde a una velocidad espacial de $120 \text{ L}_{\text{N}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. El efecto de la temperatura de operación se estudió a 600, 650 y 700 °C.

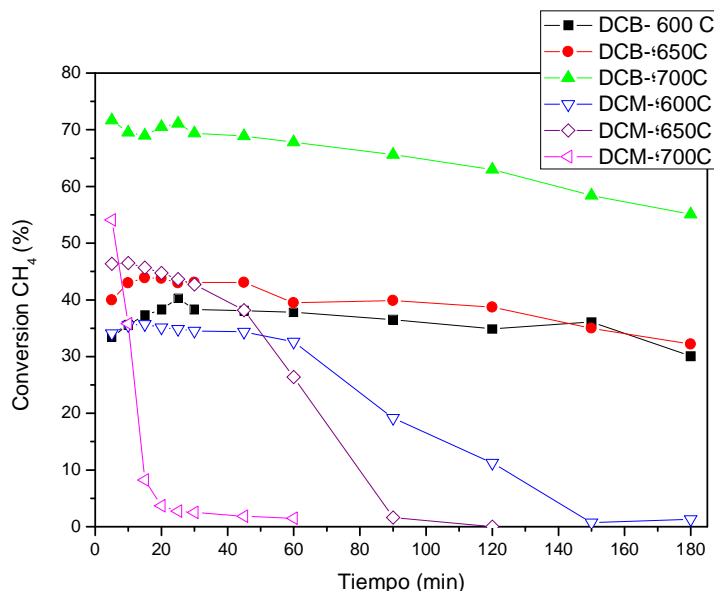


Figura 16 – Evolución de la conversión de CH_4 frente al tiempo en los experimentos DCM y DCB a 600, 650 y 700°C.

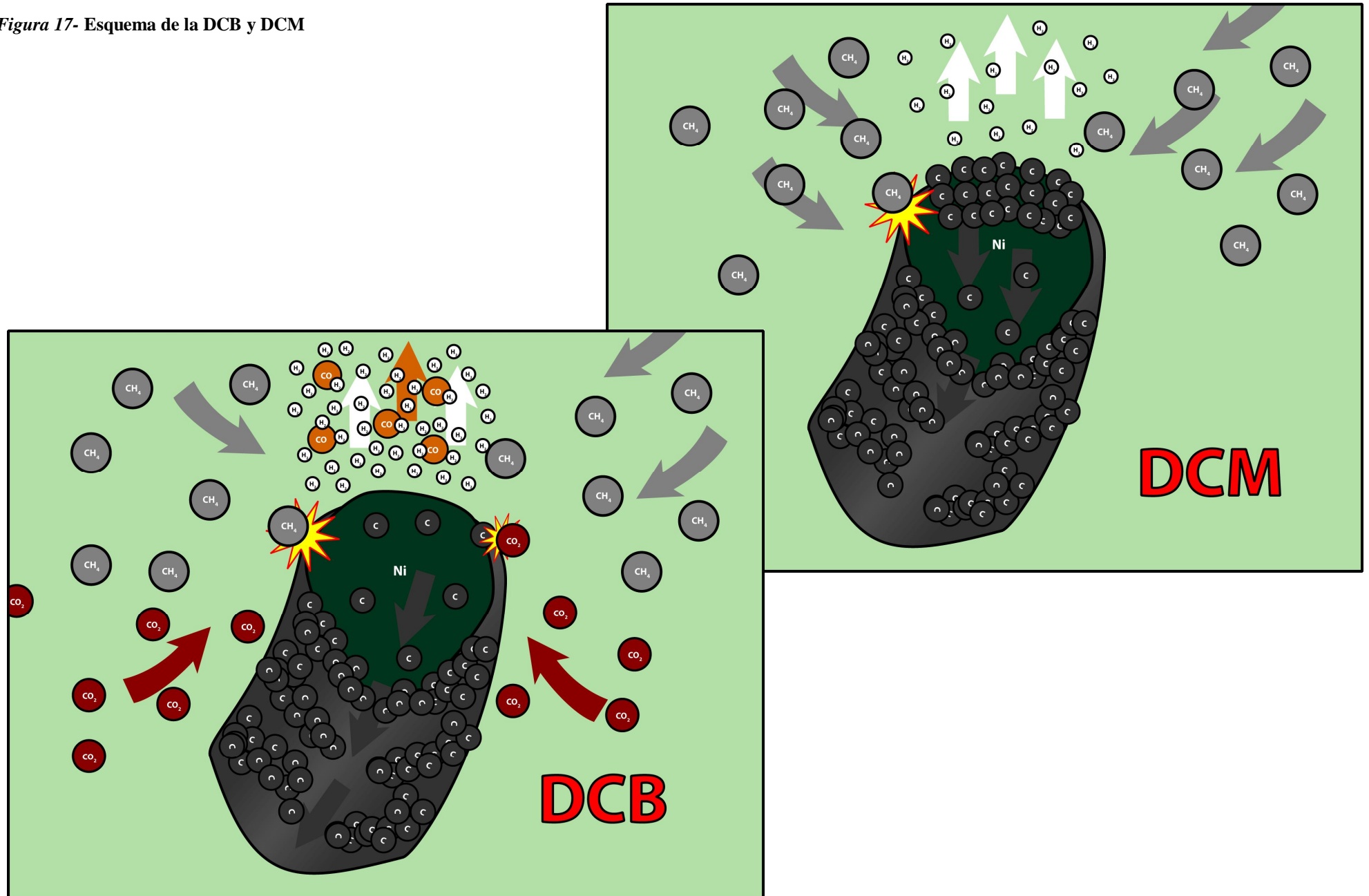
La *Figura 16* muestra la evolución de la conversión de CH_4 en los experimentos de DCB y DCM. En general, se observa que los valores iniciales de conversión obtenidos en los experimentos realizados con mezclas de CH_4 y CO_2 a 650 y 700 °C son mayores que los realizados en ausencia de CO_2 . Por ejemplo, la conversión inicial obtenida en los experimentos de DCB y DCM a 700°C es de 71 y 54% respectivamente. En los experimentos realizados a 600 °C la conversión es muy parecida, aunque para la DCB se observa un periodo de inducción y que después de 30 minutos de reacción su conversión es superior al proceso de DCM. En todos los casos la conversión es inferior a la conversión de equilibrio (*Figura 13* y *Tabla 4*), debido posiblemente a la relativamente elevada velocidad espacial utilizada.

Además, es interesante destacar que la co-alimentación de CO_2 junto con el metano cambia de forma significativa la cinética de desactivación. En los experimentos realizados en ausencia de CO_2 la desactivación del catalizador tiene lugar a los pocos minutos de comenzar la reacción. Se observa un descenso crítico de la conversión, siendo inicialmente 36, 46 y 54% y tomando valores cercanos a la unidad después de 180, 120 y 60 minutos de reacción para los experimentos llevados a cabo a 600, 650 y 700 °C respectivamente. Por otra parte, en los experimentos realizados co-alimentando CH_4 y CO_2 , la actividad catalítica se mantiene prácticamente constante durante los primeros 60 minutos de reacción, si bien tras este tiempo la conversión de CH_4 experimenta una ligera disminución conforme aumenta el tiempo de reacción, que se acentúa al aumentar la temperatura de reacción.

La inhibición en la desactivación del catalizador en la descomposición de metano en presencia de CO_2 , puede ser debida a la gasificación de las capas gráficas de carbono que encapsulan las partículas del catalizador, permitiendo la formación del carbono en forma de nanofibras, tal y como se verá en el apartado 4.3.

En la *Figura 17*, se muestra un esquema en el que aparece representada la partícula de níquel y los compuestos que intervienen tanto en la DCB como en la DCM. En el caso de la DCM y debido a la descomposición de CH_4 que se produce en la superficie del catalizador, el carbono se deposita en la superficie de la partícula y difunde a través de ella para formar una nanofibra de carbono. Si la velocidad de formación de carbono en la superficie del catalizador es mayor a la velocidad de difusión en la partícula de níquel, se produce una acumulación neta de carbono en forma de capas gráficas que provocan la encapsulación de la partícula de níquel y por lo tanto la desactivación del catalizador. Al añadir al proceso CO_2 , provocamos que una parte del CO_2 gasifique parte del carbono acumulado en la superficie del catalizador para formar CO . De esta forma, se evita la encapsulación de la partícula de níquel, alargando la vida del catalizador y promoviendo la formación de nanofibras de carbono. Ajustando la velocidad espacial y la temperatura, se debe conseguir alcanzar un equilibrio entre la velocidad de formación de carbono y la velocidad de difusión a través del catalizador que evite la formación de capas gráficas de carbono que encapsulen la partícula de níquel.

