

PROYECTO FIN DE CARRERA:

DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE BIOGÁS

ANEXOS

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

ANEXO I

INTRODUCCIÓN Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Índice

ANEXO I: “INTRODUCCIÓN Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA”

1	PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL	I
2	BIOGÁS	V
2.1	TIPOS DE BIOGÁS	V
2.2	COMPOSICIÓN DEL BIOGÁS	VI
2.3	EVOLUCIÓN DEL BIOGÁS	VI
2.4	ELIMINACIÓN DEL H ₂ S	VII
2.5	ASPECTOS MEDIOAMBIENTALES	VII
2.6	ASPECTOS NORMATIVOS	VIII
3	APLICACIONES	IX
3.1	APLICACIONES DEL BIOGÁS	IX
3.2	APLICACIONES DEL GAS DE SÍNTESIS	X
3.3	APLICACIONES DE LAS CNF	X
4	COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS	XII
5	MECANISMOS DE REACCIÓN	XV
5.1	ACTIVACIÓN DE CH ₄	XV
5.2	ACTIVACIÓN DE CO ₂	XVI
5.3	MECANISMO DE REACCIÓN	XVI
6	BIBLIOGRAFÍA	XVIII

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 IPCC [1], 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 [2].

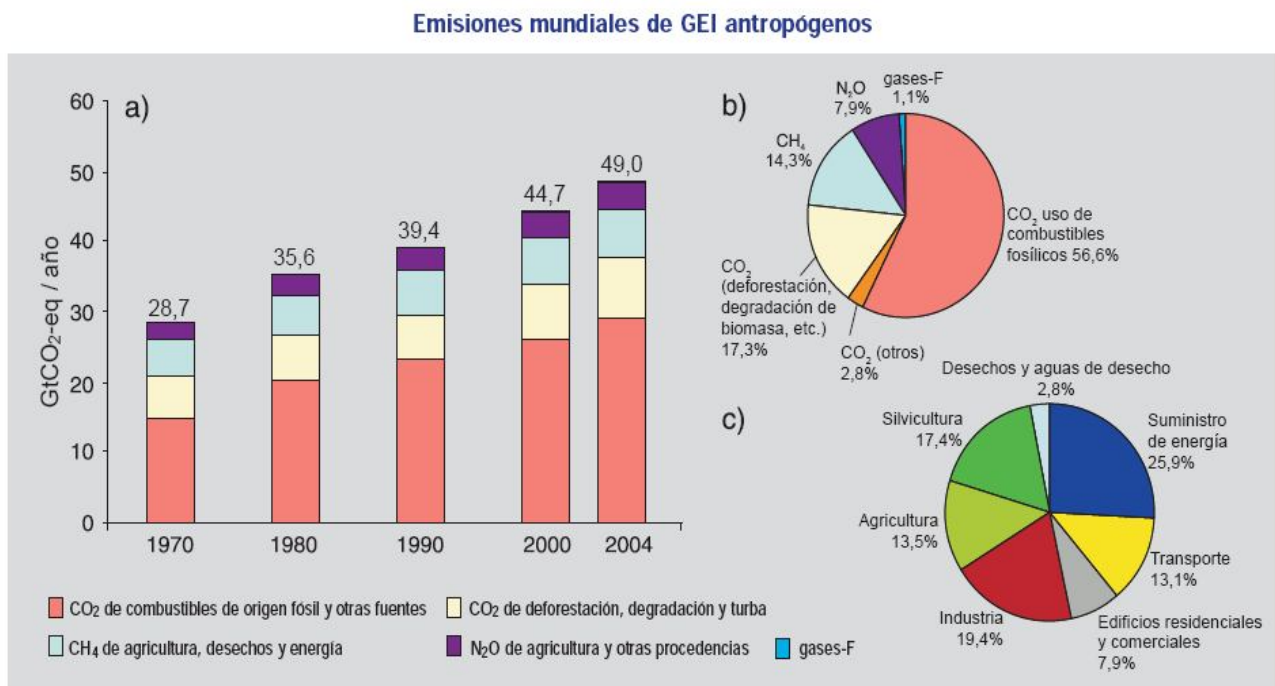


Figura 1.1– a) Emisiones anuales mundiales de GEI antropógenos entre 1970 y 2004. b) Parte proporcional que representan diferentes GEI antropógenos respecto de las emisiones totales en 2004, en términos de CO₂ equivalente. c) Parte proporcional que representan diferentes sectores en las emisiones totales de GEI antropógenos en 2004, en términos de CO₂ equivalente. (En el sector silvicultura se incluye la deforestación) [1].

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 I.1.(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 [3].

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 I.2*), 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% [4].

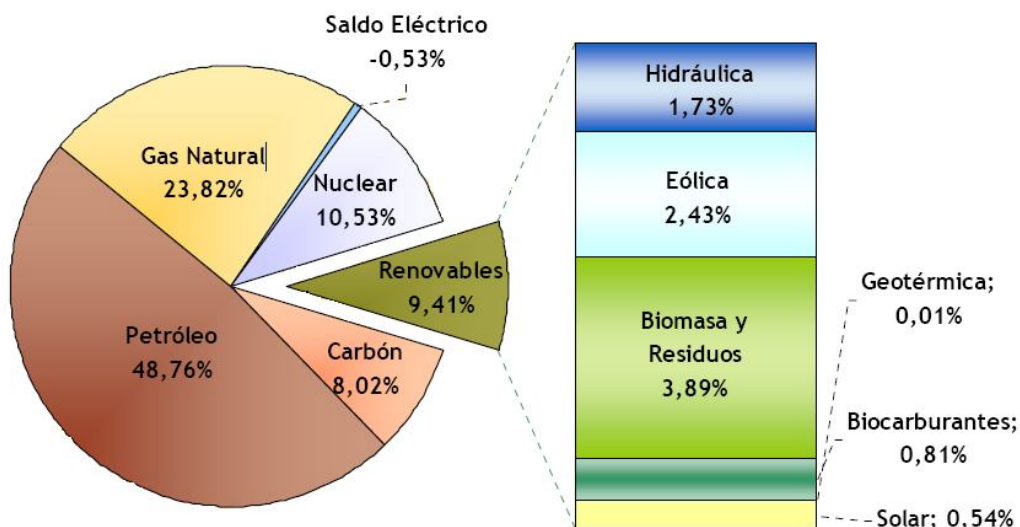


Figura I.2 – Consumo de energía primaria. Año 2009. [4]

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 [5]. Los países con mayor producción de biogás en Europa son Alemania, Gran Bretaña, Italia y España (Figura I.3), aunque países como Suecia han establecido una serie de medidas políticas incentivando su uso.

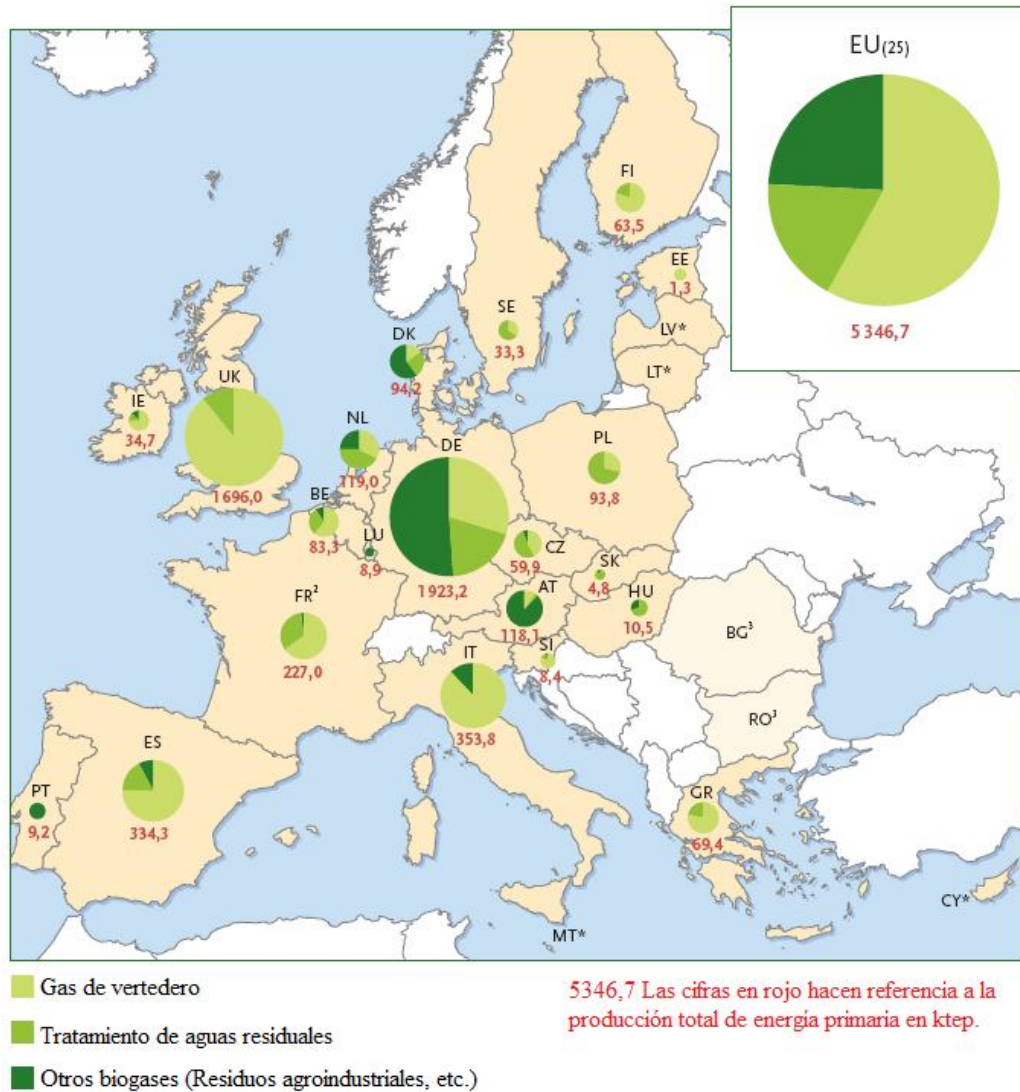


Figura I.3 – Producción de energía primaria a partir de biogás en la UE (ktep). Año 2006. [5]

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) [6] 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 [7]. 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 [8]. La *Figura I.4* 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):

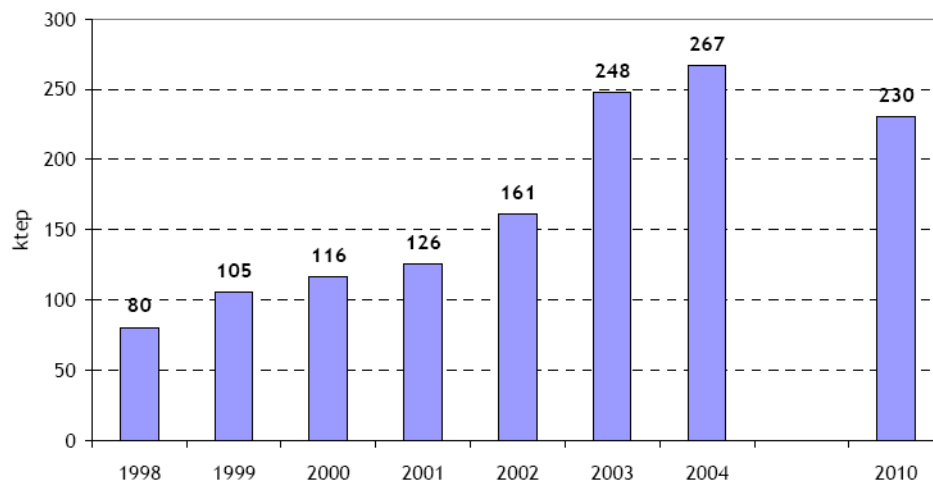


Figura I.4 – Evolución del consumo de biogás y previsiones en el marco del Plan de Fomento en términos de energía primaria [7].

2 Biogás

El biogás se define como un gas compuesto principalmente por CH₄ y CO₂, 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 N₂, H₂, H₂S, Ar o CO, dependiendo del origen de los residuos [4, 7, 9]. Existen, por lo tanto, diferentes tipos de residuos a partir de los cuales obtener biogás. A continuación se detallan los más importantes:

2.1 Tipos de biogás

- 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 (FORSU): 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 alcohólica. 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 estación de depuración de aguas residuales (EDAR): 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.

2.2 Composición del biogás

Generalmente cuando se define el término biogás se habla de concentraciones de CH₄ entre 40-70% y concentraciones de CO₂ 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 [9]. La *Tabla I.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 I.1 – Composición del biogás en función del residuo [9].

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 [10].

2.3 Evolución del biogás

La evolución prevista para las instalaciones de generación eléctrica a partir de biogás tiene en cuenta que el biogás agroindustrial jugará un papel predominante, y que su actual escasa implantación irá aumentando de forma sustancial a lo largo del periodo de vigencia del Plan, hasta suponer más del 50% del total en el año 2020. La previsión de crecimiento es más lenta en los primeros años, de forma que a medida que se vaya instalando potencia y se vaya constatando la bondad de la tecnología, la velocidad de instalación de potencia irá aumentando. No obstante, también se ha contemplado que las ayudas del Plan de Biodigestión de Purines 2009-2012 pueden contribuir positivamente a facilitar el desarrollo de plantas de biogás agroindustrial en los primeros años. En cuanto a otros tipos de biogás, se ha considerado que el biogás de vertedero crecerá inicialmente para después sufrir un retroceso (debido a las políticas de desvío de residuos

biodegradables de los vertederos), y que el biogás de FORSU y de lodos EDAR también crecerá, aunque de una forma sustancialmente inferior al biogás agroindustrial (debido a las dificultades técnicas que suelen presentar este tipo de plantas, en el caso del biogás de FORSU, y debido a la baja productividad de biogás de los lodos de depuradora en el caso del biogás de lodos EDAR) [7].

2.4 Eliminación del H₂S

Anteriormente se ha comentado que el biogás puede contener concentraciones bajas de H₂S. El H₂S es un compuesto químico que es capaz de envenenar catalizadores basados en níquel, provocando que su actividad catalítica disminuya. Por ello, en muchas ocasiones, es necesario separarlo del biogás.

Los compuestos sulfurados pueden ser separados físicamente, mediante reacción química para mejorar la separación o descomponiéndolos antes de la separación. Para la separación se usan tanto la adsorción física o química, la extracción y la precipitación. Mediante reacción química o descomposición, incluye oxidación selectiva o catalítica en la superficie del material adsorbente, hidrodesulfuración (HDS) sobre catalizadores de CoMo/Al₂O₃ o destilación catalítica [11].

En tratamientos convencionales, el H₂S es eliminado mediante separación física por medio de lavadores de gases de aminas a baja temperatura. Mediante esta técnica es necesario bajar la temperatura del gas de gasificación desde 850°C a 40-50°C para la eliminación del H₂S con la consiguiente formación de un agua residual con alquitranes, ácidos inorgánicos, amoníaco y metales. Además, si el gas producto va a ser usado en procesos térmicos como síntesis química o un reactor de intercambio es necesario volver a calentar el gas por lo que disminuye la eficiencia energética y aumentan los costes. Por tanto, los procesos de limpieza del gas de síntesis a altas temperaturas son preferibles ya que permiten que la gasificación, la limpieza del gas y las posteriores aplicaciones tengan lugar a temperaturas similares aumentando el rendimiento energético y evitan la formación y el posterior tratamiento de una corriente residual [12].

2.5 Aspectos medioambientales

El uso energético del biogás es siempre la parte final de un proceso de tratamiento de residuos en el que, por lo tanto, la componente ambiental resulta siempre prioritaria.

En primer lugar, los sistemas de gestión del residuo biodegradable suponen la implementación de medidas que evitan las percolaciones y posibles afecciones al medio acuático de estos residuos.

Por otro lado, la aplicación energética supone el aprovechamiento de un recurso en cuya composición el metano tiene una presencia importante. Este gas de invernadero, cuya incidencia en el medio es muy superior a la del CO₂, es quemado en motores o calderas que forman parte de instalaciones en las que los sistemas de limpieza y depuración de gases aseguran que las emisiones a la atmósfera se encuentren siempre por debajo de los límites permitidos por la legislación.

La mejora de la eficiencia energética es otro aspecto especialmente ligado a la defensa del medio ambiente. Desde este punto de vista el tratamiento mediante digestión anaerobia del residuo resulta una alternativa especialmente interesante para los purines excedentes de explotaciones intensivas, en especial frente a la alternativa de su secado térmico empleando gas natural como combustible.

Existen, no obstante, afecciones sobre el medio inherentes al establecimiento y explotación de una instalación de estas características. Entre ellas se encuentran su impacto paisajístico y la posible existencia de malos olores relacionados con la gestión del residuo. Sin embargo, en la actualidad se cuenta con la posibilidad de desarrollar medidas correctoras de estos aspectos que limiten o incluso eliminen su impacto ambiental.

2.6 Aspectos normativos

Por lo que respecta a la generación de energía eléctrica con biogás, los hitos más notables dentro del ámbito normativo los marcan la Ley 54/1997, del Sector Eléctrico y el Real Decreto 436/2004, de 12 de marzo, por lo que se establece la metodología para actualización y sistematización del régimen jurídico y económico de la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial. En este último se concreta, entre otros aspectos, el régimen económico de la generación eléctrica con biogás, en el que se incluyen incentivos para la venta de la electricidad producida en el mercado eléctrico [7].

3 Aplicaciones

3.1 Aplicaciones del biogás

Las aplicaciones energéticas del uso del biogás pueden ser eléctricas o térmicas, si bien en ocasiones se producen los dos tipos conjuntamente en plantas de cogeneración.

La generación eléctrica empleando biogás como combustible se realiza empleando motores de combustión interna especialmente adaptados para quemar un gas de las especiales condiciones de éste, con un bajo poder calorífico y una composición química que se separa de la habitual en combustibles similares como el gas natural. Este tipo de aplicación se caracteriza por sus altos niveles de inversión, si bien el principal interés en el desarrollo de este tipo de proyectos radica en su componente ambiental, más que en sus perspectivas de rentabilidad.

La combustión de biogás para uso térmico es actualmente menos frecuente que la aplicación eléctrica, y se concentra sobre todo en las instalaciones de producción de biogás a partir de residuos industriales biodegradables. Este calor suele ser empleado para la calefacción del digestor, que debe ser mantenido en un rango de temperatura determinado, y de haber excedentes estos se dirigirán a otros usos dentro de la planta industrial o, en su caso, a la exportación a otras industrias, aspecto poco frecuente en nuestro país.

Un esquema de instalación frecuente en nuestro país es el que incluye una zona de adecuación del residuo biodegradable, otra de la biometanización y una última de aprovechamiento energético del biogás, donde se acondiciona el biogás como paso previo a la entrada de éste en un motor. La electricidad generada por este es vendida a la red dentro del marco que proporciona el régimen especial de producción eléctrica, mientras que el calor del circuito de refrigeración de alta del motor es empleado en el calentamiento de los digestores. Por último, el calor contenido en los gases de escape del motor es evacuado a la atmósfera.

Las perspectivas de evolución de la tecnología de aprovechamiento energético del biogás incluyen el perfeccionamiento de la digestión anaerobia de volúmenes pequeños de residuo, la posibilidad de emplear conjuntamente en los procesos de digestión lodos de aguas residuales y de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos, así como el enriquecimiento del biogás a través de la digestión conjunta con materiales no residuales. El objetivo de estos procesos es siempre el

aumento del rendimiento de la tecnología de digestión anaerobia para la producción de biogás así como incrementar la calidad de éste, en especial por lo que respecta a su poder calorífico [6, 7, 8].

3.2 Aplicaciones del gas de síntesis

A parte de los procesos en los que gases de síntesis con bajas ratios H₂:CO son necesarias, como la Oxo-síntesis o la producción de CO, existen un gran número de nuevas aplicaciones que requieren específicamente una ratio H₂:CO igual a 1. Una de estas nuevas aplicaciones consiste en la producción de dimetiléter (DME) sin la necesidad de llevar a cabo la separación de metanol en una etapa previa:



Además de que el DME es un producto químico muy importante desde el punto de vista industrial, se emplea como intermedio de reacción en la producción de gasolina sintética o incluso en la producción de isobuteno a partir de isobutanol.

Por otra parte, la descomposición catalítica de biogás y el gas de síntesis que se produce, pueden emplearse como almacenamiento de energía. El sistema empleado para almacenar energía se denomina *Thermochemical heat pipe (TCHP)*. En dicho sistema, se alimentaría una mezcla formada por CH₄ y CO₂ a un reactor endotérmico. El calor necesario para llevar a cabo la reacción lo aportaría la energía solar o cualquier tipo de energía renovable y las mezclas H₂:CO producidas se almacenarían. En el momento en el que se quisiera emplear la energía almacenada, se llevaría a cabo la reacción inversa para producir CH₄:CO₂ y energía cuando se trabaje en un ciclo cerrado o se llevaría a cabo la combustión del gas de síntesis en un ciclo abierto [13].

3.3 Aplicaciones de las CNF

Una de las posibles aplicaciones de las nanofibras de carbono (CNF) es su utilización como catalizador o soporte de catalizador. Se ha demostrado que una gran variedad de materiales carbonosos, entre ellos las CNF, son capaces de transformar mezclas de NO y NH₃ en N₂ y H₂. Como soporte, las CNF proporcionan unas ventajas que los soportes tradicionales de alúmina y sílica no exhiben, ya que además de presentar una elevada área superficial se trata de un material conductor de la electricidad [14].