Figura 17- Esquema de la DCB y DCM



4.2.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA DCB

Para determinar las condiciones óptimas de operación para la DCB, se realizaron una serie de experimentos para establecer el efecto de la temperatura en una serie de parámetros como la conversión de CH_4 , la conversión de CO_2 , la concentración de H_2 en el gas de salida, la cantidad de carbono formado o el valor de la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$. A partir del estudio termodinámico y la revisión bibliográfica, se ha seleccionado el rango de temperaturas comprendido entre 600 y 700°C debido a que, en este rango, la formación de carbono está favorecida y a que las concentraciones de H_2 y CO son representativas.

En los experimentos realizados a 600, 650 y 700°C, la alimentación estaba formada por CH_4 y CO_2 en una proporción de 1:1. Los resultados obtenidos son muy similares independientemente de la velocidad espacial escogida y en este apartado en particular se presentan y comentan los resultados de la tanda de experimentos cuya velocidad espacial es $30 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

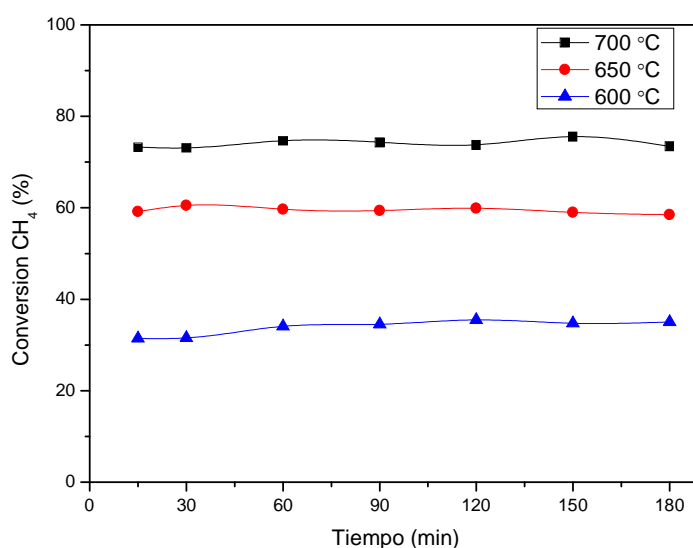


Figura 18 – Conversión de CH_4 en función de la temperatura. V.E. = $30 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

En la Figura 18 puede apreciarse claramente el efecto de la temperatura. Cuanto mayor es la temperatura de operación mayor es la conversión de CH_4 . Por ejemplo, a 700 °C la conversión se mantiene constante alrededor de un 74%, mientras que a 600 °C la conversión no supera en ningún momento el 40%. Esto se ajusta a las conclusiones obtenidas a partir del estudio termodinámico, que reflejaban que al aumentar la temperatura, aumentaba la conversión de CH_4 . Cabe destacar la gran estabilidad que presentan las tres curvas, manteniéndose la conversión constante a lo largo de las tres horas de operación independientemente de la temperatura. Incluso para el experimento

realizado a 600 °C se observa una ligera tendencia a ir aumentando con el paso del tiempo. El comportamiento contrasta claramente con el observado para la DCM (*Figura 16*), en el que la conversión de CH₄ disminuía rápidamente con el tiempo.

La *Figura 19* muestra el efecto de la temperatura en la conversión de CO₂ a lo largo de las tres horas de experimento. El efecto observado es el mismo que para el CH₄. Al aumentar la temperatura se produce un aumento de la conversión y además, ésta se mantiene constante a lo largo del tiempo. De nuevo, los resultados obtenidos se ajustan a lo reflejado en el estudio termodinámico. Aunque las curvas presentan el mismo comportamiento que para el caso del CH₄, se ha considerado recomendable añadir la conversión de CO₂, dado que a 650 y 700°C se alcanza la conversión de equilibrio termodinámico (55 y 67% respectivamente). No ocurre lo mismo a 600 °C, donde la conversión experimental es ligeramente inferior a la de equilibrio (47%).

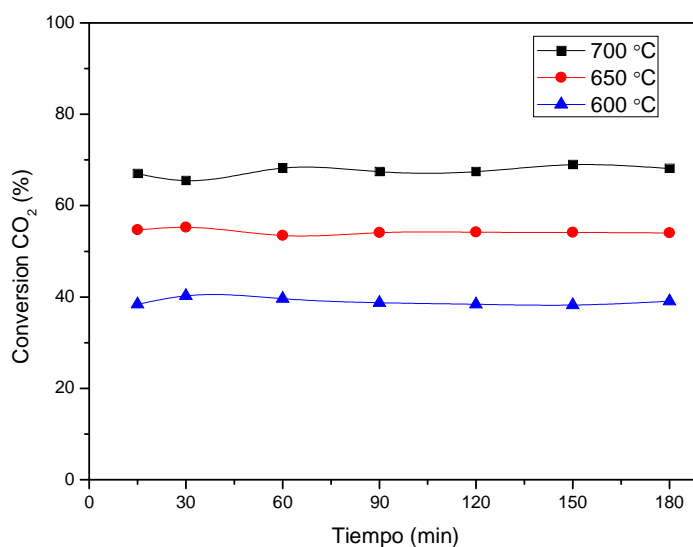


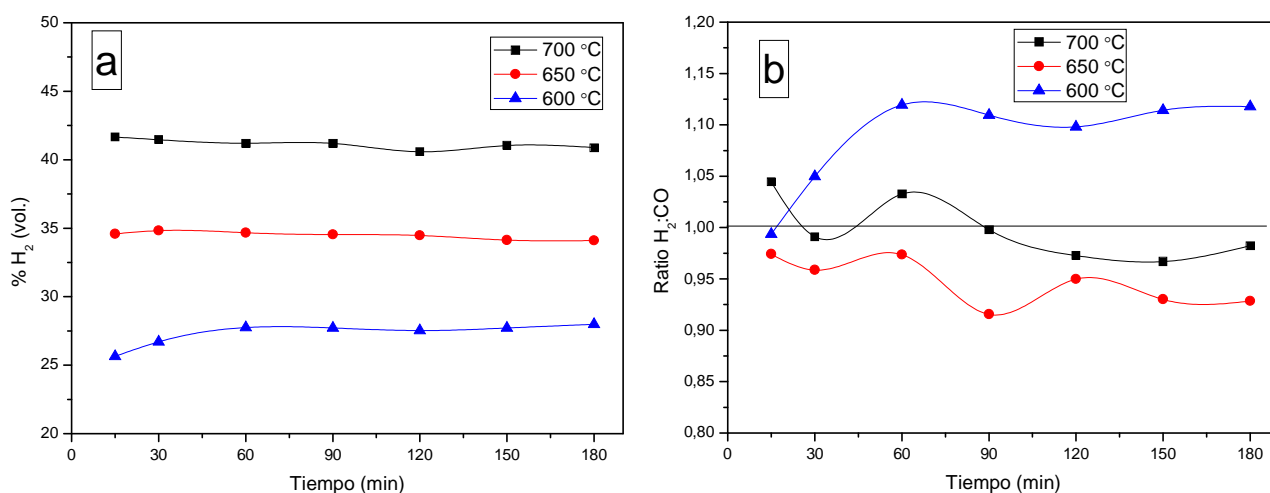
Figura 19 – Conversión de CO₂ en función de la temperatura. V.E. = 30 LN·g_{cat}⁻¹·h⁻¹.

Por lo tanto, otra de las conclusiones que se pueden extraer de esta primera parte de los resultados obtenidos es que para las condiciones de operación anteriores, V.E.= 30 LN·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ y a 650 y 700 °C se alcanza el equilibrio termodinámico para el CO₂ pero no para el CH₄. A continuación se presenta la *Tabla 4* en la que aparecen los valores de conversión termodinámicos para mezclas CH₄:CO₂ con una relación 1:1 a 600, 650 y 700 °C.

Tabla 4 – Conversiones termodinámicas para el CH₄ y el CO₂ (relación CH₄:CO₂ = 1:1).

Temperatura	Conversión CH ₄ (%)	Conversión CO ₂ (%)
600 °C	82	47
650 °C	87	55
700 °C	91	67

Otro parámetro que depende de la temperatura es la concentración de H₂ en la corriente de salida (*Figura 20.(a)*). La formación de H₂ está estrechamente relacionada con la conversión de CH₄ y por ello, cuanto mayor es la conversión, mayor es la cantidad de H₂ formado. A 700 °C la concentración de H₂ en la corriente de salida es del 40 % en volumen y conforme disminuye la temperatura también disminuye la concentración, siendo 27 y 34% a 600 y 650 °C respectivamente.

**Figura 20 – (a) % vol. H₂ y (b) ratio H₂:CO en función de la temperatura. V.E. = 30 L_N·g_{cat}⁻¹·h⁻¹.**

A lo largo de la memoria se ha comentado la importancia que tiene la ratio H₂:CO de la corriente gaseosa obtenida para las futuras aplicaciones del gas de síntesis. En la *Figura 20.(b)* puede apreciarse como a 700°C la ratio tiene un valor muy próximo a la unidad, mientras que a 650°C es ligeramente superior y a 600°C ligeramente inferior. Para otras velocidades espaciales (120 L_N·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ y 60 L_N·g_{cat}⁻¹·h⁻¹) el valor de la ratio H₂:CO aumenta al disminuir la temperatura y por lo tanto no se puede sacar una conclusión clara. La concentración de H₂ en la mezcla aumenta con la temperatura como refleja la *Figura 20.(a)*, lo mismo ocurre con la concentración de CO y por ello la dependencia de la ratio H₂:CO con la temperatura no es obvia.

Por último, se va a estudiar el efecto que tiene la temperatura en la cantidad de carbono producido. En la *Tabla 5* se muestra tanto la cantidad de carbono total depositada en el reactor (gC), como los gramos de carbono formados por gramo de catalizador alimentado (gC/g_{cat}) tras tres horas de experimento. Se observa un comportamiento en forma de pico, ya que la cantidad de carbono depositado a 650 °C es mayor que a 700 y 600 °C. Cuando se trabaja con una V.E. de $60 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ se observa la misma tendencia, pero al trabajar a $120 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, la cantidad de carbono producida sigue el siguiente orden: $600 \text{ °C} > 650 \text{ °C} > 700 \text{ °C}$. Independientemente de la velocidad espacial se comprueba que a 600 y 650 °C las cantidades de carbono depositadas en el catalizador son muy similares y que conforme aumenta la temperatura la formación de carbono esta desfavorecida termodinámicamente.

Tabla 5 – Gramos de carbono depositados y gC/g_{cat} en función de la T^a . V.E.= $30 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

	600 °C	650 °C	700 °C
gC	1.04	1.11	0.93
gC/g_{cat}	5.2	5.55	4.65

4.2.3 EFFECTO DE LA VELOCIDAD ESPACIAL EN LA DCB

La velocidad espacial es junto con la temperatura, una de las condiciones de operación que más influye en los resultados obtenidos. Se realizaron tandas de experimentos a tres velocidades espaciales diferentes, 120, 60 y $30 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. En este caso se presentan los resultados obtenidos a 700 °C, aunque al igual que para el apartado anterior, las variaciones observadas al modificar la velocidad espacial son muy similares independientemente de la temperatura.

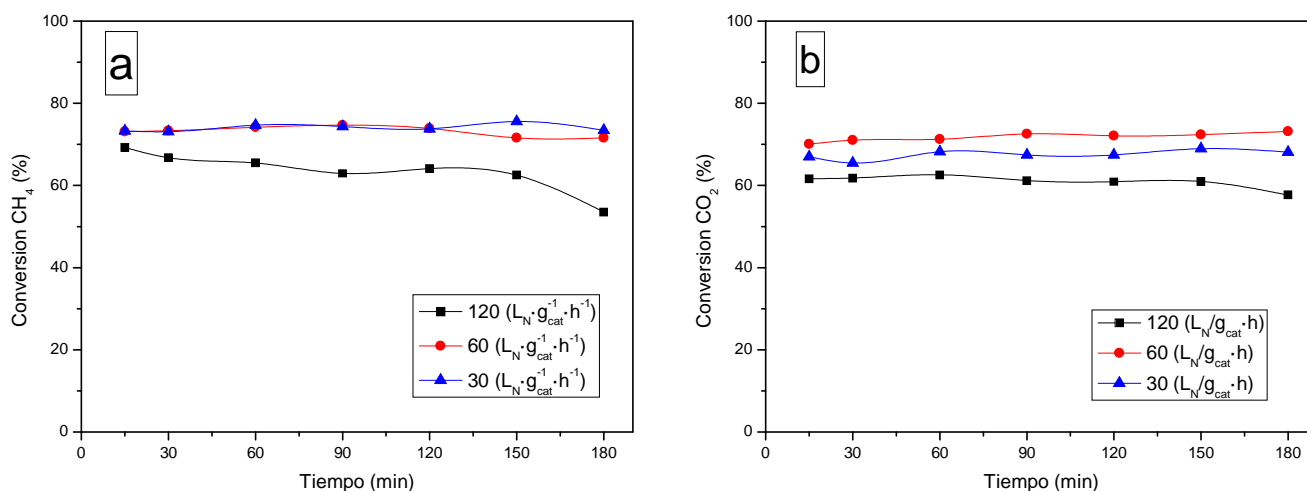


Figura 21– (a) Conversión de CH₄ y (b) conversión de CO₂ en función de la V.E. $T^a=700 \text{ °C}$

En la *Figura 21.(a)* se representa la conversión de CH_4 en función del tiempo para tres velocidades espaciales diferentes. Se observa que para una V.E. igual a $120 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_\text{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ la conversión de CH_4 es inferior a la obtenida con las otras dos V.E. Además, la conversión disminuye ligeramente con el paso del tiempo debido a la desactivación del catalizador. Sin embargo, la conversión a $30 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_\text{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ es muy similar a la de $60 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_\text{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ y se mantiene constante durante las tres horas de experimento. A la vista de los resultados, se puede suponer que al disminuir la V.E. se produce un aumento de la conversión, pero además que existe un límite a partir del cual un descenso de la V.E. no supone un aumento de la conversión.

Algo similar ocurre si se representa la conversión de CO_2 (*Figura 21.(b)*). En este caso la única diferencia es que la conversión a $30 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_\text{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ es ligeramente inferior que a $60 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_\text{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Este resultado respalda la hipótesis de que existe un límite a partir del cual, disminuir la velocidad espacial no garantiza mejorar los resultados de conversión, sino que incluso puede suponer un empeoramiento de la misma. A 600 y 650 °C se observa la misma tendencia de pico. Los valores de conversión de CO_2 son mayores a $60 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_\text{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} > 30 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_\text{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} > 120 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_\text{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, aunque para las V.E. más bajas los valores son muy similares entre sí. Al igual que ocurría en el apartado anterior, los valores de conversión para el CO_2 son muy similares a los valores termodinámicos.

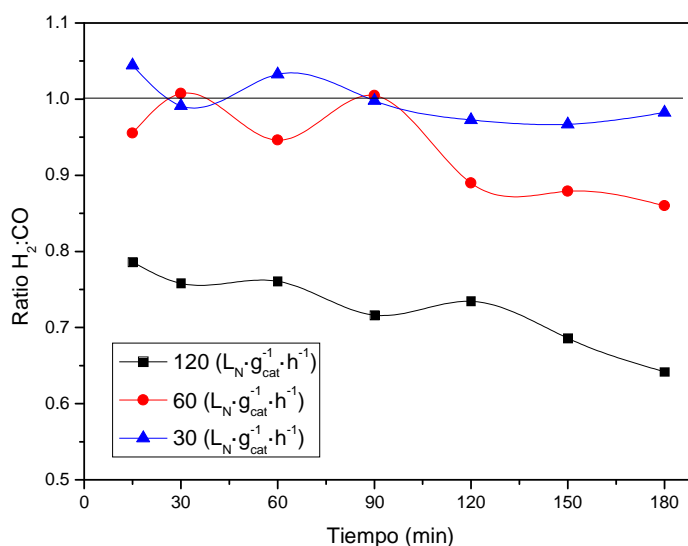


Figura 22 – Ratio H_2 :CO en función de la V.E. $T^a=700$ °C

Si se representa la ratio H_2 :CO en función de la velocidad espacial (*Figura 22*), se vuelve a comprobar cómo el valor de la ratio tanto para 60 como para $30 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_\text{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ es muy próximo a la unidad. La gran diferencia se observa para una velocidad espacial igual a $120 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{g}_\text{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, dado que la ratio H_2 :CO presenta valores inferiores a la unidad y decae gradualmente con el paso del tiempo.

Este descenso se debe a la desactivación del catalizador, como consecuencia del bloqueo de los centros activos del catalizador y que, por lo tanto, provoca una disminución en la cantidad de H_2 producido. A 600 y 650°C se observa el mismo comportamiento, y a diferencia de lo ocurrido en el estudio de la influencia de la temperatura, se puede concluir que la V.E. sí que está relacionada con la ratio $H_2:CO$. De este modo, se puede concluir que conforme disminuye el valor de la V.E., el valor de la ratio $H_2:CO$ se ve incrementado.