Otra posible aplicación de las CNF es su utilización como agente adsorbente selectivo. La estructura de poros de las nanofibras de carbono es ideal para la rápida adsorción/desorción de una gran cantidad de gases ya que proporciona un tipo de poros poco profundos en su superficie.

Las nanofibras de carbono se pueden emplear actualmente para formar *composite* que sirven como refuerzo. La formación de un *composite* no depende exclusivamente de las propiedades de los componentes, pero también del grado de unión entre la fibra y la matriz. La técnica consiste en la formación de nanofibras de carbono, vía deposición en fase vapor, en la superficie de las fibras de carbono convencionales y en presencia de una minúscula cantidad de catalizador metálico. Se consigue de esta forma mejorar las uniones entre la fibra y la matriz [15]

Por último, las CNF se emplean como material de los equipos de almacenamiento de energía. Dichos equipos se basan en un fenómeno en la interfaz entre un electrolito conductor iónico y un electrodo conductor con una elevada área superficial. Generalmente se emplea como electrodo carbón activo, pero pese a tener una elevada área superficial, su conductividad eléctrica es un poco baja. Por ello se ha investigado la posibilidad de emplear electrodos recubiertos de nanofibras de carbono ya que además de presentar una elevada área superficial, su conductividad eléctrica es similar a la del grafito puro.

4 Compuestos nanoestructurados

En todos aquellos procesos en los que uno de los factores más importantes es la conversión de un hidrocarburo, la prevención en la acumulación de depósitos de carbono es prioritaria para evitar problemas técnicos como el taponamiento de los reactores. Esta tendencia cambió en la década de los 70, ya que gracias al desarrollo de los microscopios de transmisión de electrones (TEM), Oberlin y Baker empezaron a interesarse por la estructura y propiedades de los filamentos de carbono.

Las nanofibras de carbono (CNF) pueden generarse a través de la descomposición catalítica de algún hidrocarburo en la superficie de pequeñas partículas metálicas de Fe, Ni, Co o alguna de sus aleaciones. El diámetro de las CNF varía entre 2 y 100 nm y pueden llegar a medir entre 5 y 100 μm .

Generalmente las CNF se clasifican en función de su morfología. Existe una gran variedad de formas pero las comúnmente aceptadas son las siguientes [16]:

Nanotubos de carbono (CNT): constituidos por capas gráficas enrolladas alrededor de un eje y con forma cilíndrica. Existen dos tipos de CNT, de pared simple (a) con un diámetro de tubo entre 1-2 nm y de pared múltiple (b) cuyo diámetro abarca entre 10 y 100 nm.

Nanofibras de carbono Platelet: formadas por pequeñas capas gráficas perpendiculares al eje de la fibra (c). Los planos pueden ser también helicoidales denominándose entonces *nanocoil* (d). La partícula sólida se encuentra normalmente en el medio de la fibra, favoreciendo la formación de una fibra bidireccional.

Nanofibras de carbono Fishbone: en ellas las capas gráficas están inclinadas con respecto al eje de la fibra. Existen dos tipos de nanofibras *Fishbone*, las huecas (e) o las macizas (f).

Nanofibras de carbono Ribbon: están compuestas por capas gráficas planas y rectas, paralelas al eje de la fibra. Las imágenes TEM de nanofibras tipo *Ribbon* (g) y nanotubos de pared múltiple son muy similares y pueden llegar a confundirse las unas con las otras.

Nanofibras de carbono *Stacked cup*: semejante a la estructura *Fishbone*, excepto que son siempre huecas, el canal es siempre muy ancho y la sección de la nanofibra es circular. Existe una discrepancia sobre si la estructura es de conos apilados o si es un enrollamiento continuo en espiral (h).

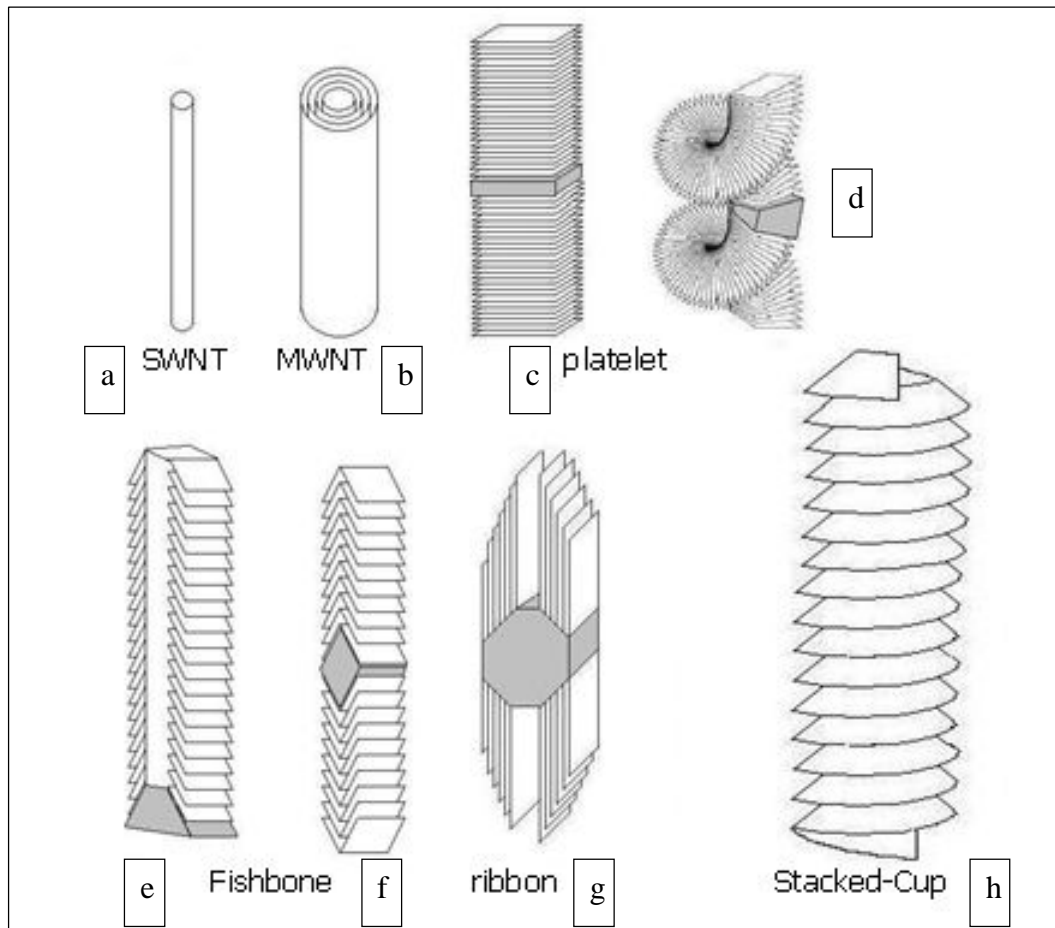


Figura I.5 –Estructura de los diferentes tipos de CNF aceptados [16].

Aunque la información que ofrece la bibliografía no es del todo clara y existen, en algunos casos, contradicciones, se podría resumir que los catalizadores basados en Fe favorecen la formación de nanofibras *Platelet* a bajas temperaturas y de nanofibras *Ribbon* a altas temperaturas independientemente del tamaño de partícula. Los nanotubos de pared múltiple se generan a partir de sustratos de hierro y vapores aromáticos a temperaturas por encima de los 750 °C. Por otra parte, los catalizadores basados en níquel generan normalmente nanofibras tipo *Fishbone*, o incluso *Platelet* en condiciones específicas (partículas grandes, temperatura por encima de los 600 °C).

Para entender mejor la formación de las nanofibras de carbono, a continuación, se explica un posible y muy simple mecanismo de formación. Inicialmente el hidrocarburo es adsorbido y descompuesto en una de las caras de la partícula metálica. Algunas de las especies carbonosas producidas en la reacción se disuelven en la superficie y difunden a través de la partícula metálica desde la cara de ataque hasta la parte trasera de la partícula donde el carbono precipita en forma de nanofibra. El crecimiento cesa en cuanto se producen perturbaciones en la cara de ataque de la partícula que producen el encapsulamiento de la misma y provocan el fin de la descomposición de hidrocarburos.

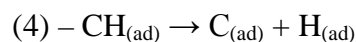
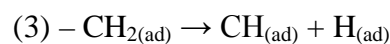
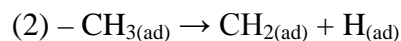
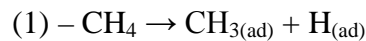
Está generalmente aceptado que la etapa determinante del proceso es la difusión del carbón a través de la partícula de níquel. Además el fenómeno que impulsa la difusión del carbono a través de la partícula de níquel sigue sin estar muy claro. Se ha planteado la posibilidad de que el gradiente de concentraciones entre la cara de ataque y la cara trasera de la partícula provoque dicha difusión. Otra posibilidad es que sea el gradiente térmico existente entre la cara de ataque, donde tiene lugar la descomposición del hidrocarburo (proceso exotérmico) y la cara trasera de la partícula, donde tiene lugar la precipitación del carbono (proceso endotérmico), el que facilite la difusión [17].

5 Mecanismos de reacción

A lo largo de los últimos años han sido muchos los científicos que han propuesto mecanismos de reacción que expliquen el proceso del reformado seco de CH₄. Pese a ello, no ha sido posible alcanzar un consenso general ni establecer un modelo cuantitativo que lo explique. La siguiente sección está dividida en tres apartados. Los dos primeros se centran en la activación del CH₄ y el CO₂ y en el último se incluye un mecanismo de reacción simplificado propuesto por Erdöhelyi y colaboradores [18,19]. Las ideas planteadas en este campo son abundantes y por ello a continuación solo se presentan aquellas que más aceptación han conseguido, centrando la atención en aquellos estudios que emplean catalizadores metálicos basados en níquel.

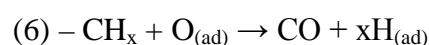
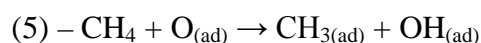
5.1 Activación de CH₄

No existe unanimidad en cuanto a un modelo que explique la adsorción y disociación del CH₄ en la superficie de los catalizadores basados en metales de transición. La activación del CH₄ se produce en la superficie del catalizador y puede ser de forma directa o a través de precursores [20]. La activación del CH₄ se produce en los sitios activos del catalizador y genera intermedios de reacción CH_x muy reactivos (1-4). La secuencia de reacciones se expone a continuación [21,22]:



(ad): adsorbido

Puede ocurrir que en la superficie del catalizador haya oxígeno adsorbido (O_(ad)) que facilite la disociación de CH₄. En esos casos el CH₄ y sus intermedios, CH_x, reaccionan para generar como productos grupos hidroxilo (OH) y CO.



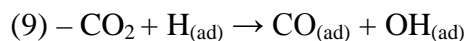
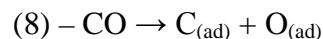
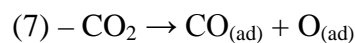
A pesar de que no se conoce de forma precisa el mecanismo a partir del cual se produce la adsorción del CH₄, se ha llegado a la conclusión de que dicha adsorción depende tanto del soporte

del catalizador como del metal. La estructura geométrica de la superficie, el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular no ocupado de menor energía (LUMO), son algunos de los parámetros de los que depende la adsorción en la superficie del catalizador [23].

5.2 Activación de CO₂

En el caso del CO₂ si que existe un consenso general en cuanto al mecanismo de reacción que explica su disociación y adsorción en la superficie de los catalizadores metálicos. Se ha demostrado que dicho proceso está dominado por la transferencia de electrones, que requiere la formación de un precursor aniónico, CO₂⁻ y que es sensible a la estructura del catalizador [23].

En el apartado anterior se ha comentado que la presencia de oxígeno adsorbido (O_(ad)) favorecía la activación de CH₄. Una de las vías a partir de las cuales se produce, es la disociación de CO₂ en la superficie del catalizador (7-8). Un comportamiento similar puede observarse en el caso del CO₂ cuando en la superficie de catalizador hay H_(ad), producido en las reacciones de activación de CH₄ (1-4). El CO₂ reacciona para formar CO_(ad) y grupos hidroxilo (OH_(ad)).



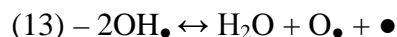
5.3 Mecanismo de reacción

Posiblemente, el primer mecanismo de reacción propuesto para el reformado seco de CH₄ fue presentado por Bodroc y Apel'baum en 1967 [24]. Dicho mecanismo de reacción es muy sencillo y ha servido como punto de partida a muchos científicos. En la década de los noventa numerosos investigadores reactivaron el interés por este tema y en 1993 Erdöhelyi y colaboradores, partiendo del trabajo de Bodroc y Apel'baum, presentaron un mecanismo de reacción actualizado en el que se corregían y modificaban aquellos puntos que habían quedado desfasados [18,19].

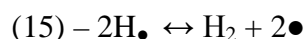
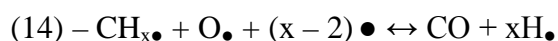
El primer paso del mecanismo de reacción consiste en la disociación del CH₄ en los centros activos del catalizador (●):



A continuación el CO_2 reacciona con el $\text{H}\bullet$ en la superficie del catalizador, para generar CO y radicales hidroxilo:



Por último, el oxígeno adsorbido ($\text{O}\bullet$) reacciona con los radicales $\text{CH}_x\bullet$ para generar CO y los $\text{H}\bullet$ se combinan entre sí para producir H_2 :



En ninguna de las reacciones del mecanismo anterior aparece como producto el carbono. Pese a ello, experimentalmente se observa que la cantidad de carbono depositada aumenta con el paso del tiempo. El primer paso del mecanismo de reacción es muy similar al primer paso de la secuencia de disociación de CH_4 (reacción 1). Aunque el mecanismo de reacción anterior no incluye totalmente dicha secuencia, no significa que no ocurra y podemos atribuir a la disociación de CH_4 la formación de carbono.

6 Bibliografía

- [1] Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC), R.K. Pachauri, A. Reisinger, Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Ginebra, Suiza.
- [2] A. Houghton, G.M. Woodwell, *Global climate change*. Scientific American 260 (1989) 36-44.
- [3]: Directiva 2009/28-CE.
- [4]: Plan de Acción Nacional de Energías Renovables de España 2010-2020 (PANER), IDAE.
- [5] EurObserv'ER, Biogas Barometer 2007. Le journal des énergies renouvelables n°179.
- [6] Plan de Fomento de las Energías Renovables en España, 1999, IDAE.
- [7] Plan de Energías Renovables en España 2005-2010 (PER). Capítulo 3.7, IDAE.
- [8] A. Pascual Vidal. *Energías Renovables*, n° 71, p 91
- [9] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Edition. Vol. A 12, pág. 175.
- [10] 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.
- [11] Bandosz, T.J. Desulfurization on activated carbons. Elsevier Ltd, 2006, 231-291.
- [12] Cheah, S.; Carpenter, L.; Magrini- Bair, K.A. *Review of mid to high-temperature sulfur desulfurization of biomass-and coal-derived syngas*. Energy Fuels, 23, 2009, 5291-5307.
- [13] 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.
- [14] D.M. Smith, W.F. Welch, S.M. Graham, A.R. Chughtai, B.G. Wicke, K.A. Grady. Apple. Spec. 42, 674 (1956).
- [15] W.B. Downs, R.T.K. Baker. Carbon 29, 1173 (1991).
- [16] 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.

- [17] N. M. Rodriguez, *A review of catalytically grown carbon nanofibers*. Journal of Materials Research 8 (1993) 12.
- [18] A. Erdöhelyi, J. Cserényi, E. Papp, F. Solymosi. Applied Catal. A: General, 108, 205 (1994).
- [19] A. Erdöhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi. J. Calal. 141, 287 (1993).
- [20]: A.C. Luntz, H.F. Winters. J. Chem. Phys. 101, 10980 (1994)
- [21]: 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.
- [22]: 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.
- [23]: M.C.J. Bradford, M. A. Vannice, *CO₂ reforming of CH₄*. Catalysis Review, Science and Engineering, 41 (1999) 1-42.
- [24]: IM. Bodrov, L.O. Apel'baum. Kinet. Catal. 8, 326 (1967).

ANEXO II

DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

Índice

ANEXO II: “DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL”

1	METODOLOGÍA	XXV
2	TÉCNICAS EXPERIMENTALES	XXVIII
2.1	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	XXVIII
2.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	XXIX
2.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	XXIX
2.4	ADSORCIÓN DE N ₂ A 77 K	XXX
3	CATALIZADOR	XXXI
4	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	XXXIV
5	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	XXXVIII
6	BIBLIOGRAFÍA	XLII

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 CH₄, 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 CH₄:CO₂ de 1:1, estudiando la composición en el equilibrio de reactivos (CH₄ y CO₂) y productos (H₂, CO, H₂O y C(s)) en el rango de temperaturas comprendido entre 300 y 1000 °C y a presión atmosférica. Para determinar el efecto del CO₂ en la alimentación, se modificó la relación CH₄:CO₂ entre 0.11 y 9, estudiando su influencia en la conversión de CH₄ y CO₂ y en la ratio H₂: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 H₂ durante 1h a 550 °C.

El caudal total alimentado al reactor se mantuvo constante en todos los experimentos e igual a 100 mL·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 (L_N·h⁻¹) y los gramos de catalizador cargados en él (g_{cat}). Se escogieron 3 velocidades espaciales diferentes: 120, 60 y 30 L_N·g_{cat}⁻¹·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.

La *Tabla II.1* 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 II.1– 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)

2 Técnicas experimentales

2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un tipo de microscopio electrónico que permite obtener una imagen de la superficie de la muestra, al hacer incidir un delgado haz de electrones acelerados y muy energéticos sobre ella. El haz de electrones se focaliza sobre la superficie de la muestra, y se realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Cuando los electrones interactúan con los átomos de la muestra, generan una señal que contiene información sobre la topografía de la superficie de la muestra, la composición y otras propiedades como la conductividad eléctrica. [1]

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra, hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios (SEI) y los electrones retrodispersados (BSE).

En el primer modo de detección (SEI), se generan imágenes de la superficie de la muestra con una gran resolución, revelando detalles de 1 a 5 nm de tamaño. Los electrones secundarios son electrones de baja energía (decena de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (lo más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente.

Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados por difusión elástica. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. Las imágenes obtenidas por BSE aportan información sobre la distribución de los elementos en la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación

entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde 10 hasta 200.000.

Entre las ventajas que tiene el SEM destacan la posibilidad de obtener imágenes de una gran superficie de la muestra, de emplear muestras sin un minucioso tratamiento previo y la gran variedad de modos analíticos para medir la composición y propiedades de la muestra [2].

2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión es otro tipo de microscopio electrónico que nos permite obtener imágenes de una muestra. El TEM se basa en los mismos principios que un microscopio óptico, pero en este caso se utilizan electrones en vez de luz. Se consigue hasta un millón de aumentos.

Para obtener una imagen se irradia un haz de electrones que atraviesa la muestra. Por ello un complejo pretratamiento de la muestra es necesario. Es necesario cortarla en capas finas de no más de 2 amstrongs. Además se necesita un flujo ininterrumpido de electrones. Para ello se debe trabajar a bajas presiones, típicamente en el orden de 10^{-4} o 10^{-8} kPa, para permitir una diferencia de voltaje entre el cátodo y tierra sin que se produzca un arco voltaico y para reducir la frecuencia de las colisiones de los electrones con los átomos del aire a niveles despreciables.

2.3 Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si se trata de un sólido cristalino y si además se cumple la Ley de Bragg.

El 95% de los materiales sólidos se pueden describir como cristalinos, es decir presentan un ordenamiento atómico de largo alcance. Cuando los rayos X interaccionan con las sustancias

crystalinas se genera un espectro, que en caso de tratarse de un compuesto puro podría compararse con la huella dactilar de una persona.

La Ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la Ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

La difracción de rayos X se utiliza mayoritariamente para identificar los componentes de una muestra y en algunos casos para cuantificar la concentración de cada componente en la muestra [3].

2.4 Adsorción de N_2 a 77 K

La técnica BET (Brunauer, Emmett y Teller) es una técnica de fisisorción o adsorción física que permite determinar la superficie específica de un sólido y la distribución volumétrica de poros. Interesan superficies específicas altas para favorecer la dispersión del metal activo en la superficie, y por tanto, aumentar la actividad del catalizador.

3 Catalizador

El catalizador basado en Ni y soportado sobre alúmina, designado Ni/Al₂O₃, con una relación molar en sus respectivos componentes Ni y Al de 2:1, se ha preparado por el método descrito a continuación [4]:

El catalizador se preparó por el método de fusión, utilizando nitrato de níquel hexahidratado, Ni(NO₃)₂·6H₂O y nitrato de aluminio nonahidratado, Al(NO₃)₃·9H₂O. Seguidamente se realizó una descomposición de la mezcla a 350 °C durante una hora y posteriormente una calcinación a 450 °C durante 8 horas.

Una vez ha finalizado el proceso de calcinación, se pulveriza la muestra con la ayuda de un mortero y a continuación se tamiza. El diámetro de partícula utilizado en los experimentos se corresponde con el catalizador retenido entre los tamices de 100 μm y 200 μm.

Además se analizó el catalizador fresco mediante las técnicas XRD, TPR-Quimisorción, termobalanza para obtener información sobre sus propiedades físicas.