Por último, se va a estudiar la influencia de la velocidad espacial en la cantidad de carbono depositado. Para ello es necesario prestar atención al parámetro gC/g_{cat} . No es posible valorar el dato de gC , ya que para modificar la velocidad espacial, se modificó la cantidad de catalizador alimentado al reactor. Por lo tanto, si nos fijáramos en la cantidad total de carbono formado, estaríamos cometiendo un error de concepto. La mayor cantidad de gC/g_{cat} (Tabla 6) se obtiene a una velocidad espacial de $60 L_N \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$, cuando se generan hasta 7 gramos de carbono por cada gramo de carbono alimentado al reactor. A $120 L_N \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ los gC/g_{cat} son ligeramente inferiores a los formados a $60 L_N \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$, mientras que a $30 L_N \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ la diferencia es mucho mayor. A 600 y 650 °C el comportamiento es algo diferente, pues conforme aumenta la velocidad espacial, aumentan los gC/g_{cat} depositados. Aunque en todos los casos, los gC/g_{cat} depositados a 650 y 700 °C son muy similares.

Tabla 6 – gC/g_{cat} en función de la V.E. $T^a=700$ °C.

	$30 L_N \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$	$60 L_N \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$	$120 L_N \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$
gC/g_{cat}	4.65	7	6.6

Tras lo visto en los dos apartados anteriores, se puede concluir que las condiciones óptimas de operación para conseguir un compromiso entre la cantidad de H_2 formado, la cantidad de carbono depositado y la estabilidad del catalizador, son 700 °C y $60 L_N \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$. Con estas condiciones se obtiene una conversión de CH_4 constante e igual al 75%, una concentración de H_2 en la corriente de salida igual al 40%, una ratio $H_2:CO$ muy próxima a la unidad y una deposición de 7 gramos de carbono por gramo de catalizador alimentado al reactor.

La *Figura 23* muestra la distribución de productos para las condiciones descritas con anterioridad. En ella se refleja la gran estabilidad, así como la elevada conversión del proceso, dado que la presencia de CH_4 y CO_2 en la corriente de salida es mínima. Además, de la siguiente gráfica, se puede obtener el valor de la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$. Debido a que las concentraciones de estos compuestos son muy similares a lo largo de las tres horas de experimento, el valor de la ratio estará muy próxima a la unidad.

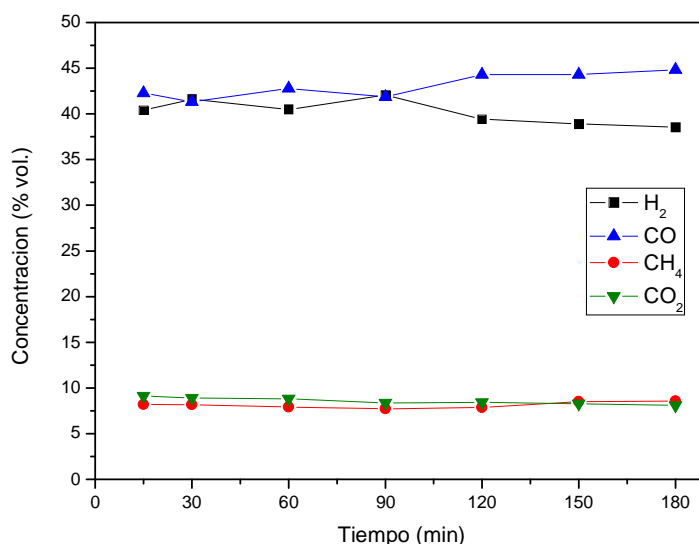


Figura 23 – Distribución de productos. $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, $T^a = 700^\circ\text{C}$, $V.E = 60 \text{ L}_N \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

4.2.4 EFEECTO DE LA RATIO $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ ALIMENTADA EN LA DCB

Como se comentó en la introducción de esta memoria, el biogás es una mezcla formada por concentraciones variables de CH_4 y CO_2 . Una vez seleccionadas las condiciones óptimas de operación (700°C y $60 \text{ L}_N \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) para la DCB con mezclas $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ con una relación 1:1, el siguiente paso consiste en determinar y analizar las diferencias existentes cuando se alimentan mezclas con diferentes relaciones $\text{CH}_4:\text{CO}_2$.

En este apartado la variable introducida es la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada al reactor. Se realizaron experimentos con una relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ igual a 1:1, 1.5:1 y 2.33:1, correspondientes a $50\% \text{CH}_4 + 50\% \text{CO}_2$, $60\% \text{CH}_4 + 40\% \text{CO}_2$ y $70\% \text{CH}_4 + 30\% \text{CO}_2$.

En primer lugar, se van a comparar los valores de conversión de CH_4 y de CO_2 . En la *Figura 24.(a)*, se observa claramente que cuanto mayor es la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada al reactor, menor es la conversión de CH_4 . Esto es debido a que a relaciones $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ mayores, mayor es la

cantidad de CH_4 alimentada al reactor y, por lo tanto, mayor cantidad sale sin reaccionar. Otro parámetro que varía, es la estabilidad del proceso. Para los experimentos con relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ igual a 2.33:1 y 1.5:1 se observa una disminución progresiva de la conversión de CH_4 con el paso del tiempo. Al aumentar la cantidad de CH_4 alimentado, se favorece la reacción de descomposición de CH_4 y, por lo tanto, la formación de carbono, responsable del encapsulamiento de las partículas de níquel y, por consiguiente, de la desactivación del catalizador.

En la *Figura 24.(b)*, se muestra la conversión de CO_2 . Para tiempos de reacción bajos, se observa la misma tendencia que en el caso del CH_4 . Cuanto mayor es la cantidad de CO_2 alimentada, menor es la conversión. Tras 90 minutos de reacción, se invierte el comportamiento de las curvas, debido a la desactivación del catalizador.

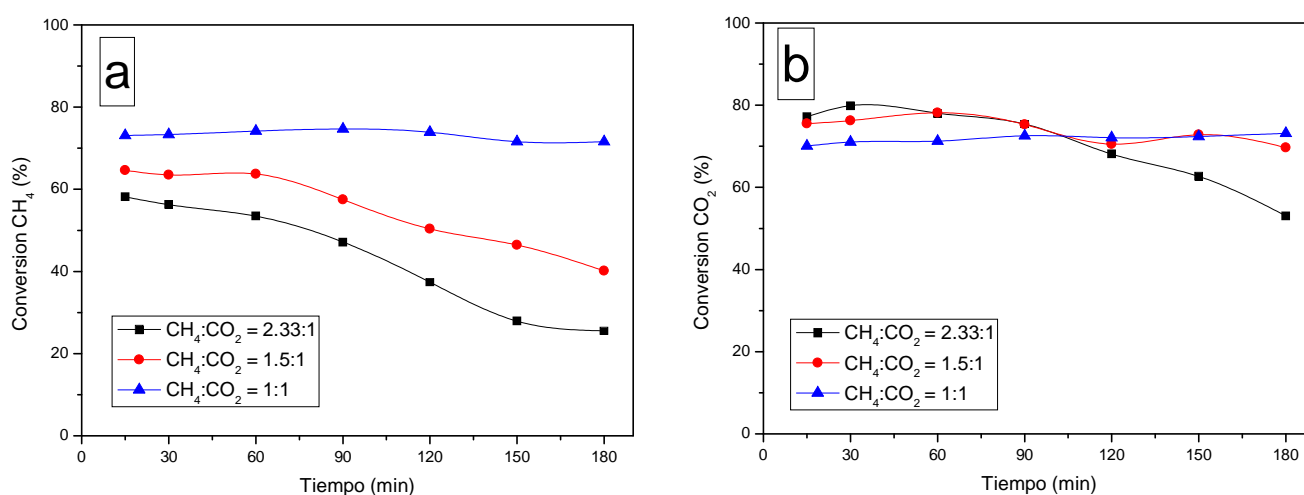


Figura 24 – (a) Conversión de CH_4 y (b) conversión de CO_2 en función de la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada. $T^a = 700^\circ\text{C}$, $V.E. = 60 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

En la *Figura 25.(a)* se muestra la concentración de H_2 en la corriente de salida. Como se ha explicado anteriormente, cuanto mayor es la cantidad de CH_4 en la alimentación, más se favorece la reacción de descomposición de metano y, por lo tanto, la formación de H_2 . Esta tendencia se observa al principio del experimento, ya que conforme el catalizador se desactiva, la cantidad de H_2 disminuye. Tras tres horas de experimento, la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ que mayor concentración de H_2 presenta es la relación 1:1 debido a que en las condiciones de operación seleccionadas no se desactiva el catalizador.

En la *Figura 25.(b)*, se representa la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$, en función de la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada. Cuanto mayor es la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, mayor es la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$. Mientras que para una relación 1:1 el valor de la ratio es constante a lo largo del tiempo y muy próximo a uno, para las

relaciones con mayor porcentaje de metano se observa cómo decae con el paso del tiempo y que inicialmente toma valores muy superiores a la unidad, pues la formación de H_2 está favorecida.

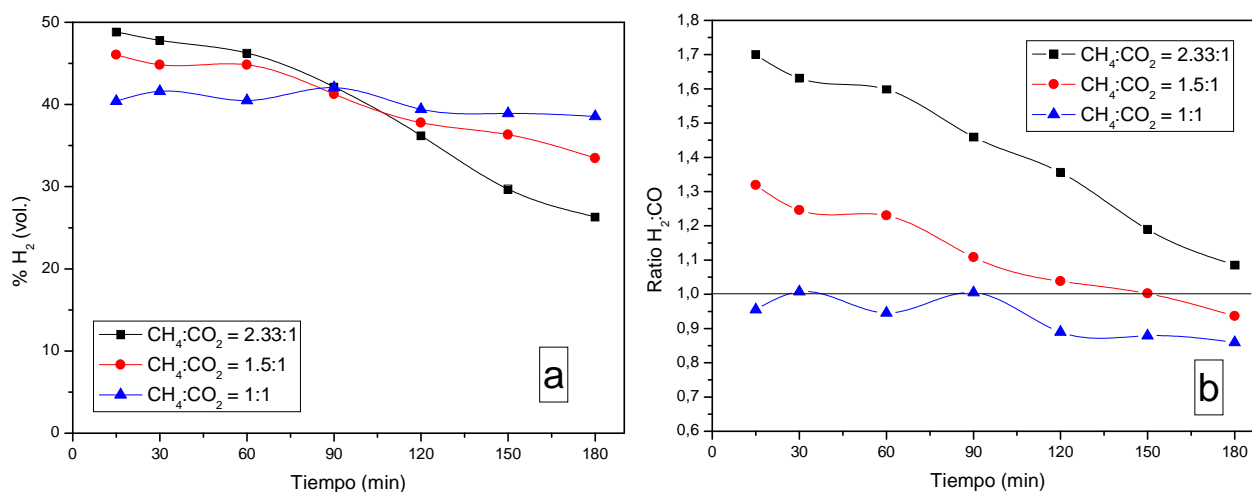


Figura 25– (a) % vol. de H_2 y (b) ratio $H_2:CO$, en función de la ratio $CH_4:CO_2$ alimentada. $T^a = 700^\circ C$, $V.E. = 60 L_N \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$.

Para terminar este apartado, se muestra la *Tabla 7*, en la que aparecen reflejados los gC/g_{cat} producidos a $700^\circ C$ y $60 L_N \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ para cada una de las relaciones $CH_4:CO_2$ estudiadas. En ella se observa que cuanto mayor es la cantidad de CH_4 alimentada al reactor mayor es la cantidad depositada de carbono, ya que la reacción de descomposición de metano se ve favorecida.

Tabla 7 – gC/g_{cat} en función de la relación $CH_4:CO_2$ alimentada a $700^\circ C$ y $60 L_N \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$.

	$CH_4:CO_2 = 1:1$	$CH_4:CO_2 = 1.5:1$	$CH_4:CO_2 = 2.33:1$
gC/g_{cat}	7	9	12.6

A lo largo de todo este apartado, ha quedado reflejado que para relaciones $CH_4:CO_2$ igual a 1.5:1 y 2.33:1 las condiciones de operación seleccionadas ($700^\circ C$ y $60 L_N \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$) provocan la desactivación del catalizador como causa de la deposición de carbono derivada de la reacción de descomposición de CH_4 . Por ello, se consideró adecuado estudiar el efecto de la temperatura en las mezclas citadas. En la *Figura 26*, se muestra una gráfica en la que se muestra la conversión de CH_4 en función de la temperatura para las mezclas $CH_4:CO_2$ igual a 1.5:1 y 2.33:1. Se observa que cuanto menor es la temperatura, mayor estabilidad se consigue y menor es la desactivación del

catalizador. A 700 °C, ambas curvas presentan desactivación del catalizador con el paso del tiempo, a 650 °C la mezcla correspondiente a un valor 1.5:1, presenta una gran mejoría y la conversión se mantiene prácticamente estable durante las tres horas de experimento y finalmente a 600 °C no se aprecia desactivación del catalizador. Otro factor que afecta a la estabilidad del catalizador es la V.E. En este caso se ha seleccionado una V.E. = $60 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Para conseguir una mejoría tanto en el valor de la conversión como en la estabilidad del catalizador, habría que probar con V.E. más bajas, aunque como se explico en el apartado 4.2.3, el hecho de disminuir la V.E, no garantiza mejores resultados.

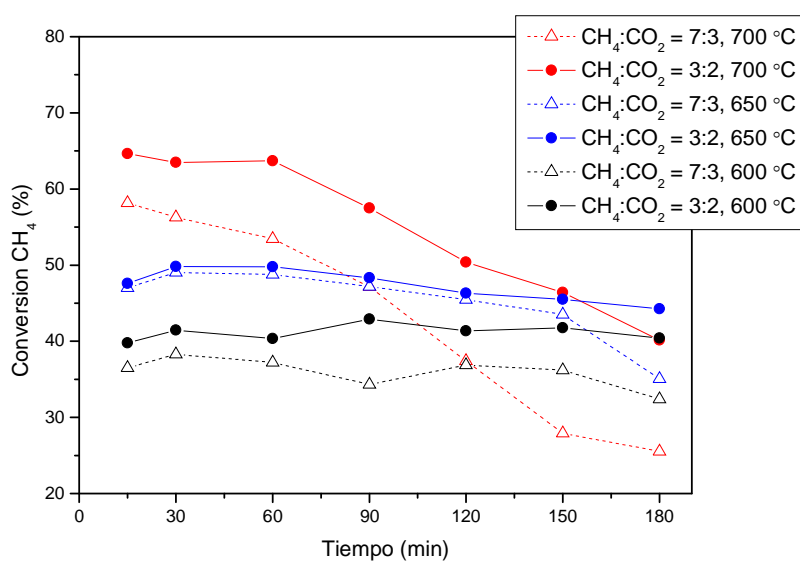


Figura 26 –Conversión a CH₄ en función del ratio CH₄:CO₂ alimentado y de la Tª. V.E. = $60 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

4.3 Caracterización del carbono producido

En este apartado se presenta un estudio comparativo del carbono depositado durante las reacciones de DCM y DCB. El carbono obtenido tras reacción DCM y DCB se deposita en forma de nanofilamentos de varias micras de longitud y unos pocos nanómetros de diámetro.

En primer lugar se realizó una sesión de microscopia de barrido (SEM) donde se pudo observar claramente la formación de componentes nanoestructurados. Para determinar posibles diferencias entre los procesos DCM y DCB, se analizaron una muestra de carbono de cada proceso obtenida a partir de las mismas condiciones experimentales ($T^a = 650^{\circ}\text{C}$ y $V.E. = 120 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). La *Figura 27* se corresponde al proceso DCM, mientras que la *Figura 28* se corresponde con el proceso DCB. Se observa claramente como para el proceso DCM, se forman aglomerados de partículas de níquel, mientras que para la DCB esto no ocurre. En cualquier caso, las nanofibras obtenidas tras DCB poseen un diámetro mayor que las producidas a partir de DCM. La densidad de nanofibras obtenidas también es mayor para la DCB.