XRD:

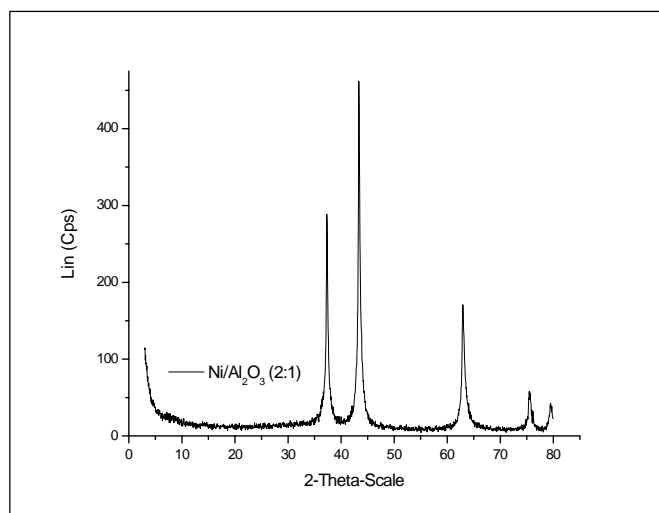


Figura II.1 – XRD del catalizador Ni/Al₂O₃

A partir del análisis XRD se determinó que el catalizador está compuesto por NiO y un tamaño de cristal de NiO igual a 15,8 nm.

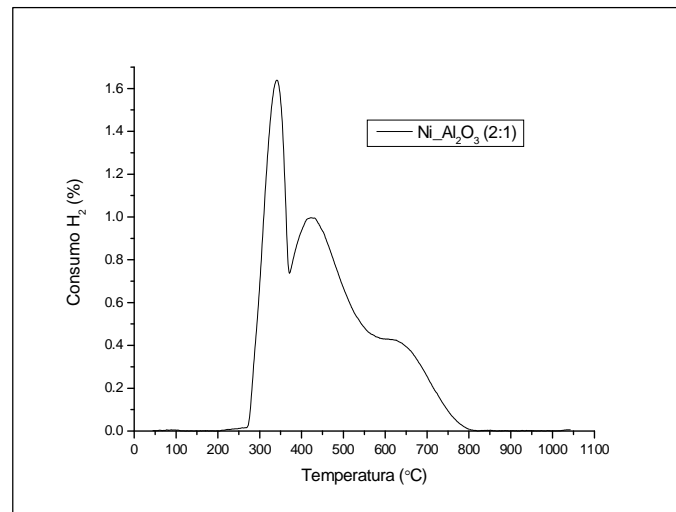
TPR-QUIMISORCIÓN:

Figura II.2 – TPR del catalizador Ni/Al₂O₃

Tras realizar el ensayo de reducción a temperatura programada se decidió que la temperatura óptima de reducción para el catalizador Ni/Al₂O₃ es 550 °C.

TERMOBALANZA:

Se probaron varias rampas de calentamiento durante la descomposición térmica catalítica iguales a 5, 10, 15 y 20 °C/min, y corrientes de CH₄ a diferente presión parcial.

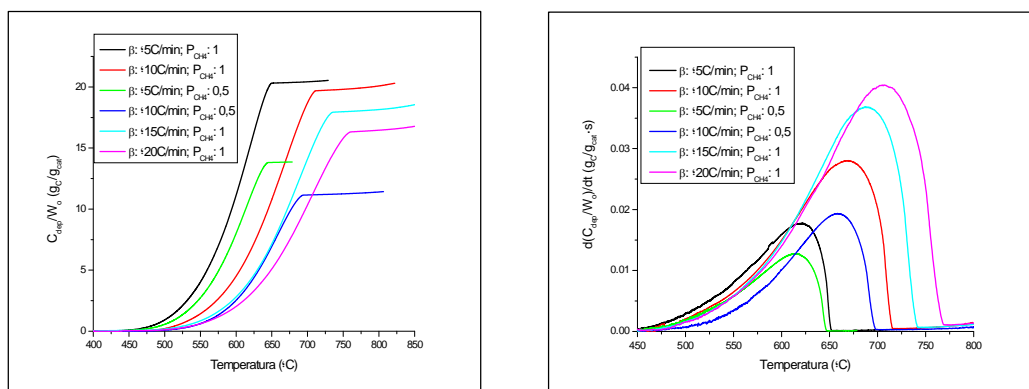


Figura II.3 – Rampa de temperatura para el catalizador Ni/Al₂O₃

Se obtiene:

Catalizador	β (°C/mín)	P _{CH₄}	r _{máx} (gC/g _{cat} · s)	T ^a _{r_máx} (°C)	(C _{dep} /W ₀) _{máx} (gC/g _{cat})	T ^a _{Cdep/W₀_máx} (°C)
Ni/Al ₂ O ₃ (2:1)	5	1	0,0177	621,3	20,319	650,8
Ni/Al ₂ O ₃ (2:1)	10	1	0,0280	669,9	19,700	711,4
Ni/Al ₂ O ₃ (2:1)	5	0,5	0,0128	613,7	13,814	644,7
Ni/Al ₂ O ₃ (2:1)	10	0,5	0,0194	658,5	11,145	693,8
Ni/Al ₂ O ₃ (2:1)	15	1	0,0368	687,3	17,940	737,3
Ni/Al ₂ O ₃ (2:1)	20	1	0,0404	706,6	16,319	760,3

Tras el ensayo realizado en la termobalanza se seleccionan como condiciones de ensayo rampa de calentamiento a 10°C/min y P_{CH₄} = 1.

4 Dispositivo experimental

Para realizar los experimentos incluidos en el estudio de la DCB y DCM, se utilizó una planta a escala banco. La *Figura II.4* muestra una fotografía de la instalación, en la que se numeran los instrumentos y componentes principales.

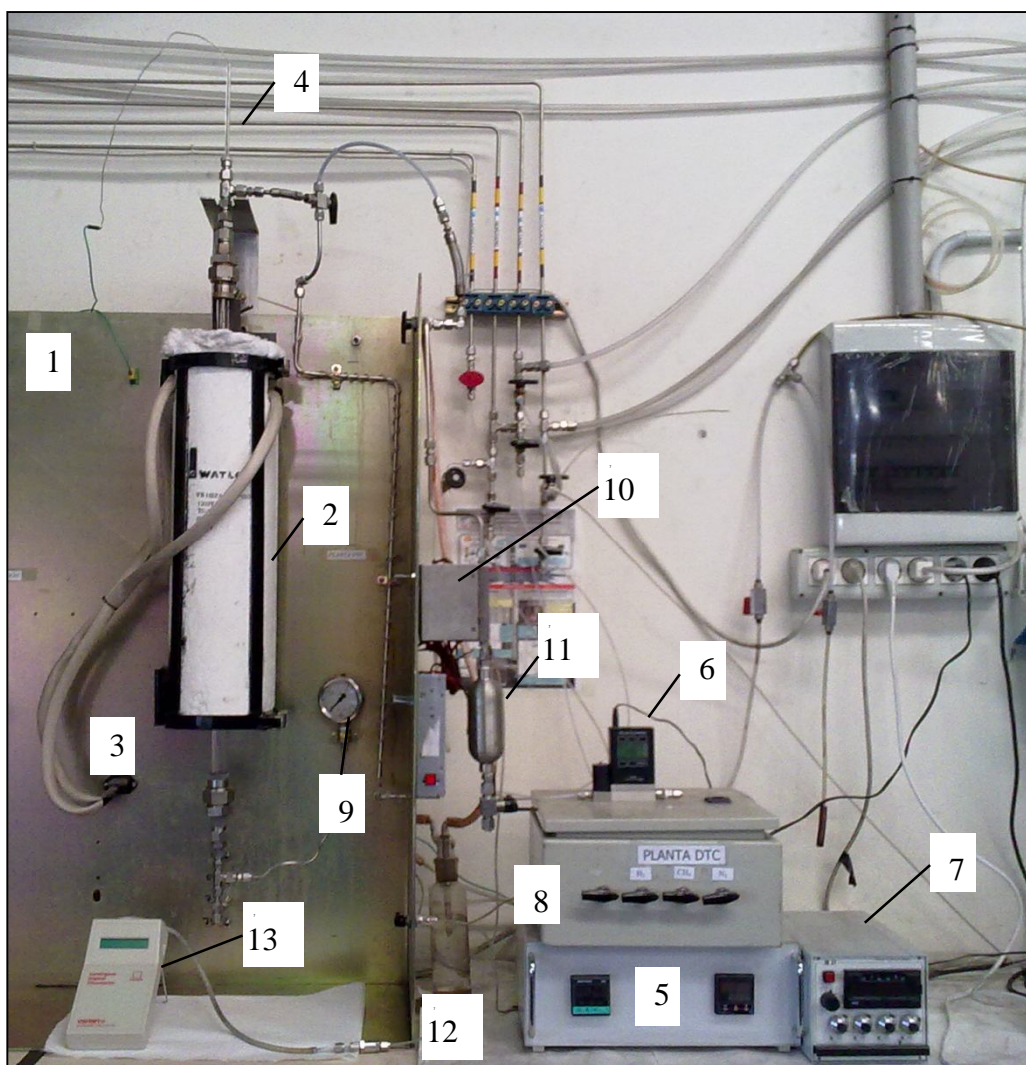


Figura II.4 – Planta tipo banco para la DCB.

A continuación se describen uno a uno los distintos elementos numerados en la *Figura II.4*:

- 1- Armazón metálico (1000x1000x300 mm): Estructura metálica en la que se soportan los diferentes elementos del equipo como el horno o el reactor. Está diseñado para poder utilizar distintas longitudes de reactor (750, 720, 690 y 660 mm).

- 2- **Horno:** Marca “Watlow”, modelo “VS102”, con una potencia máxima de 1000 W y conectado a una corriente de 120 V. Es cilíndrico y puede trabajar a más de 1000 °C de temperatura. Sus dimensiones son de 500 mm de altura, 150 mm de diámetro externo y 56 mm de diámetro interno. El material utilizado en el horno como aislante térmico es fibra cerámica.
- 3- **Reactor:** El reactor utilizado es de cuarzo, de forma cilíndrica y tiene unas medidas de 750 mm de altura, 18 mm de diámetro externo y 14 mm de diámetro interno. Se utilizó un reactor de cuarzo debido a las propiedades del material para aguantar temperaturas elevadas (superiores a los 1300°C) y por su estabilidad química (no interfiere en el proceso). Dos propiedades fundamentales y necesarias. En la *Figura II.5* se aprecia un esquema del reactor con sus medidas y configuración.

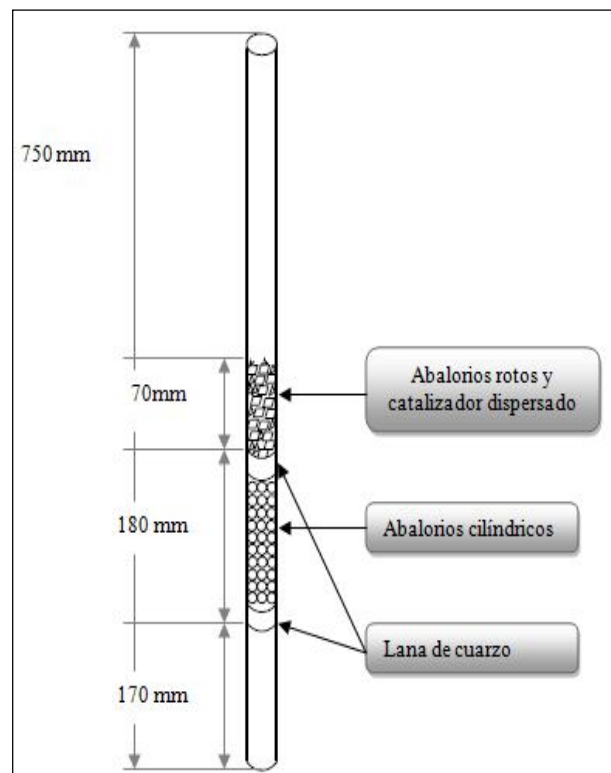


Figura II.5 –medidas y configuración del reactor.

- 4- **Termopar:** Para controlar la temperatura en el interior del reactor se utilizó un termopar tipo K. El termopar se introduce en el reactor por la parte superior y se coloca su extremo inferior un centímetro por encima de los abalorios rotos. Para proteger el termopar de los compuestos químicos que intervienen en la reacción y de la deposición de carbono, se coloca dentro de una vaina de cuarzo. El termopar va unido a un controlador de temperatura.

- 5- Controlador de temperatura: Modelo “KS20-I” de la marca “PMA” (Prozes und Maschinen-Automation). Sirve para controlar la temperatura en el interior del reactor. Utiliza un método de control PID.
- 6- Controlador de caudal de CO₂: Modelo “MC 200 SCCM-D” de la marca “Alicat Scientific”. Instrumento para controlar el flujo. Puede utilizarse para 29 compuestos diferentes aunque en nuestro caso se utiliza exclusivamente para controlar el flujo de CO₂. El controlador permite elegir entre un control en volumen (relacionado con las condiciones ambientales de presión y temperatura) y un control en masa (siempre normalizado a 25°C y 1 atm). En nuestro caso se eligió un control en masa para que el flujo fuera independiente de las condiciones ambientales. Utiliza un método de control PID.
- 7- Controlador de caudal: Para controlar el flujo de CH₄, N₂ e H₂ se utilizaron 3 reguladores de flujo modelo “F-201-FAC-20V” y marca “Bronkhorst”. Los reguladores están situados dentro de la caja de mezclas (8) y van unidos electrónicamente a un dispositivo de control (7). Se realizaron curvas de calibrado en las que se representa el caudal (mL) en función de la posición del controlador (%apertura). Dichas curvas se normalizaron posteriormente a condiciones normales de temperatura y presión (25°C y 1 atm).
- 8- Caja de mezclas: Tras los controladores, todas las líneas de gases se unen en este dispositivo. Como resultado se tiene una única línea de salida que alimenta al reactor por la parte inferior.
- 9- Manómetro: Instrumento que sirve para determinar la presión a la entrada del reactor. Es un instrumento de seguridad para controlar que el carbono generado en la DCB no tapone el reactor, provocando un aumento de la presión. Además se utiliza para comprobar antes de cada experimento que no haya fugas (descenso de presión).
- 10- Peltier: Trampa fría (0 °C) colocada a la salida del reactor por la que circulan los gases. Su función es condensar el H₂O formada en la reacción. Para evitar posibles daños al cromatógrafo es necesario separar el H₂O de la corriente de salida.
- 11- Deposito de condensados: Situado justo debajo del Peltier, recoge el H₂O condensada.

- 12- Borboteador de agua: Utilizado como dispositivo de seguridad para determinar por cuál de las dos corriente de salida están circulando los gases (salida para toma de muestras o salida para evacuación al exterior de los gases).
- 13- Caudalímetro: Instrumento digital de la marca “Varian”. Mide caudales en un rango comprendido entre 0.5 y 1000 mL/min con una precisión del 3% para caudales elevados y +/- 0.2 mL/min para caudales bajos.
- 14- Cromatógrafo: Para llevar a cabo la CG se empleó un cromatógrafo modelo CP-4900 y marca Varian (*Figura II.6*). 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 H₂, CH₄ y CO. Por su parte, la segunda columna separa y cuantifica el CO₂. 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.

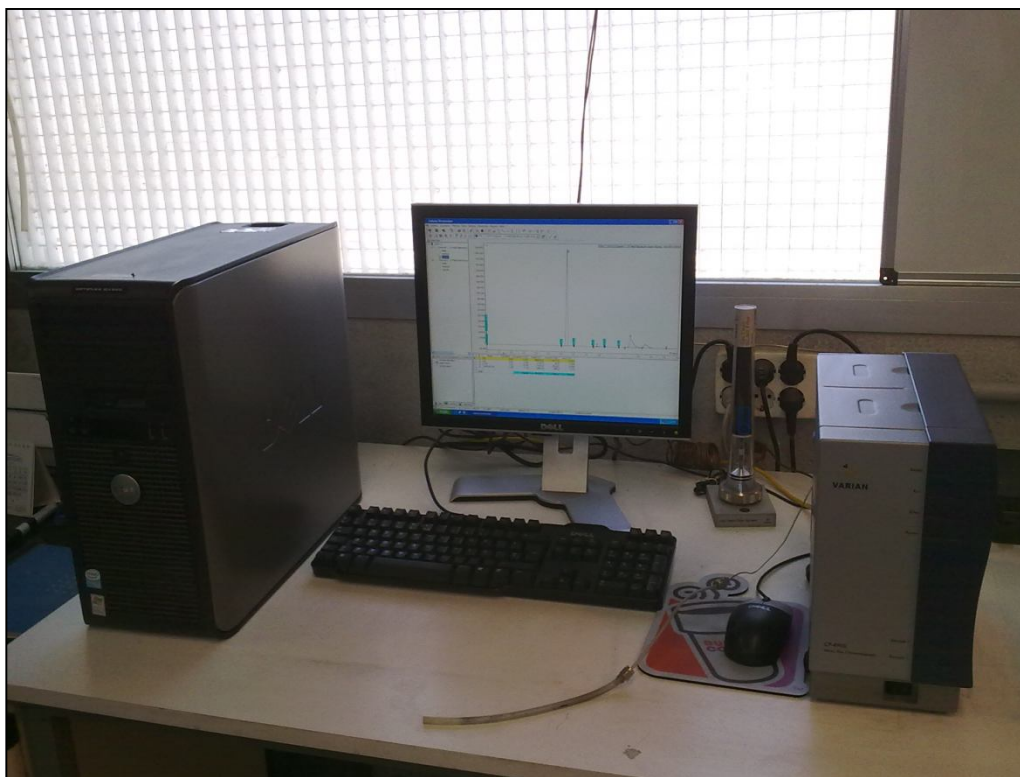


Figura II.6 – Cromatógrafo Varian CP-4900.

5 Procedimiento experimental

El procedimiento seguido en todos los experimentos a lo largo del proyecto para el estudio de la DCB es el siguiente:

- 1- Preparación y montaje del reactor.
- 2- Comprobación de fugas.
- 3- Reducción del catalizador con H_2 .
- 4- Reacción.
- 5- Toma de muestras.
- 6- Desmontaje del reactor y separación del carbono formado.

- 1- Preparación y montaje del reactor: El primer paso para llevar a cabo un experimento consiste en la preparación y montaje del reactor. En la *Figura II.5.* se observa un esquema que muestra la configuración del reactor. Una vez colocados los abalorios y la lana de cuarzo, se introduce por la parte superior del reactor el catalizador, procurando que la dispersión del mismo en la superficie de los abalorios rotos sea la mayor posible. Posteriormente, se une el reactor a la estructura metálica de forma que al cerrar el horno, este quede en su interior. Por último, introducimos por la parte superior del reactor la vaina de cuarzo que contiene el termopar tipo K.
- 2- Comprobación de fugas: Una vez se ha montado el reactor y el termopar, se realiza una prueba de estanqueidad para comprobar si hay fugas en el sistema. Esta prueba es necesaria dado que el montaje del reactor es diario y manual. Para ello, se alimenta el sistema con N_2 , cerrando la válvula de salida. Una vez la presión en el manómetro ha alcanzado un valor de aproximadamente 0.3 bar (presión manométrica), se cierra la válvula de entrada al reactor (sistema cerrado) y se observa durante 30 segundos que no se produzca caída de presión en el manómetro. Si la presión se mantiene constante, el sistema es estanco. En el caso de que se produjera una caída de presión se revisarían las juntas y uniones del sistema.
- 3- Reducción del catalizador con H_2 : Antes de realizar cualquier experimento, es necesario reducir el catalizador. Para llevar a cabo la reducción es preciso que se alcance en el reactor una temperatura de $550^\circ C$. Mientras se alcanza dicha temperatura y para evitar que especies como el H_2O o el O_2 entren en contacto con el catalizador se alimenta el reactor con un flujo

de 100 mLn/min de N_2 . Una vez se ha alcanzado la temperatura deseada, se sustituye el N_2 por H_2 . Para asegurar la reducción completa del catalizador se alimenta el reactor con un flujo de 100 mLn/min de H_2 durante una hora.

- 4- Reacción: Durante el estudio de la DCB se han realizado experimentos a tres temperaturas diferentes, 600, 650 y 700°C. Una vez reducido el catalizador, se sustituye el H_2 por N_2 hasta alcanzar la temperatura de reacción, momento en el que se alimenta el reactor con los gases y caudales seleccionados para cada experimento (siempre medidos en condiciones normales, 25°C y 1 atm). Generalmente todos los experimentos se planifican con una duración de 3 horas.
- 5- Toma de muestras: La toma de muestras se realiza a lo largo de las 3 horas que dura un experimento, a intervalos de un cuarto de hora al principio y media hora después. Como mínimo en cada experimento se llevan a cabo 7 análisis diferentes (15, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos). En la DCB, se alimenta el reactor con mezclas de CH_4 y CO_2 para obtener como productos H_2 , CO, H_2O y carbono. El carbono formado queda retenido dentro del reactor junto con el catalizador. Por su parte, el H_2O condensa al pasar los gases de salida del reactor por el Peltier. Por lo tanto, como corriente de salida del sistema se tiene una corriente que contiene únicamente H_2 , CO, CO_2 y CH_4 . La toma de muestras se lleva a cabo gracias a unas bolsas de cromatografía (*Figura II.7*), marca “Restek” hechas de Tedlar. Una vez se ha llenado la bolsa de cromatografía con los gases de salida, para un tiempo de reacción determinado, se analiza en un cromatógrafo de gases marca “VARIAN” y modelo “CP-4900” (micro-GC) para determinar de forma cuantitativa la concentración de cada gas en la mezcla. Para cuantificar las áreas de los picos es necesario calibrar previamente el cromatógrafo. Los patrones utilizados se detallan a continuación:

- Patrón nº1: **5% CO**, **5% CO_2** , 90% N_2
- Patrón nº2: **10% CH_4** , 5% C_2H_4 , 10% C_2H_6 , 10% C_3H_8 , 65% N_2
- Patrón nº3: **10% H_2** , 90% Ar



Figura II.7 – Bolsas de cromatografía

En la *Figura II.8* se muestra de forma muy esquemática el proceso de la DCB. En ella aparecen todos los compuestos que participan en la reacción y los distintos elementos que forman parte del proceso.