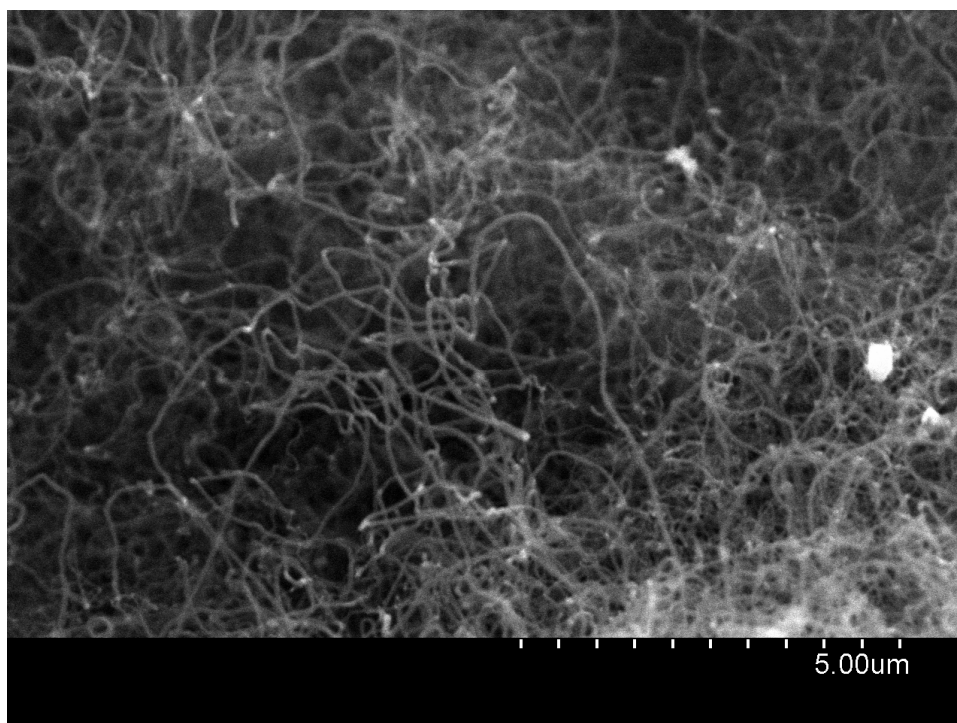


Figura 27 – SEM tras reacción DCM a 650°C y $120 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

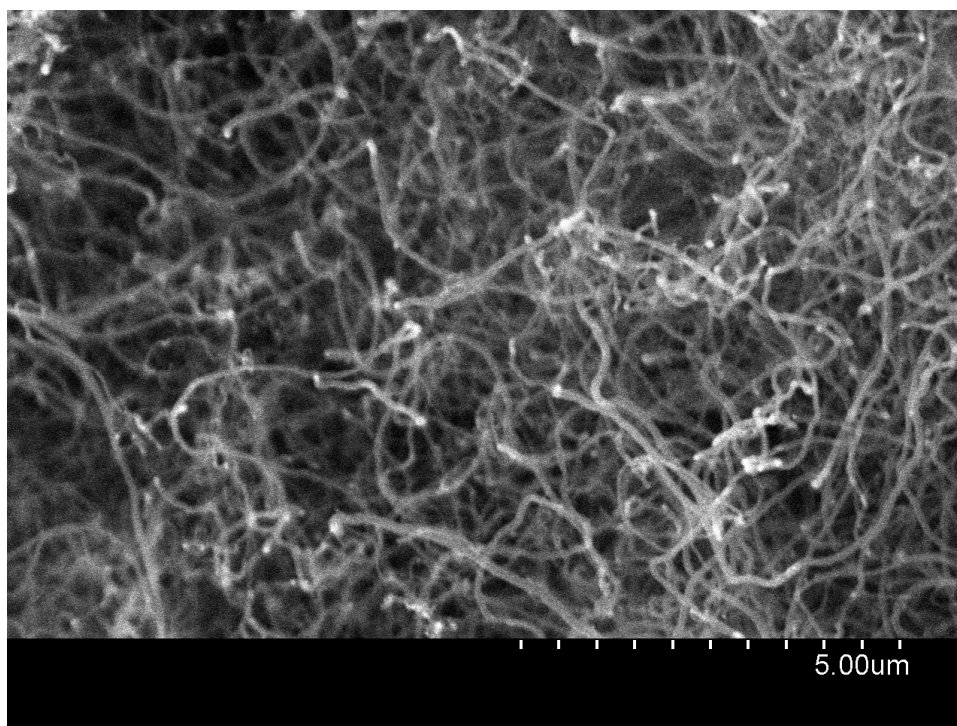


Figura 28 – SEM tras reacción DCB a 650 °C y 120 L_N·gcat⁻¹·h⁻¹

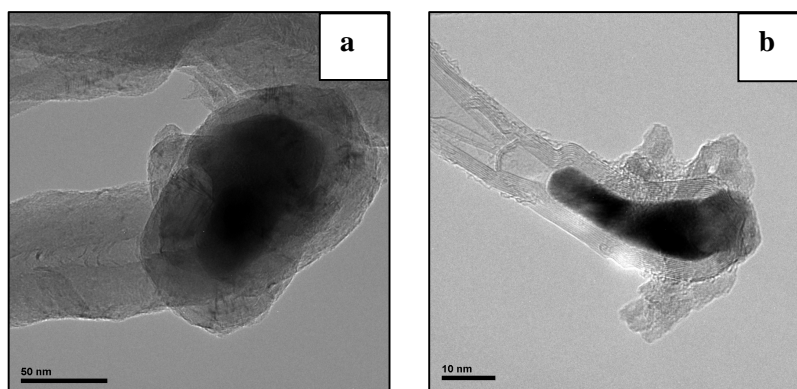


Figura 29 – TEM de muestras tras reacción DCM a 600 (a) y 700 °C (b).

La *Figura 29* muestra dos imágenes TEM de las estructuras carbonosas formadas tras experimentos DCM a 600 (a) y 700°C (b). En los dos casos, el carbono se deposita en forma de nanofibras tipo *fishbone* [32], caracterizadas por que las capas de grafenos se disponen formando un cierto grado de inclinación con respecto al eje de la fibra, dejando un hueco en su interior. Las partículas metálicas permanecen en la punta de cada nanofibra, rodeada de varias capas gráficas de carbono que las encapsulan.

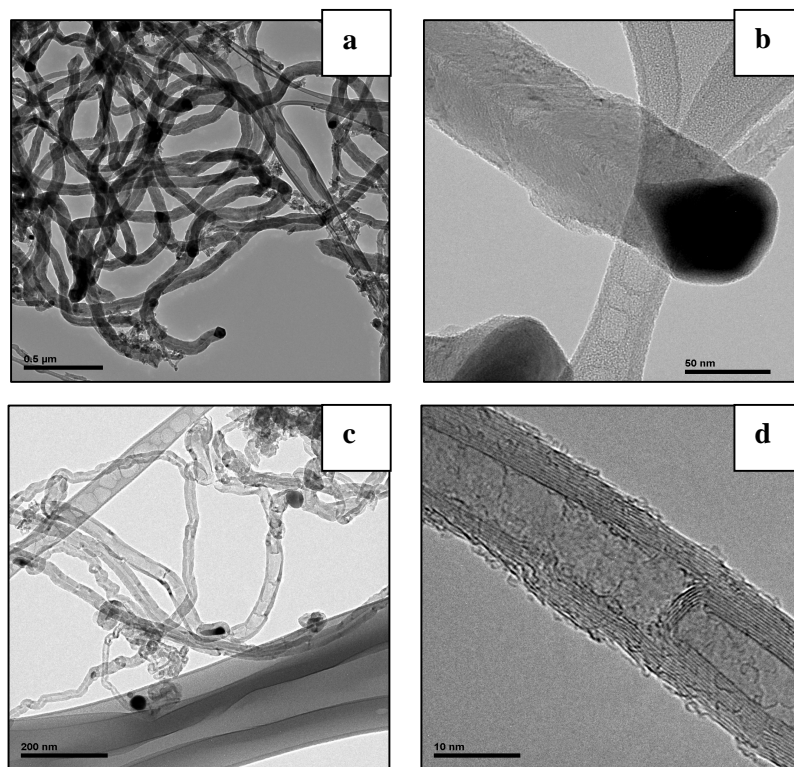


Figura 30 – TEM de muestras tras reacción DCB a 600 (a y b) y 700 °C (c y d).

La *Figura 30* muestra dos ejemplos de las estructuras carbonosas observadas mediante TEM formadas tras experimentos DCB a 600°C (a y b) y 700°C (c y d).

Las imágenes TEM obtenidas tras experimentos DCB a 600°C (*Figura 30.(a)* y *30.(b)*) muestran la formación de nanofibras en las que el hueco interno es prácticamente inexistente, mientras que a 700°C (*Figura 30.(c)* y *30.(d)*) las nanofibras -de menor diámetro en comparación con las obtenidas a 600°C- están formadas por muy pocos grafenos con una orientación de muy pocos grados con respecto al eje de la fibra, adoptando en algún punto de la misma una disposición paralela a su eje, característica de nanofibras *ribbon*. Además, el hueco interno es significativamente mayor en comparación con las muestras obtenidas en las mismas condiciones tras reacción DCM. Además, es interesante destacar que mientras que en las muestras obtenidas tras reacción DCM, las partículas metálicas aparecen con un recubrimiento de varias capas de grafenos, tras reacción DCB la superficie externa de las partículas metálicas permanece limpia y accesible a los reactivos (*Figura 30.(b)*), explicando así la inhibición de la desactivación en presencia de CO₂.

En la *Tabla 8* se presentan los datos cristalográficos del carbono depositado extraídos de análisis mediante difracción de rayos X (la distancia interplanar d_{002} y el tamaño del dominio cristalino, L_c) de las muestras obtenidas tras reacción DCM y DCB a distintas temperaturas.

Tabla 8 Parámetros estructurales y texturales determinados mediante XRD y adsorción de N_2 del carbono depositado tras reacción DCM y DCB a distintas temperaturas.

		XRD		Adsorción N_2	
		L_c (nm)	d_{002} (nm)	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
$CH_4 + N_2$	600	4,8	0,3394	105	0,252
	650	5,1	0,3392	95	0,271
	700	5,5	0,3388	89	0,357
$CH_4 + CO_2$	600	5,5	0,3393	1050	0,283
	650	5,4	0,3395	110	0,255
	700	5,8	0,3387	94	0,300

Se observa que al aumentar la temperatura, el parámetro d_{002} , del carbono disminuye y el tamaño del dominio cristalino, L_c , se incrementa, lo que indica el mayor carácter grafitico del carbono depositado a mayores temperaturas. Además, se observa que el grado de orden estructural del carbono depositado es muy similar para las muestras obtenidas tras reacción DCM y reacción DCB.

En la *Tabla 8* también se muestran los datos extraídos de la aplicación de la ecuación BET a las isothermas de adsorción obtenidas para los experimentos realizados. En general, se observa que el valor del área superficial específica disminuye con el incremento de la temperatura (debido al mayor ordenamiento estructural), mientras que el volumen de poros no presenta una dependencia clara con la temperatura de operación. El área BET se encuentra en un estrecho rango, comprendido entre 89 y 105 m^2/g , y 94 y 110 m^2/g , para las muestras obtenidas tras reacción DCM y reacción DCB, respectivamente. Por tanto, se observa que el área BET de las muestras obtenidas tras reacción DCB es ligeramente superior al material obtenido tras reacción DCM. Dado que el componente mayoritario en una muestra usada es el carbono depositado, los datos texturales nos indican que dicho carbono se trata esencialmente de un material mesoporoso, con mesoporos localizados en el interior de las nanofibras y en los defectos de ordenamiento de los grafenos deducido del estudio TEM.

5 Conclusiones

Los resultados obtenidos mediante el estudio termodinámico han permitido seleccionar el rango de temperaturas comprendido entre 600 y 700 °C para la realización del estudio catalítico. Dicho rango ofrece una solución de compromiso que satisface los objetivos del proyecto, es decir, la descomposición catalítica de biogás en condiciones en las que la formación de carbono está favorecida, obteniendo simultáneamente altas concentraciones de CO e H₂.

- El estudio termodinámico realizado ha permitido determinar la influencia de la temperatura y de la relación CH₄:CO₂ en la distribución de productos. Así mismo, se puede concluir que conforme aumenta la temperatura, tanto la conversión de CH₄ como la de CO₂ aumentan. Por otra parte, solo es posible obtener valores de la ratio H₂:CO cercanos a la unidad cuando se alimentan al reactor mezclas con un 40 o 50 % de CH₄ y a temperaturas superiores a los 700 °C.
- Mediante la acción de un catalizador basado en níquel es posible descomponer mezclas de CH₄:CO₂ análogas a la composición de un biogás, obteniendo un gas de síntesis con alto contenido en H₂ (40% vol.) y carbono nanoestructurado en forma de nanofibras tipo *fishbone* o *ribbon*.
- La presencia de CO₂ inhibe la desactivación del catalizador utilizado en comparación con los experimentos de descomposición de metano. La co-alimentación de CO₂ junto con CH₄ favorece la reacción de Boudouard, evitando así la formación de carbono encapsulante que desactiva los catalizadores en la reacción de DCM.
- La relación H₂:CO obtenida en los experimentos de DCB es próxima a 1. El aumento de la temperatura incrementa la conversión de metano, mientras que la disminución de la velocidad espacial permite obtener mayores conversiones de metano y un comportamiento del catalizador más estable.
- El carbono formado mediante la descomposición de biogás presenta una microestructura que depende de la temperatura de operación. A 600 °C el carbono adopta una morfología en forma de nanofibras sólidas tipo *fishbone*, caracterizada por los planos grafiticos orientados con un cierto ángulo con respecto al eje de la fibra. Por otra parte, a 700 °C, el carbono se deposita en forma de nanofibras *ribbon* de capa múltiple, con una orientación de los planos paralelas al eje de la fibra.

- El carbono depositado mediante la descomposición de biogás presenta una estructura de tipo turbostrático, con una textura de tipo mesoporosa, tal y como revela el estudio de caracterización realizado mediante XRD y adsorción de N_2 , respectivamente.

Todo el trabajo desarrollado en el proyecto ha sido realizado por el autor, bajo la supervisión de sus tutores, José Luis Pinilla e Isabel Suelves, a excepción de los análisis derivados de la caracterización del carbono, que fueron realizados por profesionales del Instituto de Carboquímica (SEM, XRD y adsorción de N_2 a 77 K) y de la Universidad de Zaragoza (TEM), en presencia del autor.

A lo largo del proyecto se han cumplido todos los objetivos establecidos en un primer momento. Ha quedado reflejada la influencia de la temperatura, la velocidad espacial y la relación $CH_4:CO_2$ alimentada en la descomposición catalítica de biogás. Se ha conseguido además obtener un gas de síntesis con una ratio $H_2:CO$ muy próxima a la unidad bajo unas condiciones de temperatura y una composición de catalizador que promueven la formación de carbono, obteniendo altas conversiones de CH_4 y una gran estabilidad en el proceso.

Así mismo, al enfocar la descomposición de biogás desde un punto de vista novedoso (promoviendo la formación de carbono en forma de nanofibras), las posibilidades de investigación a partir de este estudio inicial son muy amplias. En un futuro sería aconsejable estudiar el comportamiento de otros catalizadores, ya sea variando la relación Ni:Al o cambiando el metal de transición utilizado. El tipo de reactor es otro de los factores que se podrían modificar en futuros estudios. Un reactor de lecho fluidizado o incluso un reactor rotatorio son algunas posibilidades.

A nivel personal, desarrollar el proyecto en una institución pública, ajena a la Universidad de Zaragoza, me ha servido como experiencia para conocer un tipo de entorno diferente y una de las posibles salidas profesionales de la titulación de Ingeniería Química. Así mismo, me ha dado la posibilidad de aprender técnicas experimentales nuevas, emplear una metodología de trabajo concreta y la capacidad de tomar decisiones desde un primer momento.

6 Bibliografía

- [1] J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lázaro, Y. Echegoyen, J.M. Palacios, *Production of hydrogen and carbon nanofibers by thermal decomposition of methane using metal catalysts in a fluidized bed reactor*. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 4821-4829.
- [2] Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC), R.K. Pachauri, A. Reisinger, Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Ginebra, Suiza.
- [3] A. Houghton, G.M. Woodwell, *Global climate change*. Scientific American 260 (1989) 36-44.
- [4]: Directiva 2009/28-CE.
- [5]: Plan de Acción Nacional de Energías Renovables de España 2010-2020 (PANER), IDAE.
- [6] EurObserv'ER, Biogas Barometer 2007. Le journal des énergies renouvelables nº179.
- [7] Plan de Fomento de las Energías Renovables en España, 1999, IDAE.
- [8] Plan de Energías Renovables en España 2005-2010 (PER). Capítulo 3.7, IDAE.
- [9] A. Pascual Vidal. *Energías Renovables*, nº 71, p 91
- [10] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Edition. Vol. A 12, pág. 175.
- [11] N.Muradov, F. Smith, A. T-Raissi, *Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane rich gases*. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 2023-2035.
- [12] J.H. Edwards, A.M. Maitra, *The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current applications*. Fuel Processing Technology 42 (1995) 269-289.
- [13] N. Muradov, *How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission*. Int. J. Hydrogen Energy 18 (1993) 211-215.
- [14] N. M. Rodriguez, *A review of catalytically grown carbon nanofibers*. Journal of Materials Research 8 (1993) 12.
- [15] Y. Nagayasu, A. Nakayama, S. Kurasawa, S. Iwamoto, E. Yagasaki, M. Inoue, *Influence of catalyst support and reaction gas on decomposition of CH₄ over Ni catalysts*. Journal of the Japan Petroleum Institute 48 (2005) 301-307.