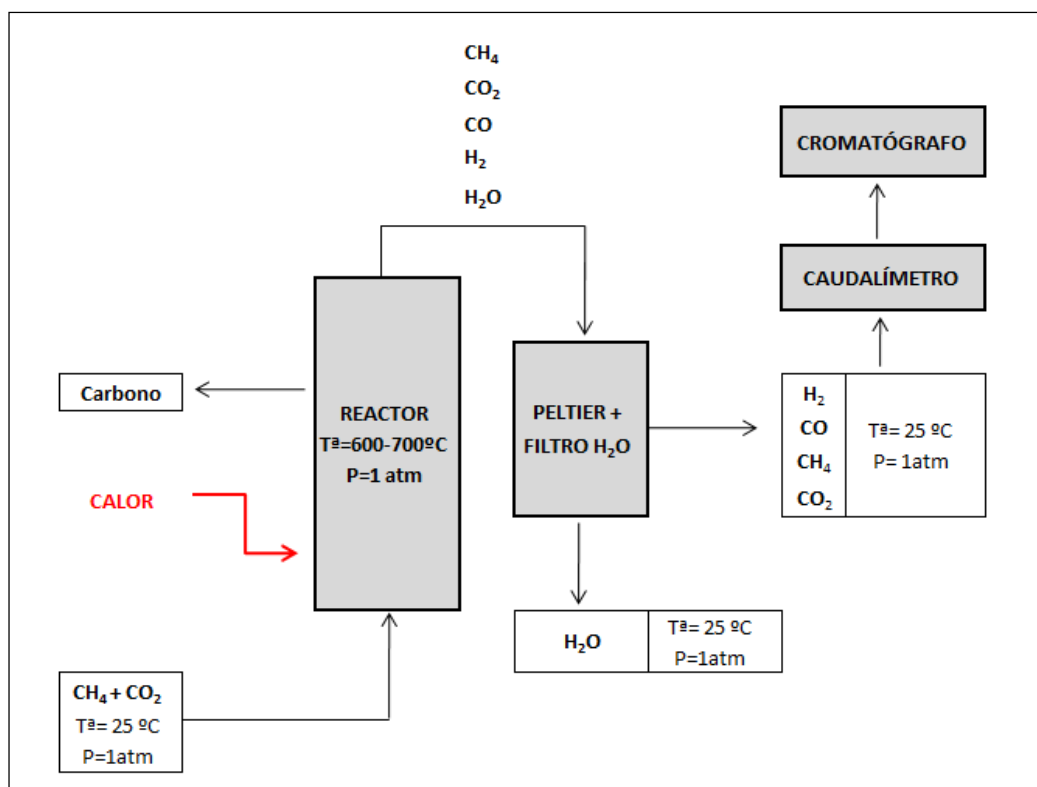


Figura II.8 – Esquema del proceso de la DCB.

- 6- Desmontaje del reactor y separación del carbono formado: Una vez ha finalizado la reacción, se sustituye la mezcla $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada por N_2 y se baja la temperatura hasta temperatura ambiente. A continuación se retira el termopar tipo K y se desmonta el reactor. El carbono formado está mezclado con los abalorios rotos y por lo tanto es necesario separarlos manualmente para cuantificar cuanto carbono se ha formado. Los abalorios rotos, los abalorios cilíndricos y el reactor se limpian con acetona para usarlos en futuros experimentos.

6 Bibliografía

- [1] G.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, (1981). *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. New York: Plenum Press. ISBN 030640768X.
- [2] G.D. Danilatoes, (1988). *Foundations of environmental scanning electron microscopy*. Advances in Electd.ronics and Electron Physics 71: 109–250.
- [3] J.I Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, L.C. Sawyer, J.R. Michael (2003), *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, ISBN 0306472929.
- [4] Y. Echehoven, 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 calcinations temperature*. Journal of Power Sources 169 (2007) 150-157.

ANEXO III

ESTUDIO TERMODINÁMICO

Índice

ANEXO III: “ESTUDIO TERMODINÁMICO”

1	REACCIONES INVOLUCRADAS.....	XLVII
2	EFEECTO DE LA TEMPERATURA	XLIX
3	RATIO CH ₄ :CO ₂ ALIMENTADA	LIII
4	CONVERSIONES.....	LVII
5	RATIO H ₂ :CO	LX
6	METODOLOGÍA EN CÁLCULOS TERMODINÁMICOS	LXII
7	BIBLIOGRAFÍA	LXIII

1 Reacciones involucradas

En la descomposición de biogás tienen lugar numerosas reacciones reversibles, pero siete de ellas son las más importantes [1-4]:

(1) $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\Delta H^\circ = 247 \text{ kJ/mol}$	Reformado seco de CH_4 (RSM)
(2) $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	$\Delta H^\circ = 75 \text{ kJ/mol}$	Descomposición de CH_4
(3) $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	$\Delta H^\circ = -171 \text{ kJ/mol}$	Reacción de Boudouard
(4) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$\Delta H^\circ = 206 \text{ kJ/mol}$	Reformado con vapor de CH_4
(5) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H^\circ = 42 \text{ kJ/mol}$	Reacción de desplazamiento con H_2O
(6) $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$\Delta H^\circ = 131 \text{ kJ/mol}$	Gasificación de carbono con H_2O
(7) $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H^\circ = -165 \text{ kJ/mol}$	Metanación

La reacción (1) describe brevemente el proceso de reformado seco de CH_4 (RSM) y puede contemplarse como la suma de la reacción de descomposición de CH_4 (2) y la inversa de la reacción de Boudouard (3). Idealmente, el carbono generado en la reacción (2) se consumiría a partir de la inversa de la reacción (3). Las reacciones (4) y (5) son las reacciones principales del RSM [5-6], llamadas reformado con vapor de CH_4 y reacción de desplazamiento con H_2O (*Reverse water gas shift reaction*). 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) son endotérmicas y están favorecidas a altas temperaturas, mientras que la reacción (3), al ser exotérmica, esta favorecida a bajas temperaturas. Por lo tanto al trabajar a altas temperaturas estarán favorecidas las reacciones (2) y (6) y la inversa de la reacción (3). La primera de ellas generaría carbono, mientras que la última lo consumiría. Si la reacción de descomposición de CH_4 (2) tiene lugar en mayor extensión que la reacción (6), se producirá un aumento neto de la cantidad de carbono en el sistema, mientras que si la reacción (6) está más favorecida, se generarán como productos los compuestos deseados, H_2 y CO . 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 III.1* 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 [7]. La energía libre de Gibbs es una función de estado extensiva relacionada con la segunda ley de la termodinámica y cuyo valor determina si una reacción ocurre de forma espontánea o no. Si es negativo, indica que la reacción ocurrirá de forma espontánea, mientras que si es positivo la reacción no tendrá lugar en ese sentido. Por otra parte, la condición de equilibrio establece que ΔG sea igual a cero. En la *Figura III.1* se puede observar como a bajas temperaturas la ΔG de todas las reacciones, exceptuando la (3) y la (7), es superior a cero y por consiguiente en esas condiciones no tendrían lugar. Sin embargo a temperaturas más elevadas se invierte esta tendencia. Precisamente las reacciones que anteriormente no eran espontaneas, ahora presentan valores de ΔG inferiores a cero. Las reacciones que presentan un valor de ΔG más negativos son las reacciones (1) y (4), seguidas por las reacciones (2) y (6). La reacción (5) presenta para todo el rango de temperaturas valores de ΔG cercanos a cero.

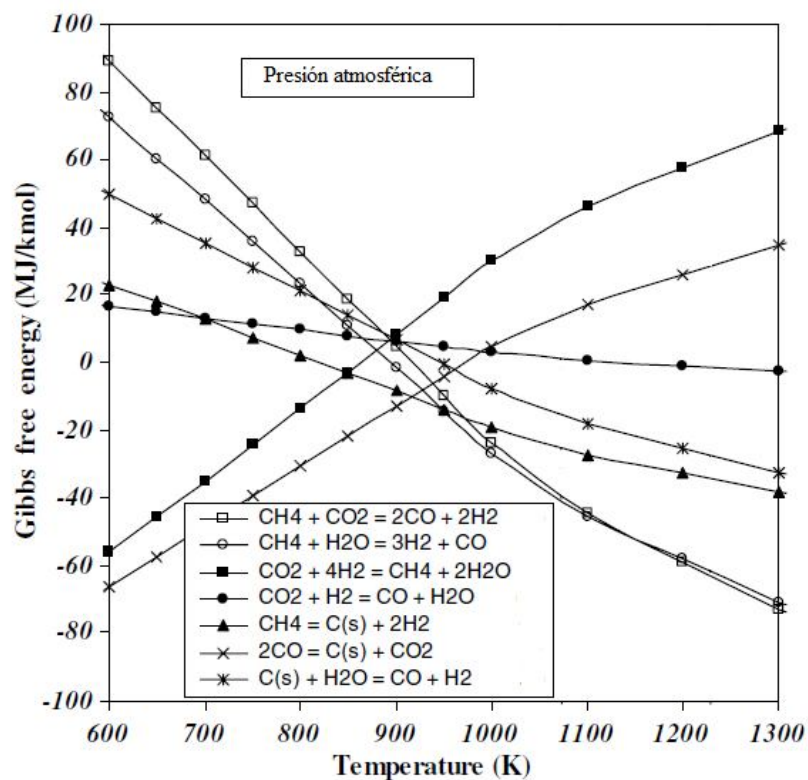


Figura III.1 – Energías libres de Gibbs de las reacciones involucradas en el RSM [7].

2 Efecto de la temperatura

Para determinar el efecto de la temperatura en el equilibrio termodinámico de la descomposición de CH₄ puro y de mezclas de CH₄:CO₂, 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 CH₄ puro, se simuló una alimentación al reactor de 100 kmol de CH₄, mientras que para la mezcla CH₄:CO₂ se simuló una alimentación de 50 kmol de CH₄ y 50 kmol de CO₂ (ratio CH₄:CO₂ =1). Los datos a la salida del reactor se calcularon minimizando las energías libres de Gibbs en condiciones isotermas. Los compuestos considerados para realizar la simulación fueron los que intervienen en las reacciones descritas en la sección 1 de este mismo anexo, es decir: H₂, CO, CH₄, CO₂, H₂O y C. Los compuestos C₂H₆, C₂H₄ y C₂H₂ podrían llegar a formarse por acoplamiento de metano, pero sus concentraciones en el rango estudiado son despreciables [1] y por ello no se tienen en cuenta para el estudio termodinámico. A continuación se mostrarán una serie de gráficas que relacionan las composiciones y fracciones molares en el equilibrio de los compuestos que intervienen tanto en la descomposición de metano como en el RSM.

En la *Figura III.2* se representa la fracción molar de los compuestos en el equilibrio en función de la temperatura cuando se alimenta CH₄ puro (100 kmol). Se puede observar como a temperaturas bajas, la concentración de CH₄ en el equilibrio es muy elevada debido a que la reacción de descomposición de metano ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$) es muy endotérmica (75.6 kJ·mol⁻¹) y requiere altas temperaturas. A partir de 300 °C, la concentración de CH₄ disminuye y la de H₂ y carbono aumentan, pero no es hasta temperaturas superiores a 600 °C cuando la concentración de H₂ en el equilibrio es significativa. El mismo comportamiento se puede observar para el carbono. Por último, se aprecia que a partir de 800 °C la fracción molar de CH₄ en el equilibrio es despreciable y ha reaccionado casi completamente para formar H₂ y carbono. Se puede observar como a temperaturas superiores a 800°C la cantidad en el equilibrio de los diferentes compuestos permanece prácticamente constante, mientras que en el rango de temperaturas entre 400 y 700°C es cuando se producen las variaciones más importantes. A bajas temperaturas la descomposición de metano no tiene lugar; ya que como se puede apreciar en la *Figura III.2* la cantidad de CH₄ en el equilibrio es aproximadamente igual a la cantidad alimentada debido al carácter endotérmico de la reacción.

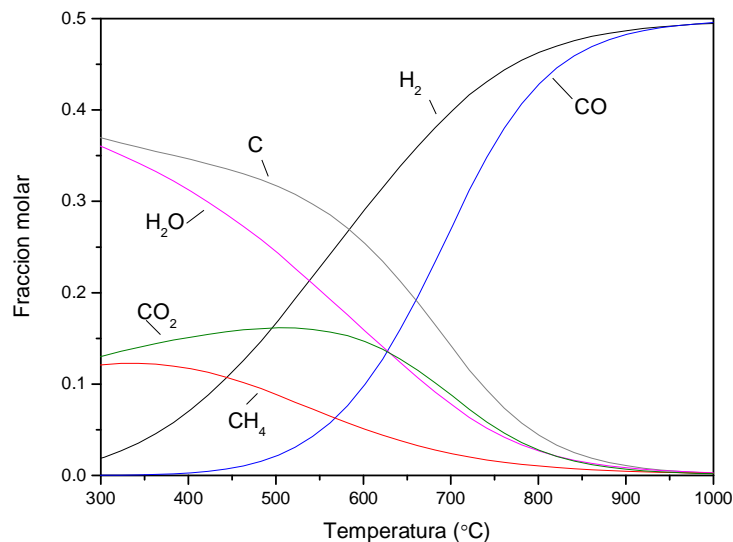


Figura III.2 – Fracción molar en el equilibrio termodinámico para CH_4 puro en función de la T^a ($P = 1\text{atm}$).

La *Figura III.3* muestra la fracción molar en el equilibrio termodinámico de los compuestos, cuando se alimenta al reactor una mezcla de metano y dióxido de carbono (ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1$). En este caso, puede observarse que el número de compuestos que intervienen es superior al caso anterior debido a la gran cantidad de reacciones que tienen lugar de forma simultánea.

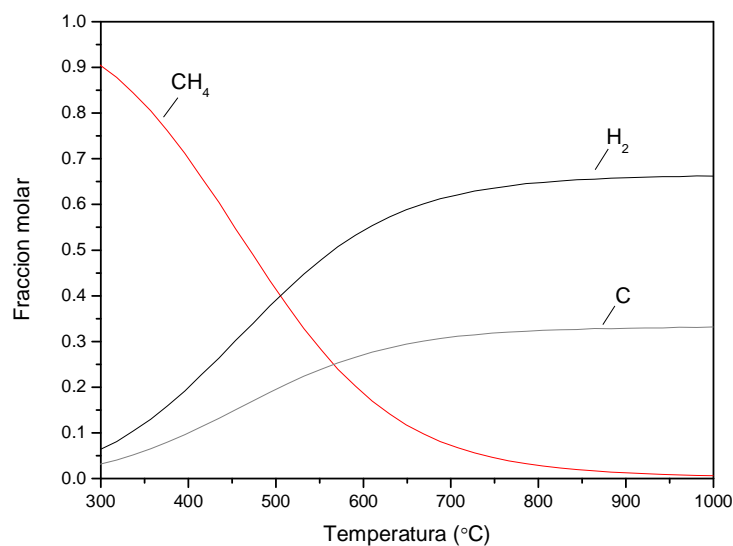


Figura III.3 – Fracción molar en el equilibrio termodinámico para $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1$ en función de la T^a ($P = 1\text{atm}$).

El H_2 y el CO presentan un comportamiento similar. Conforme aumenta la temperatura, aumenta la fracción molar de ambos compuestos en el equilibrio, siendo en todo momento ligeramente superior la de H_2 . A temperaturas por encima de 900°C la concentración de uno y otro permanecen prácticamente constantes y es en el rango entre $500\text{-}800^\circ\text{C}$ cuando se observa el mayor

incremento (mayor pendiente de las curvas). El CH_4 y el H_2O también presentan comportamientos similares. Su presencia disminuye al aumentar la temperatura y sus concentraciones son despreciables a partir de 800°C . El comportamiento del carbono difiere un poco de los compuestos anteriores. A bajas temperaturas ($T^a < 400^\circ\text{C}$) la fracción molar de carbono formada disminuye ligeramente al aumentar la temperatura, mientras que en el rango de temperaturas entre $400\text{-}600^\circ\text{C}$ se mantiene constante, y finalmente vuelve a disminuir a partir de 600°C . Por último se aprecia como en un principio la fracción molar de CO_2 aumenta al aumentar la temperatura hasta alcanzar un máximo alrededor de los 550°C , mientras que por encima de esa temperatura cae rápidamente llegando a ser despreciable a temperaturas por encima de 800°C .

En las siguientes dos gráficas (*Figura III.4* y *Figura III.5*) se muestran las fracciones molares en el equilibrio de los compuestos en fase gas a la salida del reactor en base seca para los dos procesos anteriores: Descomposición de CH_4 (*Figura III.4*) y RSM (*Figura III.5*). El término “base seca”, hace referencia a que no se ha tenido en cuenta en el balance el H_2O , pero además tampoco al carbono formado. En los diferentes experimentos el carbono formado queda retenido con el catalizador dentro del reactor y por consiguiente resulta interesante poder estudiar la termodinámica de los dos procesos teniendo en cuenta únicamente los gases de salida y poder así reproducir las condiciones experimentales (corriente de gases de salida libre de H_2O y carbono).

Para el proceso de descomposición de CH_4 no hay grandes diferencias con respecto a la *Figura III.2*, ya que como el H_2O no interviene en la reacción, sólo se ha eliminado del balance el carbono formado. Se observa cómo al aumentar la temperatura aumenta la fracción molar de H_2 y disminuye la de CH_4 . A 500°C aproximadamente se invierte el comportamiento de las curvas. A temperaturas inferiores el compuesto mayoritario es el CH_4 , su fracción molar es mayor que 0.5, mientras que a temperaturas superiores el compuesto mayoritario es el H_2 . A partir de los 700°C la fracción molar de H_2 alcanza un valor cercano a la unidad y se mantiene constante

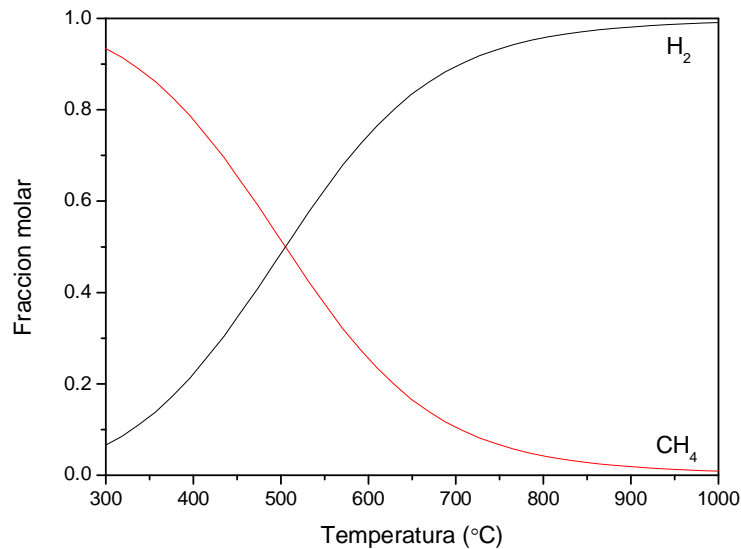


Figura III.4– Fracciones molares en el equilibrio para CH₄ puro en función de la Tª (P = 1atm) y en base seca.

En cuanto al RSM (Figura III.5), sí que se aprecia algún cambio con respecto a la Figura III.4. El comportamiento de las especies involucradas al aumentar la temperatura es el mismo, pero en este caso se aprecia con mayor claridad que la fracción molar de CO es siempre inferior a la de H₂ y que la diferencia está más acentuada a temperaturas menores a 700°C. Para encontrar ratios H₂:CO cercanos a la unidad habría que trabajar a temperaturas superiores a 800°C (para ratio CH₄:CO₂ = 1). En cuanto a los reactivos, se observa como la fracción molar de CO₂ es siempre mayor que la de CH₄. Considerando que el ratio CH₄:CO₂ alimentado es 1, se puede concluir que la conversión de CH₄ es mayor que la de CO₂ en condiciones de equilibrio termodinámico.

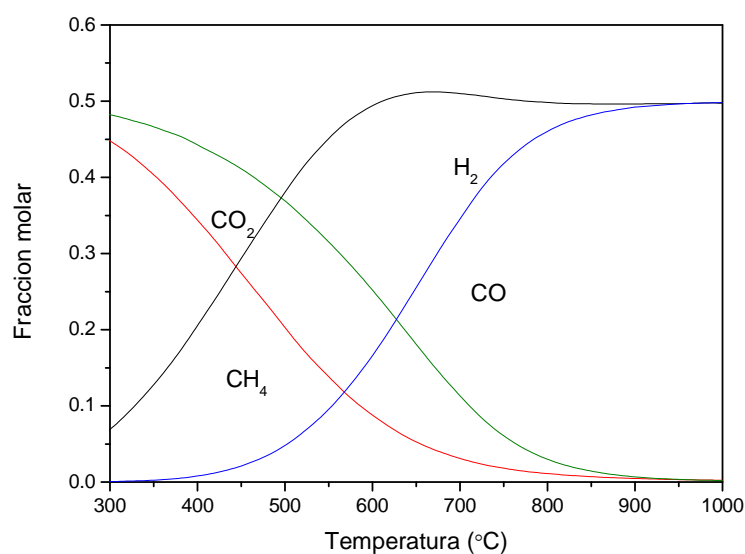


Figura III.5 – Fracciones molares en el equilibrio para CH₄:CO₂ = 1 en función de la Tª (P = 1atm) y base seca.

3 Ratio CH₄:CO₂ 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 CH₄:CO₂ alimentada al reactor a una temperatura fija (*Figura III.6* y *Figura III.7*). En las siguientes gráficas se varía la relación CH₄:CO₂ manteniendo constante e igual a 100 kmol la cantidad total alimentada, es decir la suma de kmol_{CH₄} y kmol_{CO₂}. El rango estudiado varía entre CH₄:CO₂ = 0.11 (CH₄=10 kmol y CO₂= 90 kmol) y CH₄:CO₂= 9 (CH₄=90 kmol y CO₂= 10 kmol). Las temperaturas seleccionadas para llevar a cabo las simulaciones fueron 600 y 700°C. Se eligieron estas temperaturas porque es en este intervalo donde las cantidades de H₂ y CO son lo suficientemente elevadas y la formación de carbono está favorecida. A temperaturas inferiores la cantidad de H₂ y CO no es significativa y a temperaturas superiores la cantidad de carbono formado es despreciable.

En la *Figura III.6* se puede observar como varía la cantidad de los diferentes compuestos en el equilibrio a la salida del reactor al modificar la ratio CH₄:CO₂ alimentada a una temperatura de 600°C. Para situaciones en las que la cantidad de CO₂ alimentada al reactor es muy superior a la de CH₄ (ratio CH₄:CO₂ \ll 1), los compuestos predominantes son el CO₂ y el CO y la cantidad de CH₄ es despreciable. Conforme aumenta la ratio CH₄:CO₂, la cantidad de H₂ experimenta un incremento importante. En la primera parte de la gráfica (ratio CH₄:CO₂ < 1) dicho incremento se produce de forma progresiva y constante, pero cuando la ratio CH₄:CO₂ > 1, la cantidad de H₂ crece en mayor medida. Este comportamiento se debe al incremento de metano, que favorece la reacción de descomposición de metano, para producir H₂ y carbono. Con respecto al CO, conforme aumenta la ratio, su cantidad disminuye paulatinamente hasta alcanzar un mínimo cuando la ratio CH₄:CO₂ = 2. A partir de ese punto se invierte la tendencia y la cantidad de CO sufre un incremento moderado hasta que la ratio es igual a 5. Finalmente para ratios superiores al valor anterior, la cantidad de CO decrece rápidamente. Para el caso del CO₂, al incrementar la ratio, la cantidad alimentada de CO₂ es cada vez menor y por lo tanto la cantidad en el equilibrio decrece. Cuando no representa más que el 20% de la mezcla alimentada (ratio CH₄:CO₂= 4), reacciona por completo. Lo contrario ocurre con el CH₄. Para ratios CH₄:CO₂ pequeñas, su concentración en el equilibrio es muy baja, pero al ir aumentando la ratio, su cantidad aumenta progresivamente. Por otra parte, la cantidad de H₂O aumenta inicialmente al aumentar la ratio pero a partir de CH₄:CO₂ = 1, su cantidad disminuye poco a poco. Este comportamiento se puede explicar a partir de la reacción de desplazamiento con H₂O (5), ya que cuando existe un exceso de CO₂ la formación de H₂O esta favorecida. Por último se

puede observar como el comportamiento del carbono es muy similar al del H_2 . Cuando la ratio $CH_4:CO_2$ aumenta, la cantidad de carbono aumenta debido a la descomposición de metano, hasta que para valores de la ratio $CH_4:CO_2 > 2$, la cantidad de carbono permanece constante. Este comportamiento se podría explicar a partir de la reacción de Boudouard (3) que consume carbono y CO_2 para formar CO .

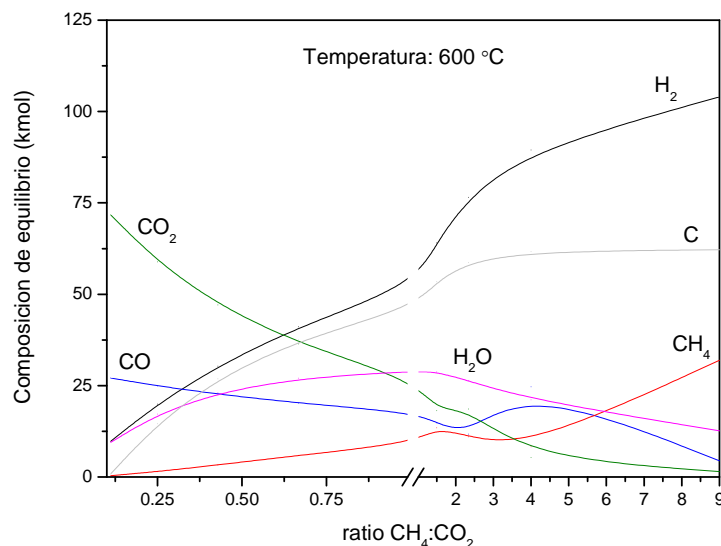


Figura III.6 –Efecto de la ratio $CH_4:CO_2$ en las composiciones de equilibrio, $T^a= 600^\circ C$ y $P=1$ atm.

A continuación, para estudiar conjuntamente el efecto de la temperatura y la ratio $CH_4:CO_2$ en el RSM, se ha representado en la *Figura III.7* la variación en el equilibrio de los compuestos en función de la ratio $CH_4:CO_2$ alimentada, a $700^\circ C$. Es la misma figura que la anterior (*Figura III.6*) pero en este caso, se ha incrementado la temperatura $100^\circ C$. Tanto el H_2 como el carbono presentan comportamientos prácticamente idénticos. Las únicas diferencias residen en las cantidades formadas, que son, en ambos casos, superiores, y en la nula formación de carbono para ratios $CH_4:CO_2$ bajas. En el caso del CO_2 , CH_4 y H_2O sus comportamientos son también muy similares a la *Figura III.6* y únicamente se podría comentar como diferencia que las cantidades formadas son ligeramente inferiores. La diferencia en las cantidades 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 en las cantidades de H_2 y C y la disminución de CO_2 y CH_4 con respecto a la figura anterior. El comportamiento del CO varía considerablemente al aumentar la temperatura $100^\circ C$. En este caso para ratios $CH_4:CO_2$ bajas es el compuesto mayoritario, pero a partir de $CH_4:CO_2 = 0.5$ su presencia disminuye rápidamente.

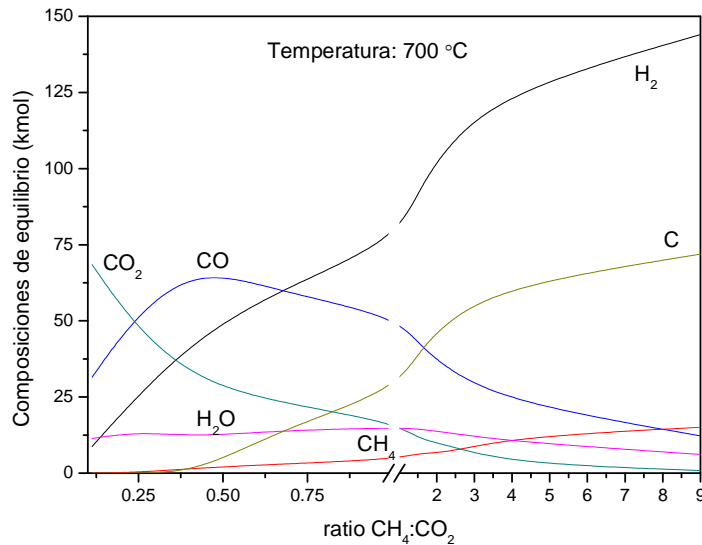


Figura III.7 –Efecto de la ratio CH₄:CO₂ en las composiciones de equilibrio, T^a=700°C y P=1 atm.

A continuación, se va a comparar la dependencia con la temperatura de las fracciones molares en el equilibrio para dos relaciones CH₄:CO₂ diferentes. A través de la *Figura III.8* se intenta mostrar la diferencia que existe al alimentar al reactor una relación CH₄:CO₂ característica de un biogás obtenido a partir de lodos de depuradora (a) y la de una relación CH₄:CO₂ 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 H₂ en el equilibrio es superior, mientras que la de CO es inferior. Por ello, cuando se alimenta una mezcla CH₄:CO₂ (2.33:1), la ratio H₂: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 CO₂ 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 CH₄.

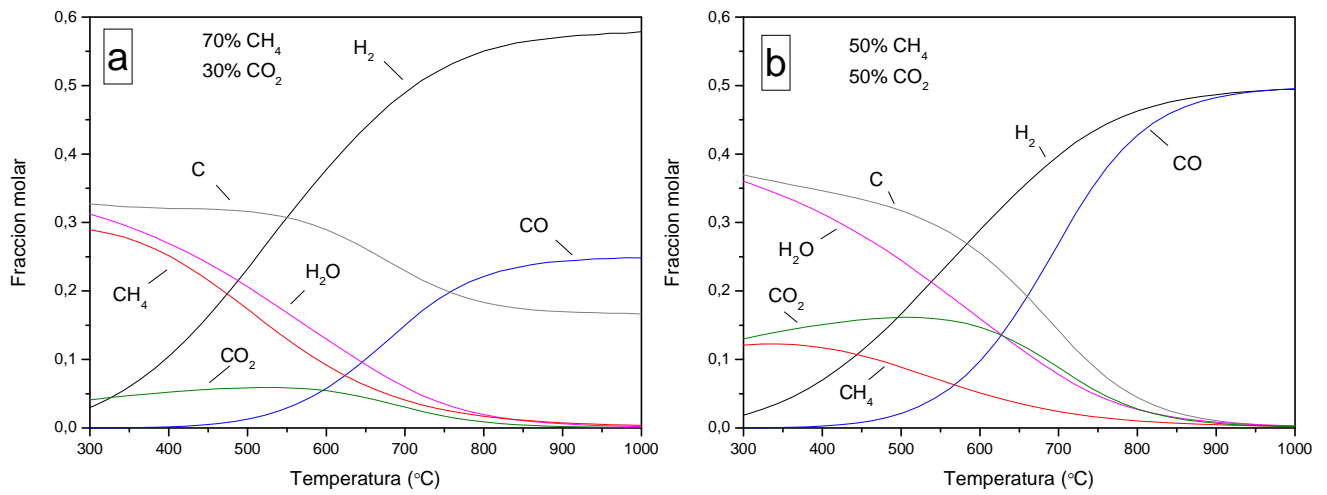


Figura III.8 – Fracciones molares en el equilibrio termodinámico para (a) CH₄:CO₂ = 2.33:1 y (b) CH₄:CO₂ = 1:1 en función de la T^a (P = 1atm).

4 Conversiones

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.

A continuación se muestra la *Figura III.9*, en la que se representa la conversión de CH_4 y CO_2 en función de la temperatura. 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, aunque para el proceso DM la dependencia con la temperatura es mayor, ya que se pasa de una conversión ligeramente superior al 0% ($T^a= 300^\circ\text{C}$) a una conversión del 100% ($T^a= 1000^\circ\text{C}$). Para el proceso DB la dependencia no es tan acentuada pues inicialmente la conversión es del 60% y aumenta con la temperatura hasta alcanzar el 100%. 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 III.1*, 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 . Finalmente podemos observar como a bajas y altas temperaturas los valores de conversión de CH_4 y CO_2 son prácticamente iguales, y es en el rango intermedio ($400\text{-}800^\circ\text{C}$) cuando la diferencia se acentúa.

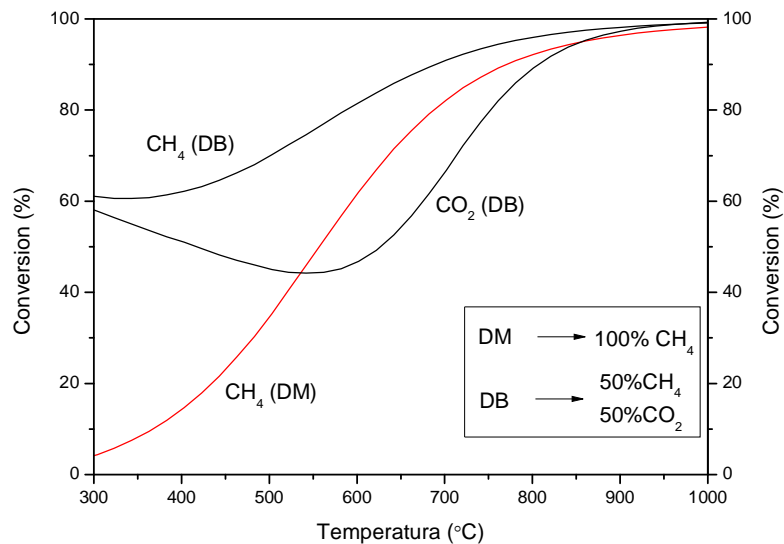


Figura III.9 – Conversión de CH₄ y CO₂ en función de la temperatura para DM y DB (P = 1atm).

En la *Figura III.10* se han representado dos gráficas (a y b). En la *Figura III.10.(a)* se muestra la variación de la conversión de CH₄ con respecto a la temperatura para distintos ratios CH₄:CO₂ alimentadas, mientras que en la *Figura III.10.(b)*, la conversión representada es la del CO₂. En ambos casos se puede observar el mismo comportamiento de las curvas. Cuanto mayor es la cantidad alimentada del reactivo, menor es su conversión. En la *Figura III.10.(a)* la curva que presenta la menor conversión es la correspondiente a un 70% de CH₄, mientras que en la *Figura III.10.(b)* coincide con la de 60% de CO₂. Por otra parte, cuanto menor es la concentración del reactivo en la alimentación mayor es su conversión. Esto se explica fácilmente debido a que cuanto mayor cantidad de reactivo introducimos al reactor, mayor cantidad sale del reactor sin reaccionar.

Con respecto a la gráfica que relaciona la conversión de CH₄ con la temperatura podemos apreciar, al igual que en la *Figura III.9*, que a mayor temperatura mayor conversión de CH₄. Dado que la mayoría de las reacciones que intervienen en el RSM son endotérmicas, el proceso se verá favorecido a altas temperaturas. Además el CH₄ interviene como reactivo en 3 de las 4 reacciones más endotérmicas del proceso (1, 2 y 4). Sin embargo el CO₂ no se comporta de la misma forma que el CH₄. Pese a que la conversión a altas temperaturas es superior que a bajas temperaturas, existe un intervalo comprendido entre 400-600°C donde la conversión disminuye para luego volver a aumentar (forma de valle).

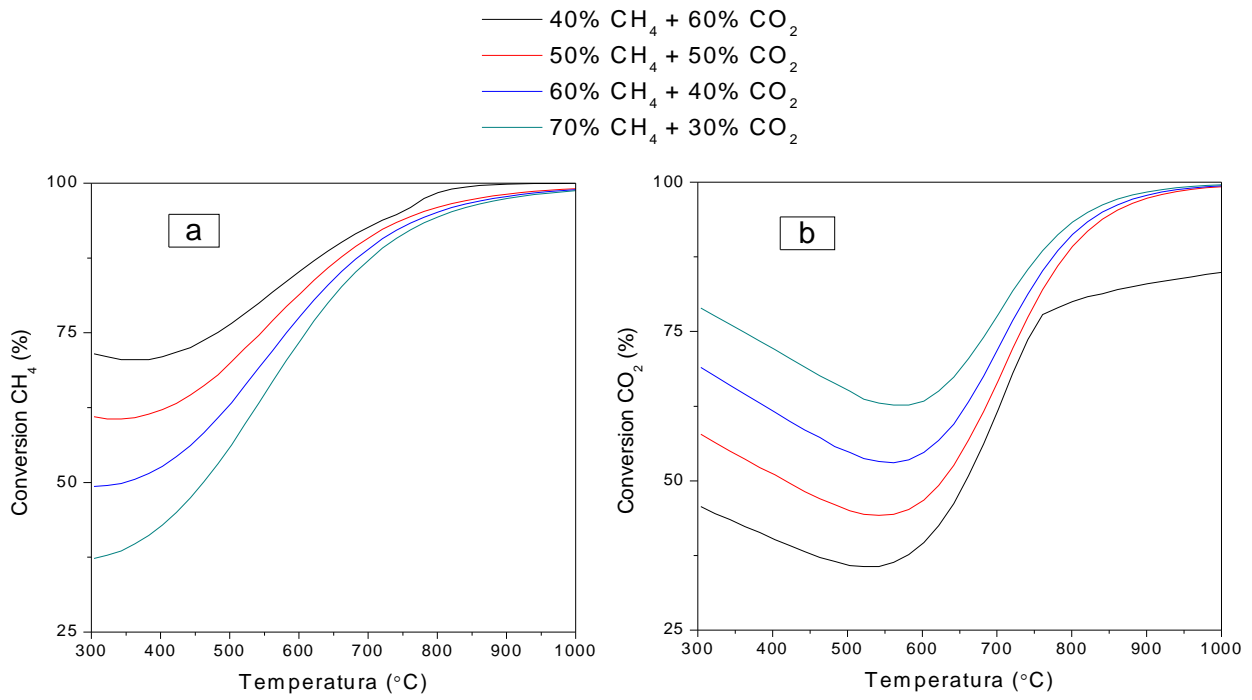


Figura III.10 – Conversión de de CH₄ (a) y CO₂ (b) en función de la T^a y de la ratio CH₄:CO₂ alimentada (P = 1atm).

5 Ratio H₂:CO

Por último se va a comentar la dependencia de la ratio H₂:CO con la temperatura y las concentraciones de CH₄ y CO₂ alimentadas al reactor. La ratio H₂: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 III.11* cuatro curvas en las que se han variado las concentraciones de CH₄ y CO₂ incrementando los porcentajes en un 10% para el CH₄ y reduciéndolos para el CO₂ desde CH₄ = 40% y CO₂ = 60% hasta CH₄ = 70% y CO₂ = 30%.

Se puede observar claramente como, independientemente de la relación entre el CH₄ y el CO₂ alimentado al reactor, el valor de la ratio H₂:CO disminuye al aumentar la temperatura y se estabiliza a temperaturas superiores a los 700°C. Por otra parte, se aprecia como para una temperatura fija, la ratio H₂:CO decrece al disminuir la concentración de CH₄ alimentada. Así pues la curva con un 40% de metano presentará para cualquier temperatura una ratio H₂:CO inferior que cualquier curva cuya concentración de metano sea superior. Esto puede ser debido a que la cantidad de H₂ formado debido a la descomposición de CH₄ es menor cuanto menor es la cantidad de CH₄ alimentado.

A temperaturas bajas las ratios H₂:CO son muy elevadas. Realmente la cantidad de H₂ y CO formada es casi despreciable a temperaturas por debajo de los 500°C y son las pequeñas diferencias entre uno y otro las que provocan valores tan elevados de la ratio. En el anexo I, "Introducción y revisión bibliográfica", se comentó la importancia del gas de síntesis con ratios H₂:CO cercanas a la unidad por sus utilidades industriales (proceso Fischer-Tropsch). Ratios, cuyo valor es cercano a uno, sólo es posible obtenerlos cuando se alimentan al reactor mezclas con un 40% o un 50% de CH₄ y a temperaturas superiores a los 700°C.