- [16] H. Ago, N. Uehara, N. Yoshihara, M. Tsuji, M. Yumura, N. Tomonaga, T. Setoguchi, *Gas analysis of the CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal supported catalysis*. Carbon 44 (2006) 2912-2918.
- [17] M. Haghighi, Z. Sun, J. Wu, J. Bromly, H. Wee, E. Ng, Y. Wang, D. Zhang, *On the reaction mechanism of CO₂ reforming of methane over a bed of coal char*. Proceedings of the Combustion Institute 31 (2007) 1983-1990.
- [18] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming*. Advances in Catalysis 48 (2004) 297-345.
- [19] Y. Nagayasu, K. Asai, A. Nakayama, S. Iwamoto, E. Yagasaki, M. Inoue, *Effect of carbon dioxide cofeed on decomposition of methane over Ni catalysts*. Journal of the Japan Petroleum Institute 49 (2006) 186-193.
- [20] D. San José, J. Juan, M.J. Illán, M.C. Román, *Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane*. Applied catalysis A: General 371 (2009) 54-59.
- [21] K. Asai, K. Takane, Y. Nagayasu, S. Iwamoto, E. Yagasaki, M. Inoue, *Decomposition of methane in the presence of carbon dioxide over Ni catalysts*. Chemical Engineering Science 63 (2008) 5083-5088.
- [22] J.M. Wei, B.Q. Xu, J.L. Li, Z.X. Cheng, Q.M. Zhu, *Highly active and stable Ni/ZrO₂ catalyst for syngas production by CO₂ reforming of methane*. Applied Catalysis A: General 196 (2000) L167-L172.
- [23] Z. Zhang, X.E. Verykios, *Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis A: General 138 (1996) 109-133.
- [24] K. Murata, M. Inaba, M. Saito, I. Takahara, N. Mimura, *Methane decomposition over Iron-based Catalysts in the presence of O₂ and CO₂*. Journal of the Japan Petroleum Institute 46 (2003) 196-202.
- [25] O. Takayasu, E. Hirose, N. Matsuda, I. Matsuura, *Partial oxidation of methane by metal catalysts supported on ultrafine single-crystal magnesium oxide*. Chemistry Express 6 (1991) 447-450.
- [26] E. Ruckenstein, Y.H. Hu, *Carbon dioxide reforming of methane over Nickel/Alkaline earth metal oxide catalysts*. Applied Catalysis A: General 133 (1995) 149-161.

- [27] G. White, T. Roszkowski, D. Stanbridge, *The RMProcess*. Hydrocarbon Process 54 (1975) 130.
- [28] M.C.J. Bradford, M. A. Vannice, *CO₂ reforming of CH₄*. Catalysis Review, Science and Engineering, 41 (1999) 1-42.
- [29] T. Kodama, H. Ohtake, K. I. Shimizu, Y. Kitayama, *Nickel Catalyst Driven by Direct Light Irradiation Solar CO₂ Reforming of Methane*. Energy & Fuels 16 (2002) 60-65.
- [30] J. Rynkowski, P. Samulkiewicz, A. K. Ladavos, P. J. Pomonis, *Catalytic Performance of Reduced La_{2-x}Sr_xNiO₄ Perovskite-Like Oxides for CO₂ Reforming of CH₄*. Applied Catalysis A: General 263 (2004) 1-9.
- [31] S. Gordon, B.J. McBride, *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications: I. Analysis*, Report n° NASA-1311, National Aeronautics and Space Administration (1994).
- [32] I. Martin-Gullon, J. Vera, J.A. Conesa, J.L. González, C. Merino, *Differences between carbon nanofibers using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor*. Carbon 44 (2006) 1572-1580.
- [33] C. Huang, A. T-Raissi. *Thermodynamic analyses of hydrogen production from sub-quality natural gas*. Journal of Power Sources (2006) 7934-7942.
- [34] V.C.H. Kroll, H.M. Swaan, C. Mirodatos, *Methane Reforming Reaction with Carbon Dioxide Over a Ni/SiO₂ Catalyst*. Journal of Catalyst 161 (1996) 409-422.
- [35] H.L. Tsai, C. Wang, *Thermodynamic equilibrium prediction for natural gas dry reforming in thermal plasma reformer*. Journal of the Chinese Institute of Engineers 31 (2008) 891-896.
- [36] G. Sierra, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, F. Mondragón, *Producción de hidrógeno y nanotubos de carbono por descomposición de metano sobre Ni/La₂O₃ obtenido a partir de la perovskita LaNiO_{3-δ}*. Revista Facultad Ingeniería Universidad Antioquia n°44 (2008) 7-19.
- [37] J. Xu, W. Zhou, J. Wang, Z. Li, J. Ma, *Characterization and Analysis of Carbon Deposited during the Dry Reforming of Methane over Ni/La₂O₃/Al₂O₃ Catalyst*. Chinese Journal of Catalysis 30 (2009) 1076-1084.
- [38] M.D. Sanchez, M.S. Moreno, I. Costilla, C.E. Gigola, *Characterization of carbón nanofibers produced in the reforming of CH₄ with CO₂ over supported Pd*. Catalysis Today 133 (2008) 842-845.

- [39] A.E. Castro Luna, M.E. Iriarte, *Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst*. Applied Catalysis A: General 343 (2008) 10-15.
- [40] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, Z. Mi, *Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 2507-2514.
- [41] I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios, *Effects of reaction conditions on hydrogen production and carbon nanofiber properties generated by methane decomposition in a fixed bed reactor using a NiCuAl catalyst*. Journal of Power Sources, 192 (2009) 35-42.
- [42] C.A.M. Abreu, D.A. Santos, J.A. Pacífico, N.M. Lima, *Kinetic evaluation of methane-carbon dioxide reforming process based on the reaction steps*. Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 4617-4622.
- [43] D. Fraenkel, R. Levitan, M. Levy, *A solar thermochemical pipe base don the CO₂-CH₄ system*. Int. J. Hydrogen Energy 11 (1986) 267-277.
- [44] S. Haag, M. Burgard, B. Ernst, *Beneficial effects of the use of a nickel membrane reactor for the dry reforming of CH₄. Comparison with thermodynamic prediction*. Journal of Catalysis 252 (2007) 190-204.
- [45] Y. Zhang, K.J. Smith, *CH₄ decomposition on Co catalysts: effect of temperature, dispersion, and the presence of H₂ or CO in the feed*. Catalysis Today 77 (2002) 257-268.
- [46] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H. Bak-Hanses, *CO₂ Reforming of CH₄ over transition metals*. Journal of Catalysis 144 (1993) 38-49.
- [47] S.B. Tang, F.L. Qiu, S.J. Lu, *Effect of supports on the carbon deposition of nickel catalysts for CH₄ reforming of CO₂*. Catalysis Today 24 (1995) 252-255.
- [48] T. Zhang, M.D. Amiridis, *Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts*. Applied Catalysis A: General 167 (1998) 161-172.
- [49] A.M. Gadalla, B. Bower, *The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂*. Chemical Engineering Science 43 (1988) 3049-3062.
- [50] M.J Lázaro, J.L.Pinilla, R. Utrilla, I. Suelves, R. Moliner, F. Moreno, M. Muñoz, *H₂-CH₄ mixutres produced by carbon catalyzed methane decomposition as a fuel for internal combustion engines*. Energy and Fuels 24 (2010) 3340-3345.

- [51] N. Muradov, P. Choi, F. Smith, G. Bokerman, *Integration of direct carbon and hydrogen fuel cells for highly efficient power generation from hydrocarbon fuels*. Journal of Power Sources 195 (2010) 1112-1121.
- [52] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, *Hydrogen production by methane decomposition: A review*. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 1160-1190.
- [53] J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios, *Influence of nickel crystal domain size on the behaviour of Ni and NiCu catalysts for the methane decomposition reaction*. Applied Catalysis A: General 363 (2009) 199-207.
- [54] Y. Echegoyen, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios, *Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts: Effect of calcination temperature*. Journal of Power Sources 169 (2007) 150-157.
- [55] T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, V.V. Pusharev, S.V. Cherepanova, A.L. Chuvilin, V.A. Likholobov, *Catalytic filamentous carbon: Structural and textural properties*. Carbon 41 (2003) 1605-1615.
- [56] M.H. Al-Saleh, U. Sundaraj, *A review of vapour grown carbon nanofiber/polymer conductive composites*. Carbon 47 (2009) 2-22.
- [57] K. Otsuka, S. Takenaka, H. Ohtsuki, *Production of pure hydrogen by cyclic decomposition of methane and oxidative elimination of carbon nanofibers on supported Ni based catalysts*. Applied Catalysis A: General 273 (2004) 113-124.
- [58] N. Muradov, F. Smith, *Thermocatalytic conversion of landfill gas and biogas to alternative transportation fuels*. Energy and Fuels 22 (2008) 2053-2060.
- [59] <http://www.kolumbus.fi/suomen.biokaasukeskus/en/emperus.html>