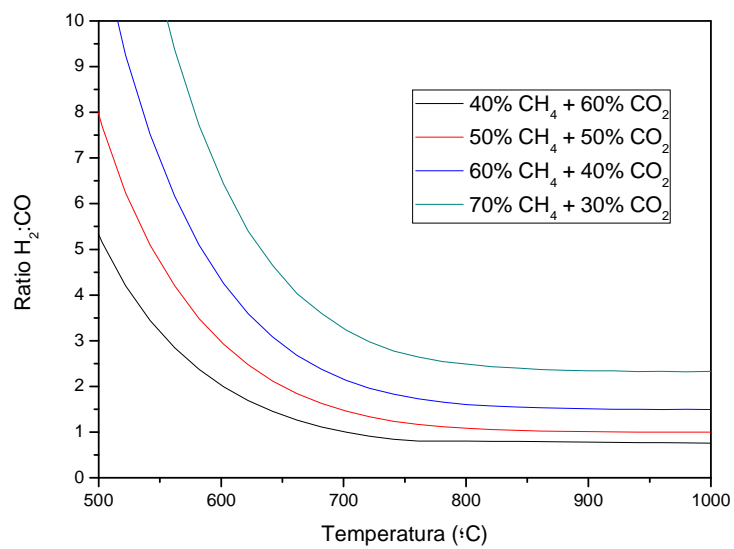
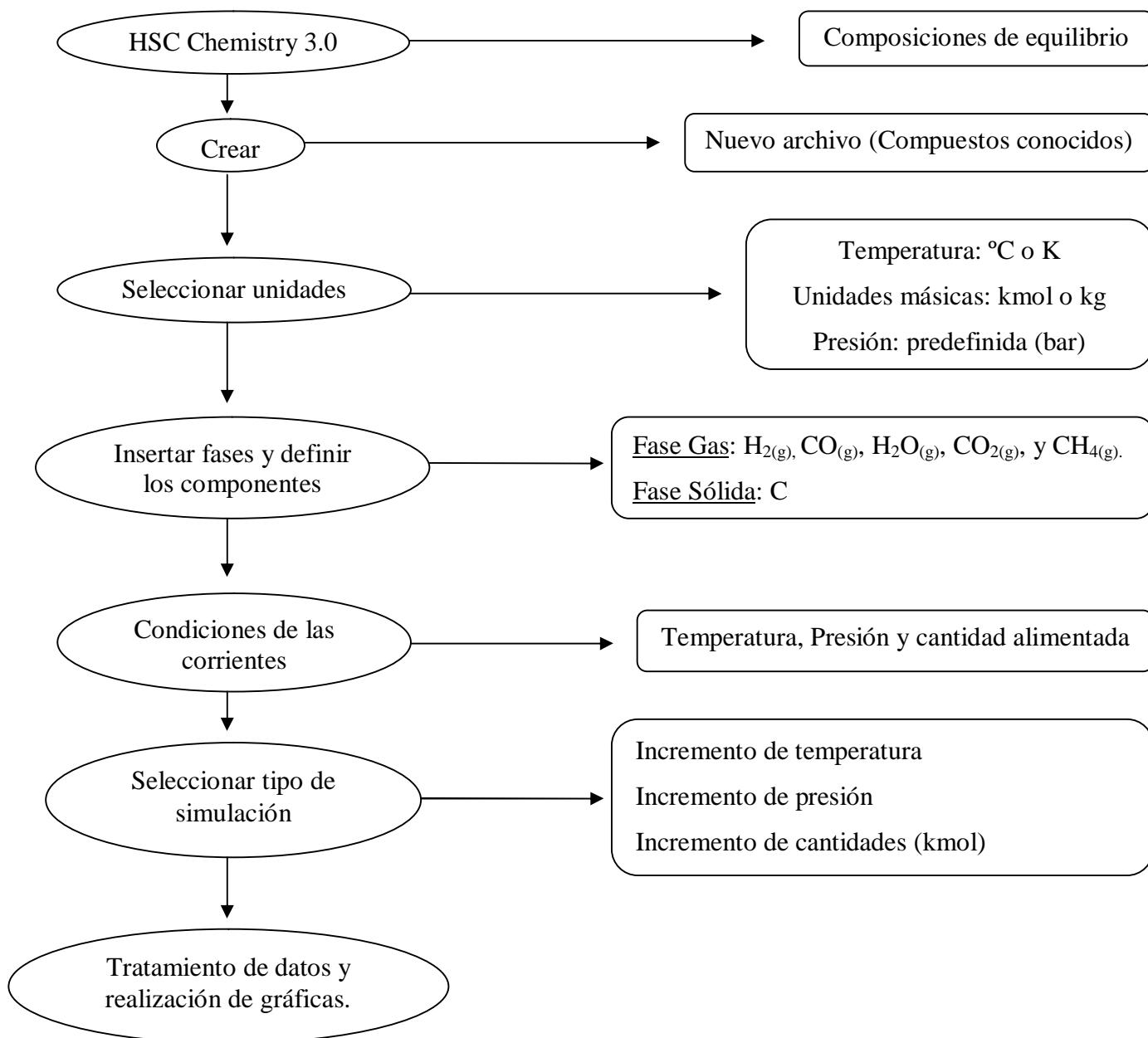


Figura III.11 –Ratio H₂:CO en el equilibrio en función de la T^a y de la ratio CH₄:CO₂ alimentada (P = 1atm).

6 Metodología en cálculos termodinámicos

A continuación, se explica esquemáticamente el proceso seguido a través del programa HSC Chemistry 3.0[®] para realizar el estudio termodinámico. Los cálculos termodinámicos se realizaron siguiendo los siguientes pasos:



Al seleccionar en el programa la opción de composiciones de equilibrio se elige automáticamente un simulado a través de un reactor de Gibbs (los datos de salida se calculan minimizando las energías libres de Gibbs).

7 Bibliografía

- [1] M. Haghghi, Z.Sun, J.Wu, J. Bromly, H.L. 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.
- [2] M.C.J. Bradford, M. A. Vannice, *CO₂ reforming of CH₄*. Catal. Rev. Sci. Eng., 41 (1999) 1-42.
- [3] 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.
- [4] J.H. Edwards, A.M. Maitra, *The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications*. Fuel Processing Technology 42 (1995) 269-289.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] S. Gordon, B.J. McBride, *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications: I. Analysis*, Report nº NASA-1311, National Aeronautics and Space Administration (1994).
- [8] 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.
- [9] 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

ANEXO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Índice

ANEXO IV: “RESULTADOS EXPERIMENTALES”

1	EFFECTO DE LA TEMPERATURA	LXIX
1.1	V.E. = $120 L_N \cdot G_{CAT}^{-1} \cdot H^{-1}$	LXIX
1.2	V.E. = $60 L_N \cdot G_{CAT}^{-1} \cdot H^{-1}$	LXX
1.3	V.E. = $30 L_N \cdot G_{CAT}^{-1} \cdot H^{-1}$	LXXI
2	EFFECTO DE LA VELOCIDAD ESPACIAL.....	LXXII
2.1	Tª = 600 °C	LXXII
2.2	Tª = 650 °C	LXXIII
2.3	Tª = 700 °C	LXXIV
3	EFFECTO DE LA RATIO CH₄:CO₂.....	LXXV
3.1	Tª = 600 °C	LXXV
3.2	Tª = 650 °C	LXXVI
3.3	Tª = 700 °C	LXXVII
4	FORMACIÓN DE CARBONO	LXXIX

1 Efecto de la temperatura

A continuación se van a presentar todos los resultados obtenidos en el estudio de la descomposición catalítica de biogás. En primer lugar se presentarán aquellos resultados relacionados con el efecto de la temperatura y para ello se estudió su efecto a tres velocidades espaciales diferentes. Para todas ellas se presentarán los resultados obtenidos en cuanto a conversión de CH_4 y CO_2 , ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ y concentración de H_2 en los gases de salida se refiere. Al finalizar cada apartado se resumirá el efecto de cada variable en todos los parámetros comentados anteriormente.

$$1.1 \text{ V.E.} = 120 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

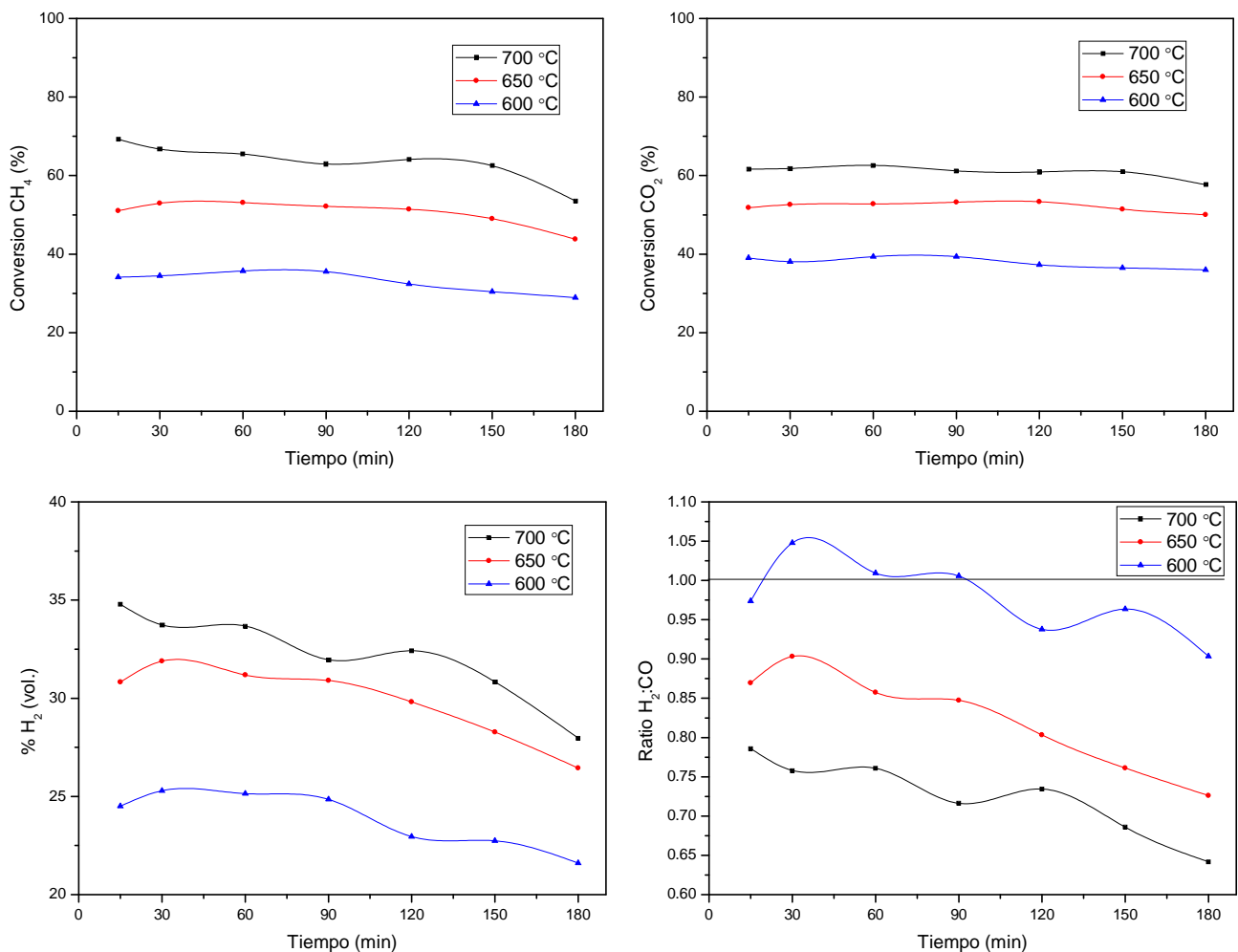


Figura IV.1 – Conversión de CH_4 y CO_2 , $\% \text{H}_2$ y ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ en función de la temperatura.

$$\text{V.E.} = 120 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$1.2 \text{ V.E.} = 60 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

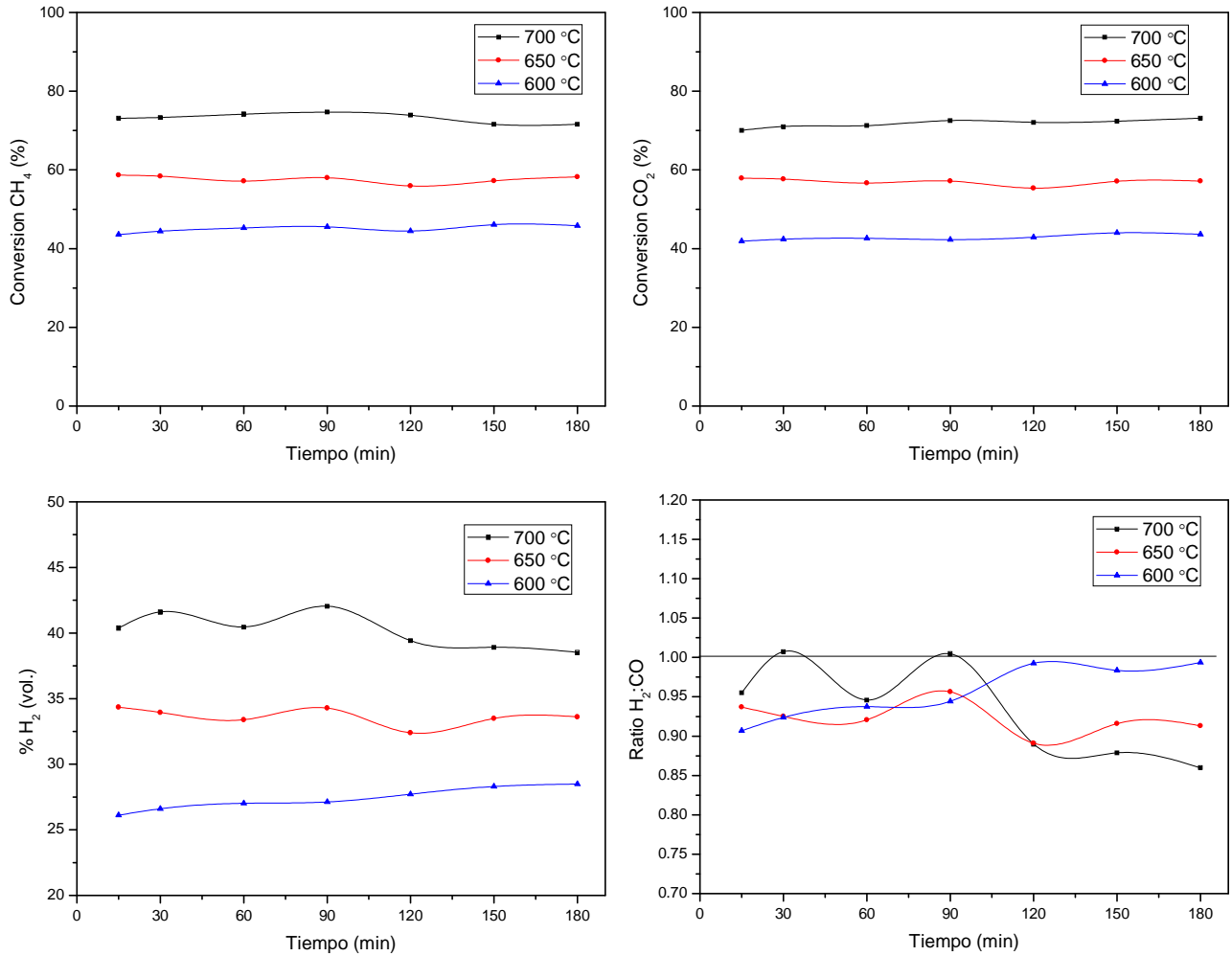


Figura IV.2 – Conversión de CH₄ y CO₂, %H₂ y ratio H₂:CO en función de la temperatura.

$$\text{V.E.} = 60 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$1.3 \text{ V.E.} = 30 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

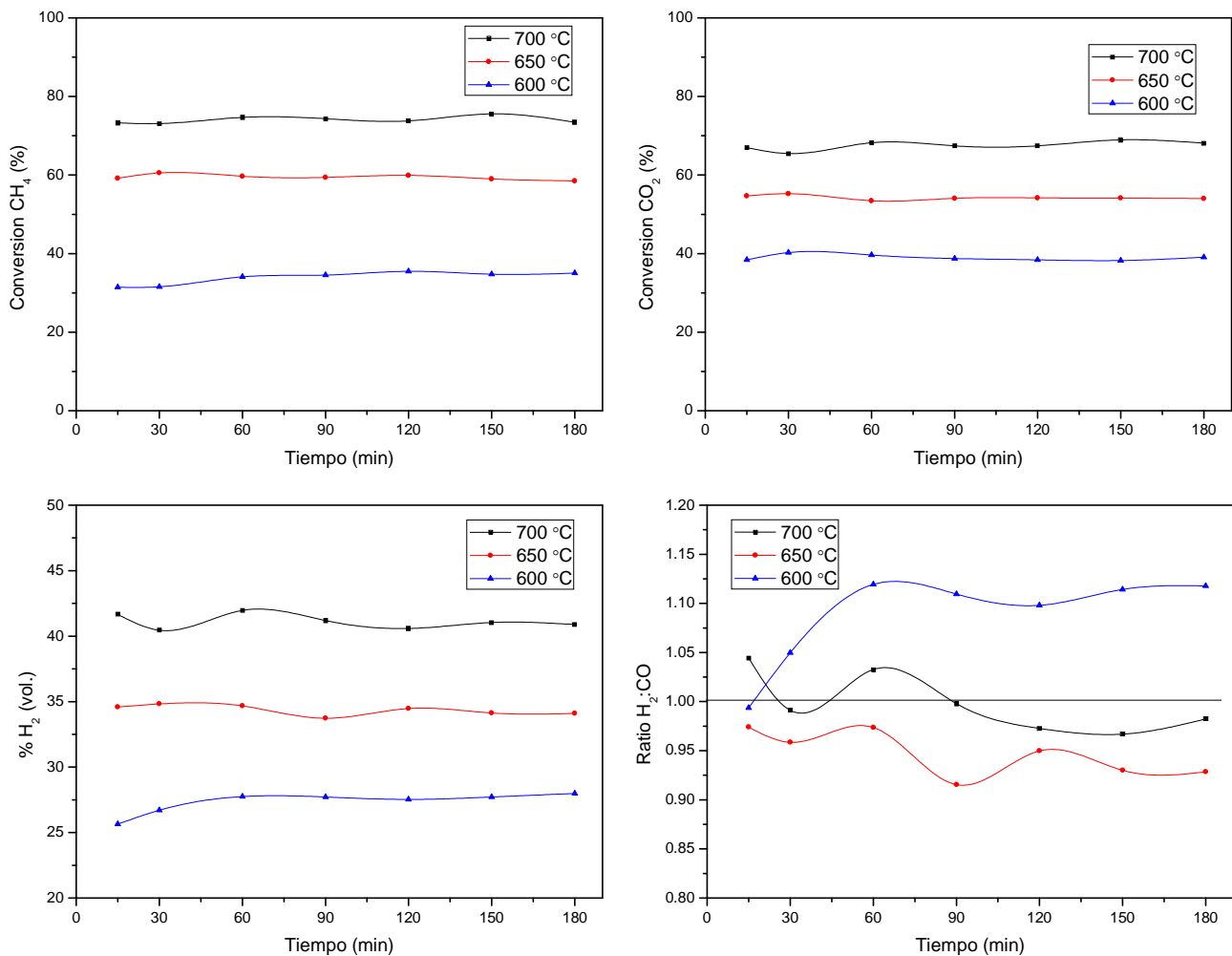


Figura IV.3 – Conversión de CH₄ y CO₂, %H₂ y ratio H₂:CO en función de la temperatura.

$$\text{V.E.} = 30 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

En el caso de la temperatura, se observa claramente e independientemente de la velocidad que la conversión tanto de CH₄ como de CO₂ aumenta al aumentar la temperatura. En todos los casos las conversiones máximas se obtienen a 700 °C. El mismo comportamiento se presenta en la concentración de H₂ en la corriente de salida. Esto tiene sentido ya que a elevadas temperaturas se favorece la reacción de descomposición de CH₄, que genera H₂. Por último, se observa como el comportamiento de la ratio H₂:CO es poco previsible. Mientras que a 120 L_N·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ se observa que conforme disminuye la temperatura aumenta la ratio H₂:CO y a 600 °C su valor es próximo a la unidad, a 60 L_N·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ no se observa la misma tendencia pues la ratio H₂:CO varía a lo largo de todo el experimento. Por lo tanto se puede concluir que la ratio H₂:CO no depende directamente de la temperatura

2 Efecto de la velocidad espacial

En el segundo apartado, se estudiará la influencia de la velocidad espacial en todos los parámetros comentados con anterioridad. Para ello y de forma simétrica al caso anterior se ha estudiado su influencia a tres temperaturas diferentes. Al final del apartado se comentarán los resultados obtenidos.

2.1 $T^a = 600\text{ }^\circ\text{C}$

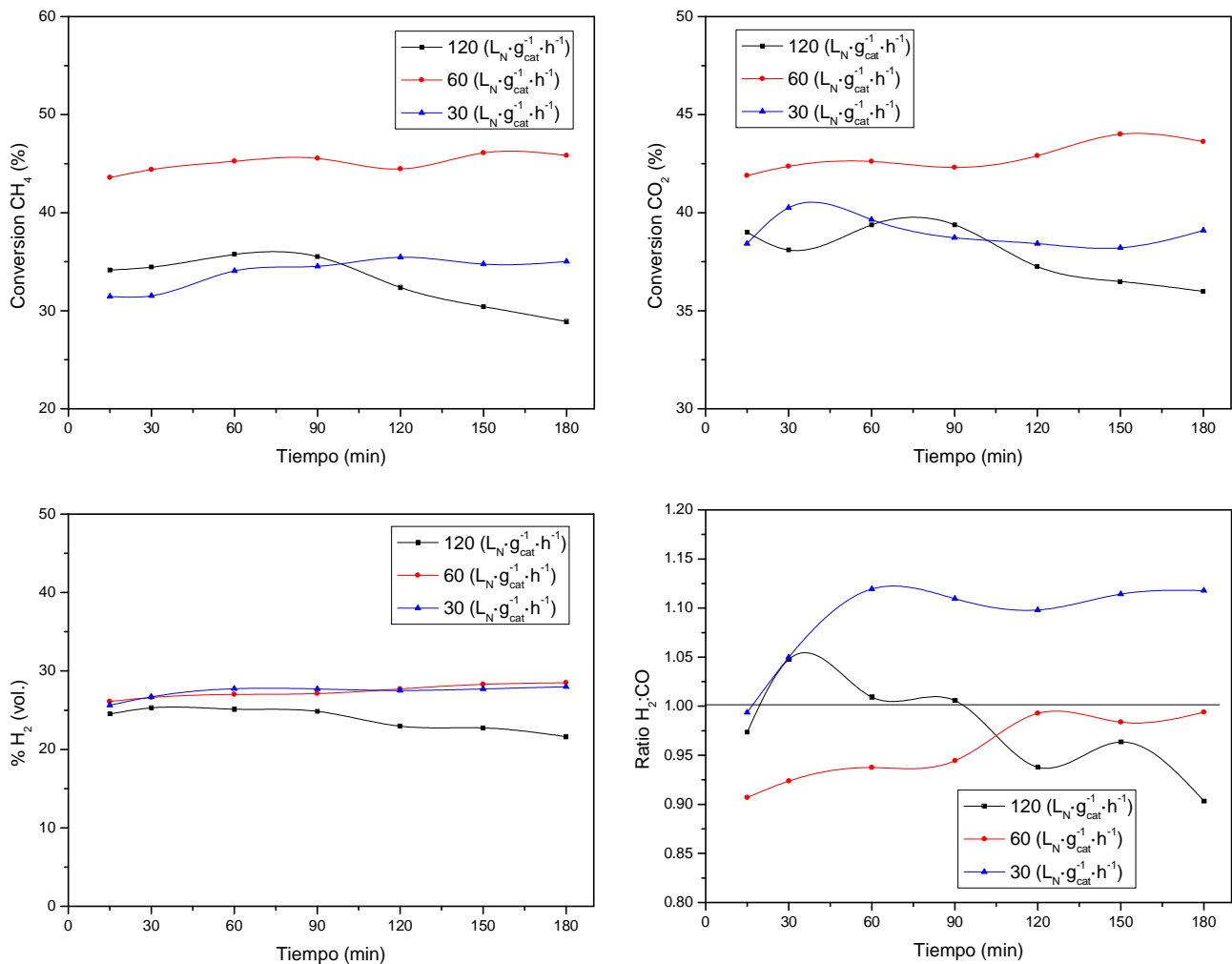
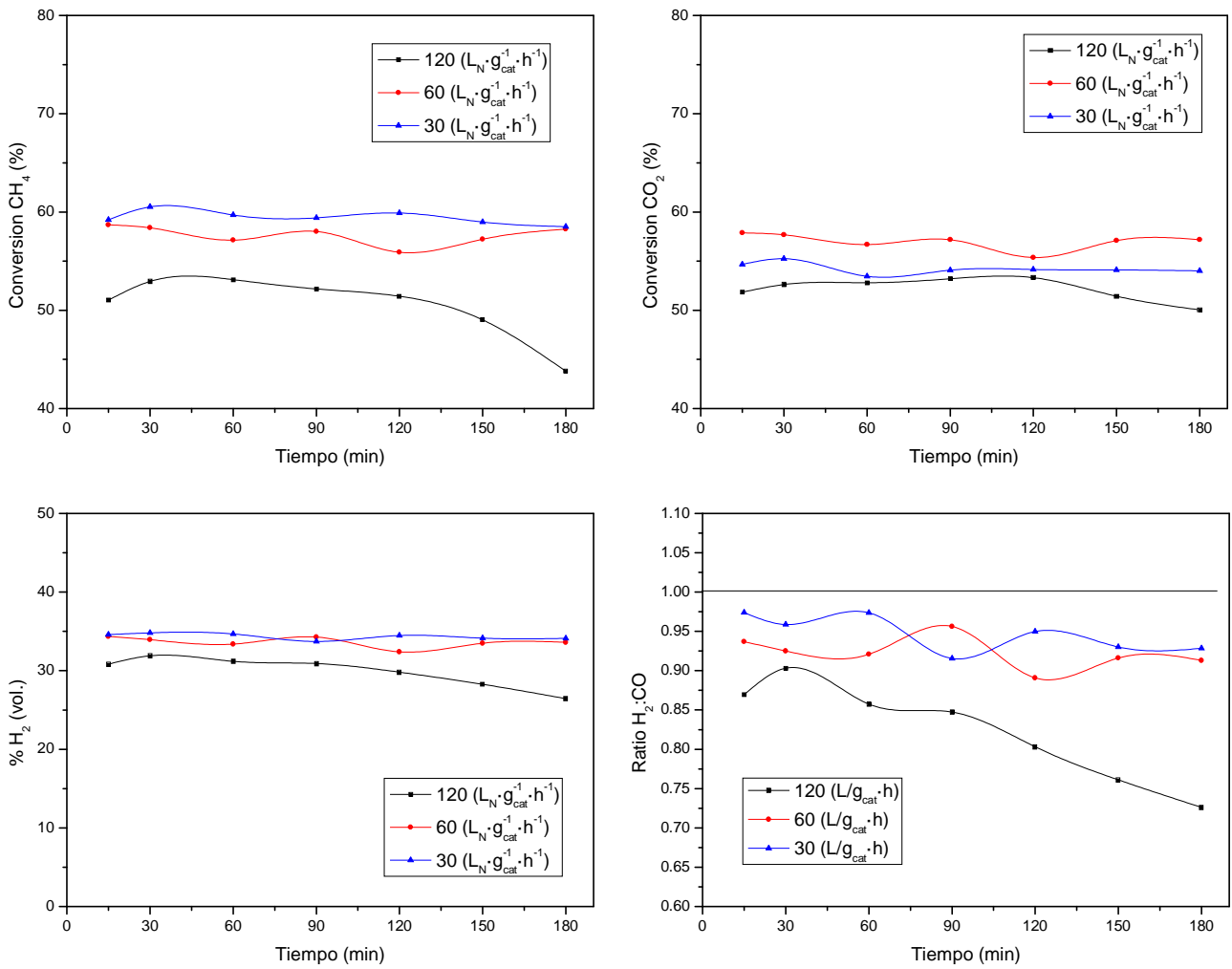


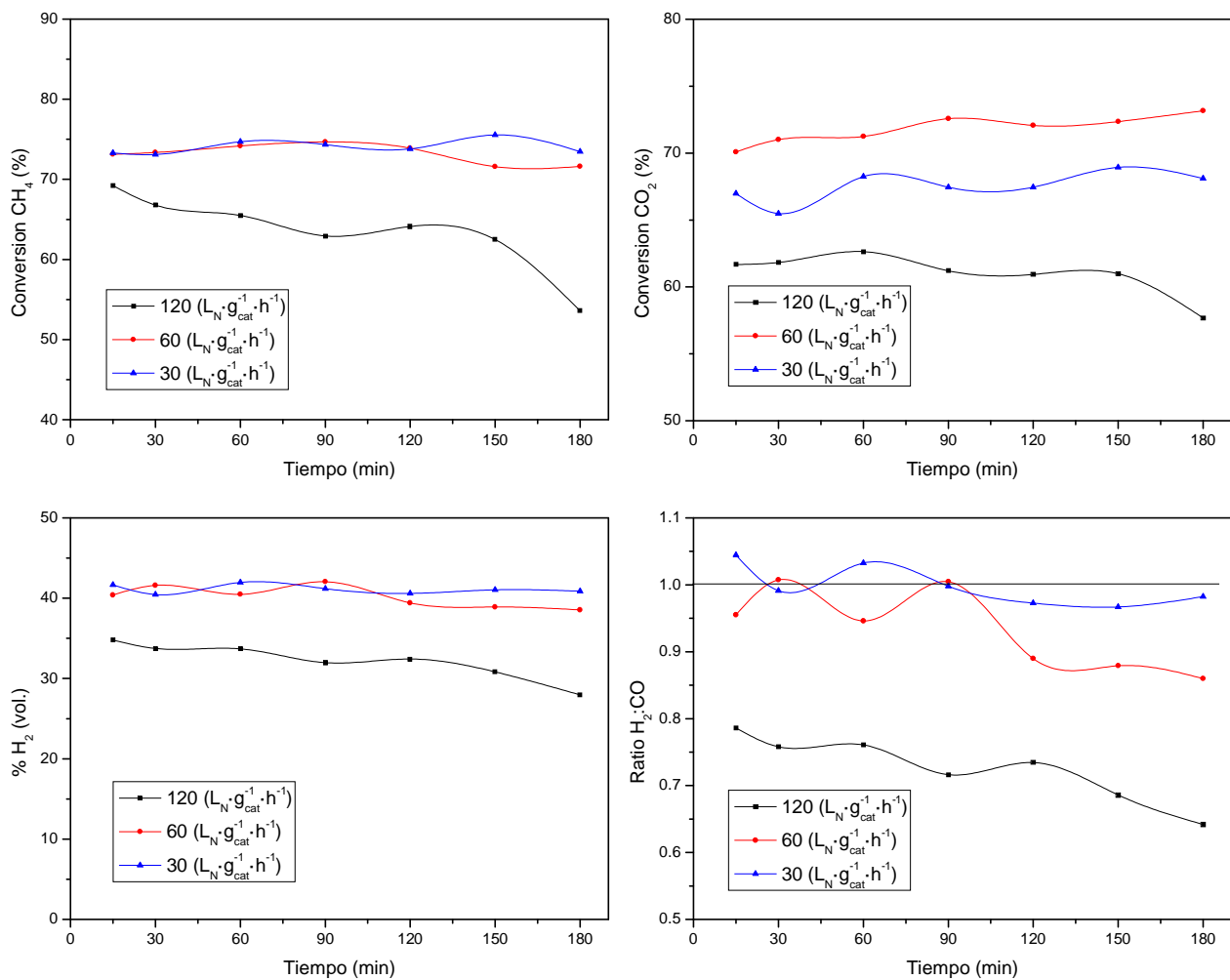
Figura IV.4 – Conversión de CH_4 y CO_2 , % H_2 y ratio $H_2:CO$ en función de la V.E..

$T^a = 600\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2 $T^a = 650\text{ }^\circ\text{C}$



**Figura IV.5 – Conversión de CH_4 y CO_2 , $\% \text{H}_2$ y ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ en función de la V.E.
 $T^a = 650\text{ }^\circ\text{C}$.**



2.3 $T^a = 700\text{ }^\circ\text{C}$

Figura IV.6 – Conversión de CH_4 y CO_2 , $\% \text{H}_2$ y ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ en función de la V.E..

$T^a = 700\text{ }^\circ\text{C}$.

Al igual que ocurría para el caso de la temperatura, a partir de las gráficas mostradas con anterioridad se comentan los resultados obtenidos. Al reducir la V.E. se consigue aumentar tanto la conversión de CH_4 como la de CO_2 . Se observa una mejora de los resultados cuando se pasa de 120 a $60\text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, pero cuando se vuelve a disminuir la velocidad espacial a $30\text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, no solo no se mejoran los resultados sino que incluso se empeoran. Por lo tanto se puede concluir que disminuir la velocidad espacial provoca un aumento de la conversión de CH_4 y CO_2 , pero existe un límite a partir del cual disminuir la V.E. no garantiza una mejora de los resultados. En lo referente a la concentración de H_2 , se observa algo similar. Al disminuir la V.E. la concentración de H_2 en la corriente de salida aumenta. Por último, se observa que la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ no sigue ninguna tendencia clara al igual que ocurría en el apartado anterior.

3 Efecto de la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$

En este apartado se ha querido estudiar el efecto que tiene la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada al reactor en los parámetros descritos en los dos apartados anteriores. Para ello se estudio su efecto para tres valores de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ similares a los que presenta el biogás real como: 1:1, 1.5:1 y 2.33:1, a tres temperaturas diferentes.

3.1 $T^a = 600\text{ }^\circ\text{C}$

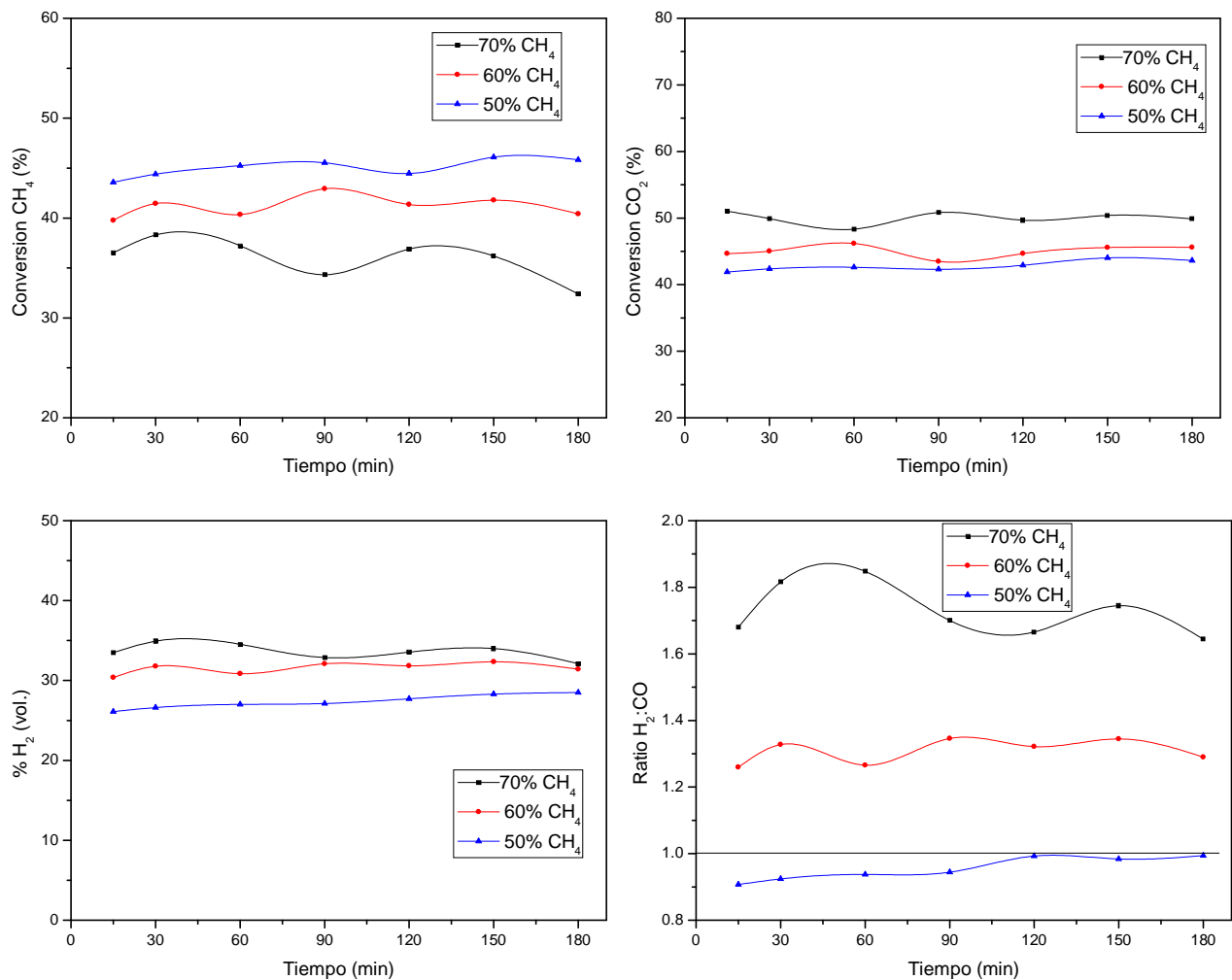


Figura IV.7 – Conversión de CH_4 y CO_2 , % H_2 y ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ en función de la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$.

$$T^a = 600\text{ }^\circ\text{C y V.E.} = 60\text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

3.2 $T^a = 650\text{ }^\circ\text{C}$

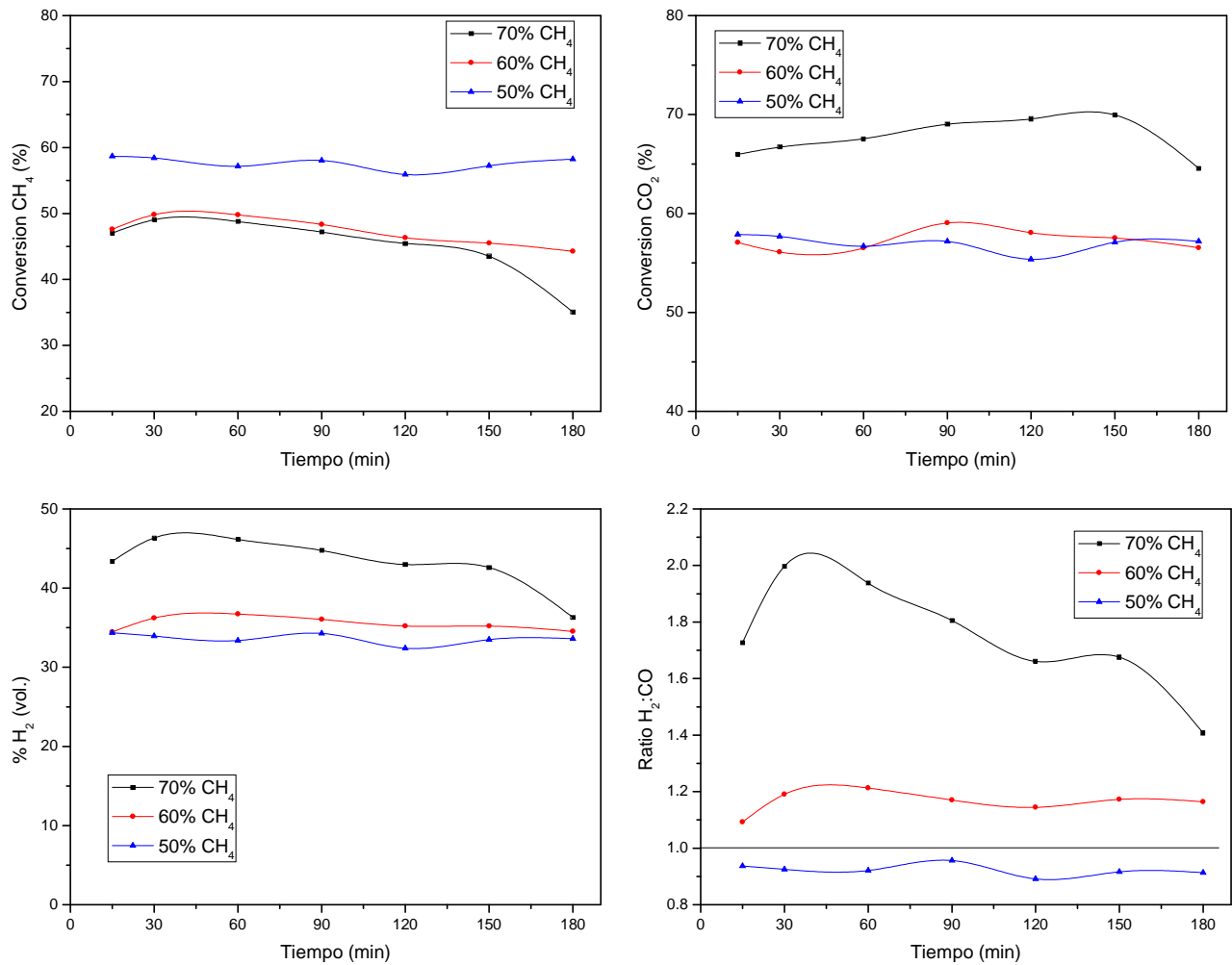


Figura IV.8 – Conversión de CH₄ y CO₂, %H₂ y ratio H₂:CO en función de la ratio CH₄:CO₂.

$T^a = 650\text{ }^\circ\text{C}$ y V.E. = $60\text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

3.3 $T^a = 700\text{ }^\circ\text{C}$

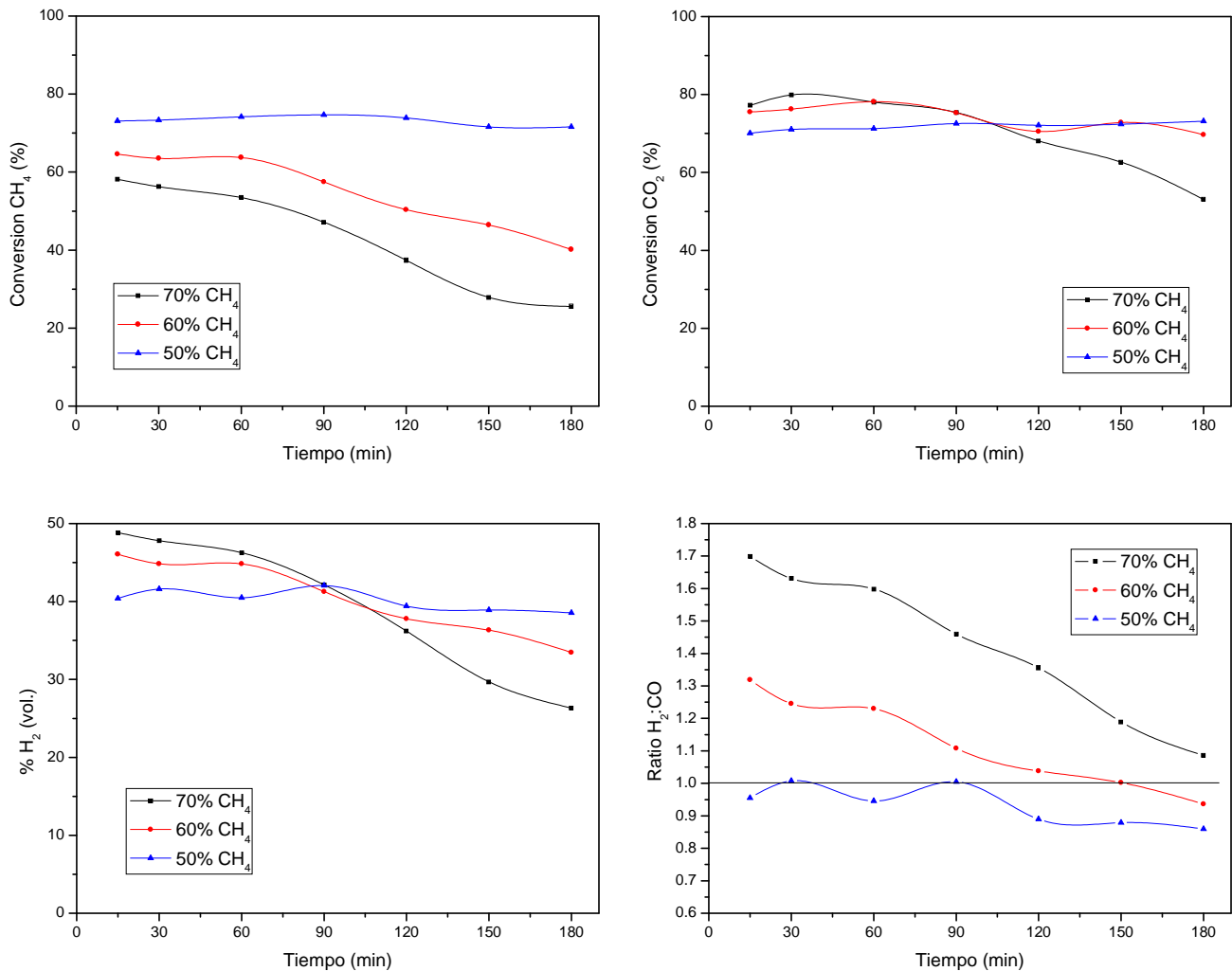


Figura IV.9 – Conversión de CH₄ y CO₂, %H₂ y ratio H₂:CO en función de la ratio CH₄:CO₂.

$$T^a = 700\text{ }^\circ\text{C y V.E.} = 60\text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

En todos los experimentos se mantuvo constante la velocidad espacial. Se observa claramente en las Figuras IV.7, 8 y 9, que al aumentar la ratio CH₄:CO₂ se produce una disminución en la conversión de CH₄ motivada por el incremento de CH₄ alimentado al reactor. Lo contrario ocurre si nos fijamos en la conversión de CO₂. Su conversión experimenta un incremento a mayores ratios CH₄:CO₂ dado que la cantidad neta alimentada al reactor de CO₂ es menor. También se observa que a mayores ratios CH₄:CO₂, la concentración de H₂ inicial también es mayor. Este comportamiento se puede justificar a partir de la reacción de descomposición de metano. Cuanto mayor es la cantidad de CH₄ alimentado, mayor es la concentración de H₂ en la corriente de salida. Conforme avanza la reacción se observa que para ratios CH₄:CO₂ superiores a la unidad se produce la desactivación del catalizador provocada por la deposición de carbono. Este efecto es más claro

cuanto mayor es la temperatura de operación, ya que la reacción de descomposición de CH_4 está favorecida a altas temperaturas. Se ha trabajado únicamente a una velocidad espacial y posiblemente en los casos en los que se produce disminución de la actividad catalítica, una disminución de la velocidad espacial provocaría una mayor estabilidad del catalizador. Este efecto se estudiará en futuros trabajos del grupo de conversión de combustibles fósiles y residuos. En lo que respecta a la influencia del tipo de biogás en la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$, se observa claramente que cuanto mayor es la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada, mayor cantidad neta de H_2 se produce y por lo tanto mayor es la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$. Solo cuando se trabaja con valores de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ igual a la unidad se obtienen ratios $\text{H}_2:\text{CO}$ cercanas a la unidad.

4 Formación de carbono

A continuación, se presentan todos los resultados referidos a la formación y deposición de carbono. En la *Tabla IV.1*, aparecen reflejados los gramos de carbono depositados por cada gramo de catalizador alimentado al reactor (gC/g_{cat}) en función de la temperatura y de la velocidad espacial. Se observa claramente que conforme aumenta la velocidad espacial, los gC/g_{cat} aumentan. Esto se debe a que a mayores velocidades espaciales, mayor cantidad de CH_4 se ha alimentado al reactor para un mismo periodo de tiempo por cada gramo de catalizador alimentado, favoreciendo la reacción de descomposición de metano responsable de la formación de carbono. Además se ha comentado con anterioridad que para V.E. igual a $120 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, se observa una disminución de la actividad catalítica como consecuencia del encapsulamiento de las partículas de níquel. Es posible que conforme aumentará el tiempo de reacción las cantidades de carbono depositadas a V.E. más bajas se asemejarán cada vez más a la obtenida a la mayor V.E.

Otro de los parámetros que influye en la deposición de carbono es la temperatura. Se observa como la cantidad de carbono depositada por gramo de catalizador alimentado a $650 \text{ °C} > 600 \text{ °C} > 700 \text{ °C}$. El estudio termodinámico revela que la cantidad de carbono neta en el sistema disminuye al aumentar la temperatura. Esta tendencia se observa en la *Tabla IV.1*, con la salvedad de que a 650 °C los gC/g_{cat} son mayores que a 600 °C . Una de las razones que podría explicar este comportamiento es que no se ha alcanzado el equilibrio y que a mayor temperatura más favorecida está la reacción de descomposición de metano.

Tabla IV.1 – gramos de carbono depositados por cada gramo de carbono alimentado en función de la temperatura de operación y la velocidad espacial. Ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$.

gC/g_{cat}	600 °C	650 °C	700 °C
$30 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	5.2	5.55	4.65
$60 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	8.5	9	7
$120 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	10.4	10.4	6.6

En la *Tabla IV.2* se muestran los gC/g_{cat} depositados en función de la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada y de la temperatura. Anteriormente se explico el efecto de la temperatura y por lo tanto, nos centraremos en el efecto de la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada. Se observa claramente e independientemente de la temperatura, que conforme aumenta la presión parcial del metano en la

alimentación mayor es la cantidad de carbono depositado. Esto se debe a que al haber una mayor cantidad de CH₄ disponible en el sistema se favorece la reacción de descomposición de metano, una de las reacciones responsables de la formación de carbono.

Tabla IV.2 – gramos de carbono depositados por cada gramo de carbono alimentado en función de la temperatura de operación y de la ratio CH₄:CO₂ alimentada al reactor. V.E.= 60 L_N·g_{cat}⁻¹·h⁻¹.

gC/g_{cat}	50% CH₄ + 50% CO₂	60% CH₄ + 40% CO₂	70% CH₄ + 30% CO₂
600 °C	8.5	12.2	14.9
650 °C	9	11.9	17.4
700°C	7	9	12.6

ANEXO V

CARACTERIZACIÓN DEL CARBONO

Índice

ANEXO V: “CARACTERIZACIÓN DEL CARBONO”

1	IMÁGENES SEM.....	LXXXV
1.1	DCM.....	LXXXV
1.2	DCB.....	LXXXVIII
2	IMÁGENES TEM.....	XCII
2.1	DCM.....	XCII
2.2	DCB.....	XCIV
3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	XCIX
4	ADSORCIÓN DE N₂ A 77 K (BET).....	CIII

1 Imágenes SEM

En este apartado se muestran todas las imágenes obtenidas de las muestras de carbono generado en los experimentos realizados a lo largo del proyecto. En primer lugar se muestran las relativas al carbono formado a partir del proceso DCM y a continuación las relativas al proceso DCB. Para cada proceso se analizaron tres muestras de carbono obtenidas en experimentos realizados a diferente temperatura de operación. Para ambos procesos las condiciones de operación fueron:

- Velocidad espacial: $120 \text{ L}_N \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
- Temperatura: 600, 650 y 700 °C.

1.1 DCM

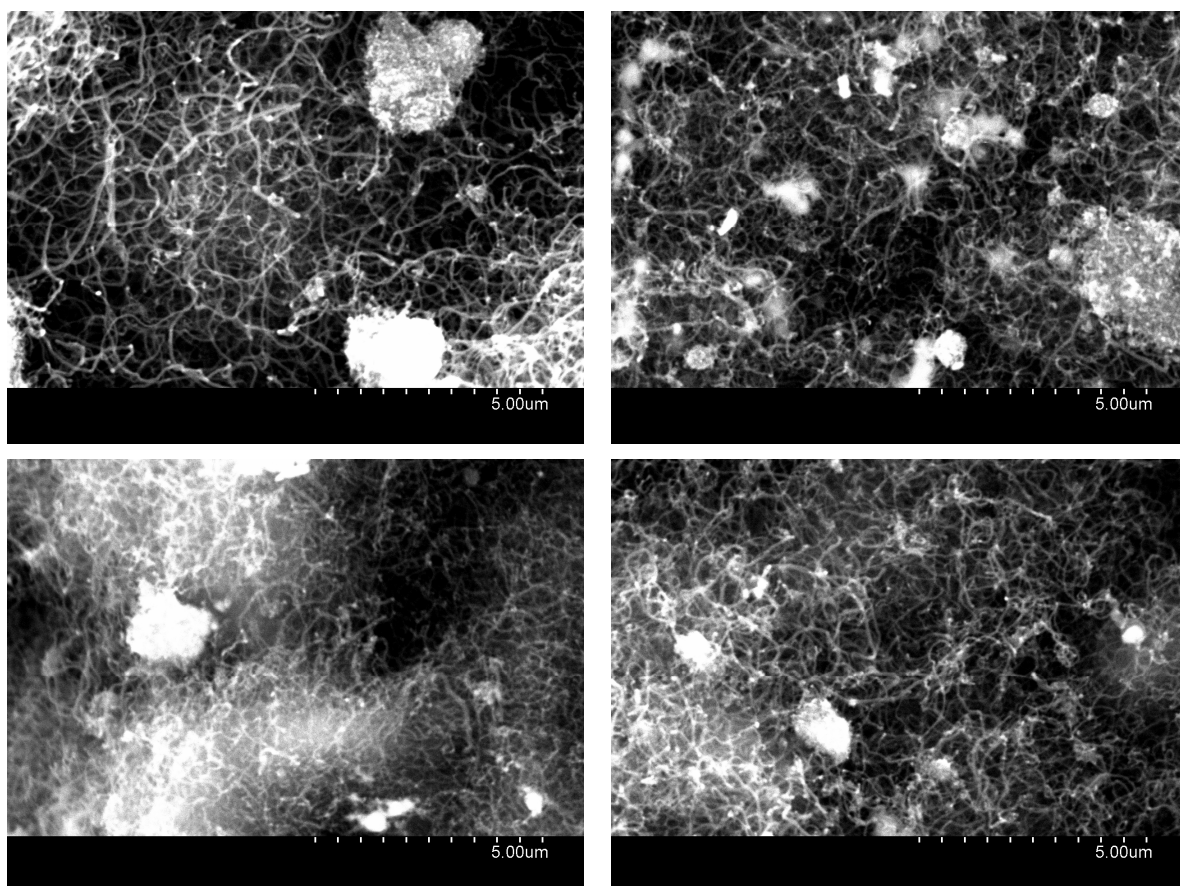


Figura V.1– Imágenes SEM para una mezcla $\text{CH}_4:\text{N}_2$ (1:1). $T^a = 600 \text{ °C}$, $\text{V.E.} = 120 \text{ L}_N \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.
(10000 aumentos)

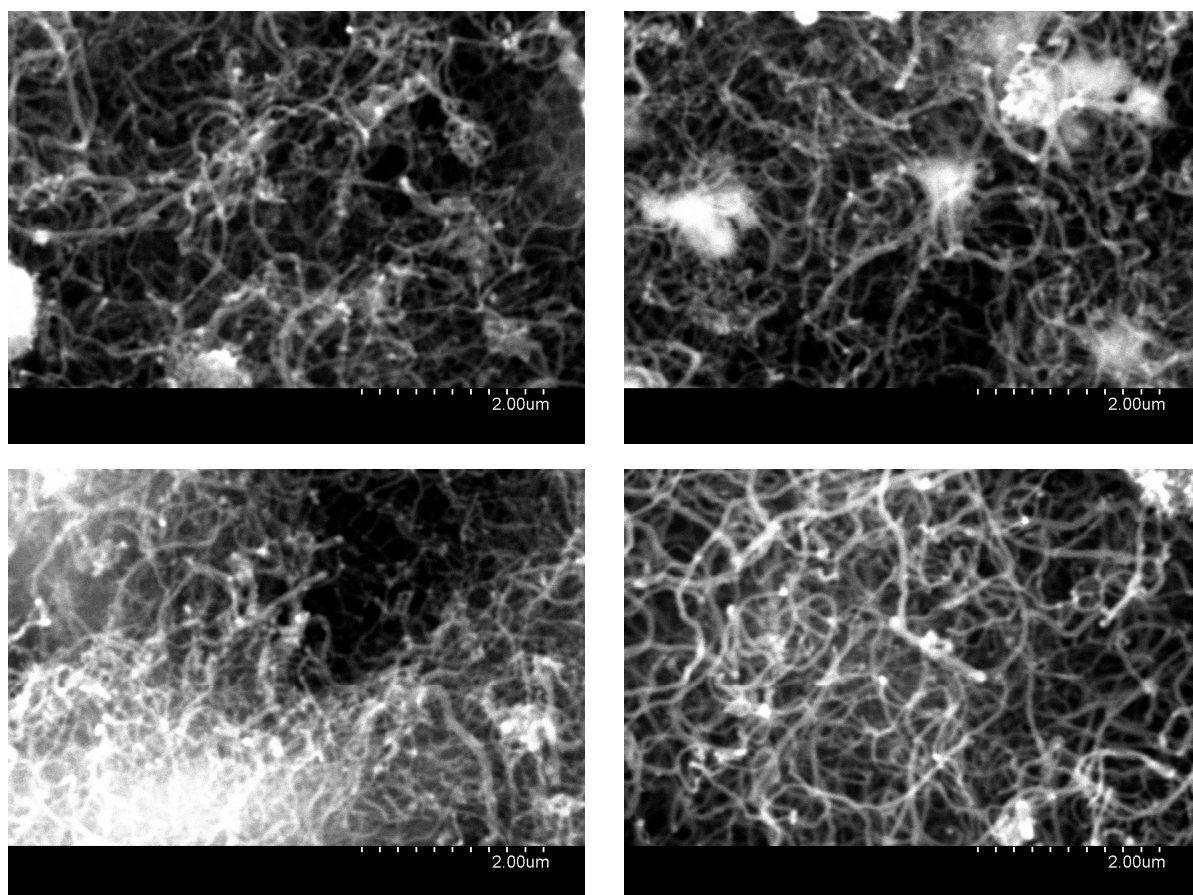


Figura V.2– Imágenes SEM para una mezcla $\text{CH}_4:\text{N}_2$ (1:1). $T^a= 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{V.E.}= 120\text{ L}_\text{N}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.
(20000 aumentos)

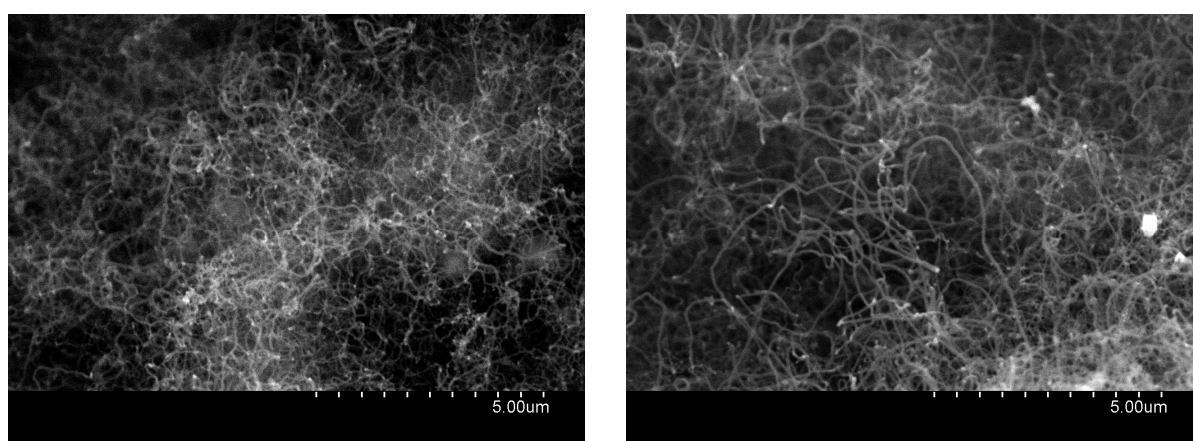


Figura V.3– Imágenes SEM para una mezcla $\text{CH}_4:\text{N}_2$ (1:1). $T^a= 650\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{V.E.}= 120\text{ L}_\text{N}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.
(10000 aumentos)

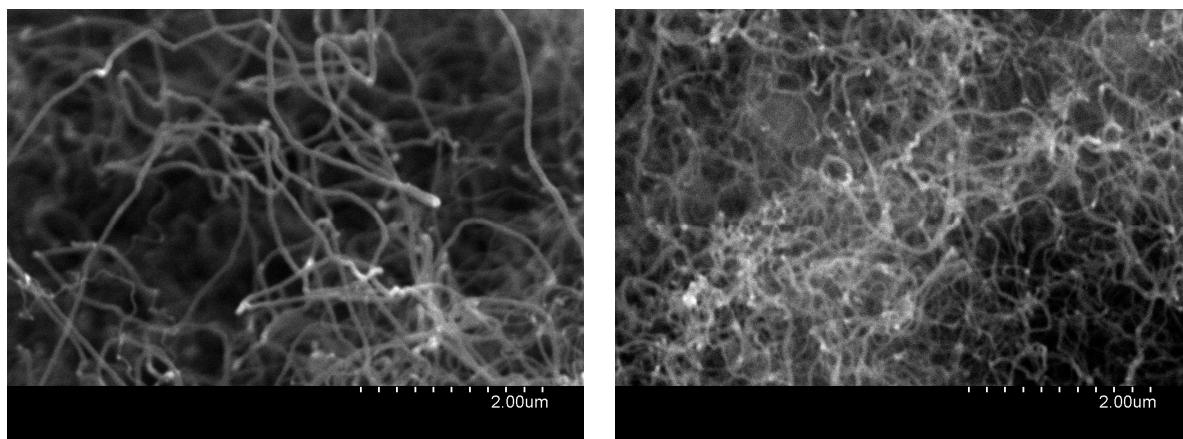


Figura V.4– Imágenes SEM para una mezcla $\text{CH}_4:\text{N}_2$ (1:1). $T^a= 650\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{V.E.}= 120\text{ L}_\text{N}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_\text{cat}^{-1}$.
(20000 aumentos)

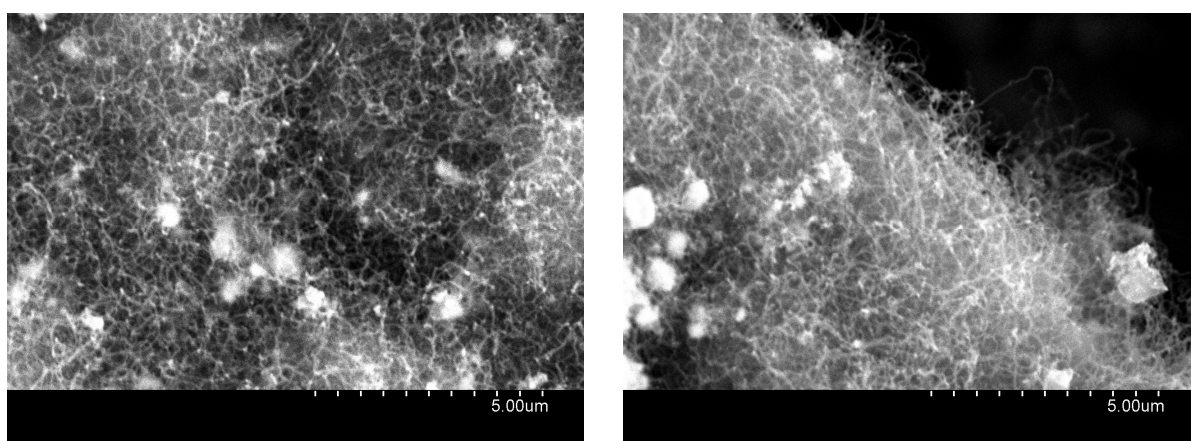


Figura V.5– Imágenes SEM para una mezcla $\text{CH}_4:\text{N}_2$ (1:1). $T^a= 700\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{V.E.}= 120\text{ L}_\text{N}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_\text{cat}^{-1}$.
(10000 aumentos)

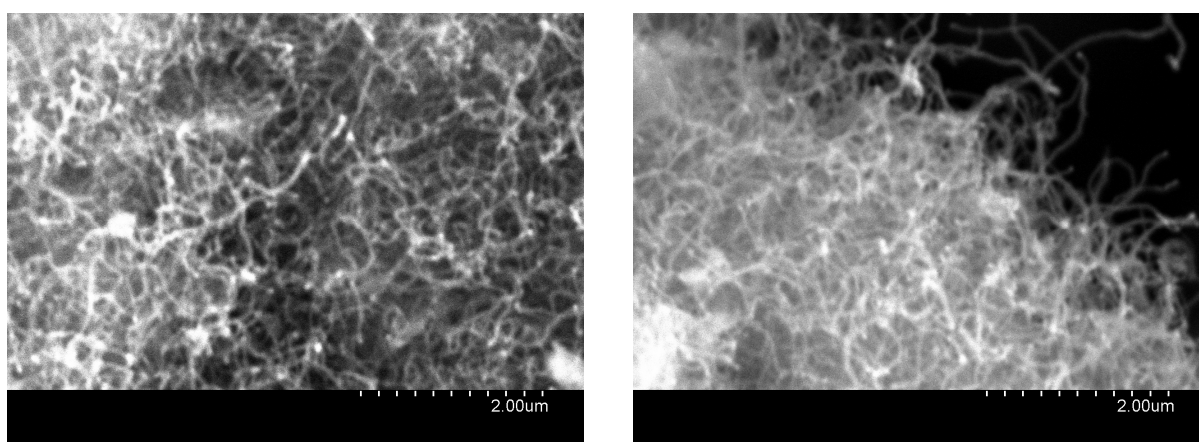


Figura V.6– Imágenes SEM para una mezcla $\text{CH}_4:\text{N}_2$ (1:1). $T^a= 700\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{V.E.}= 120\text{ L}_\text{N}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_\text{cat}^{-1}$.
(20000 aumentos)

1.2 DCB

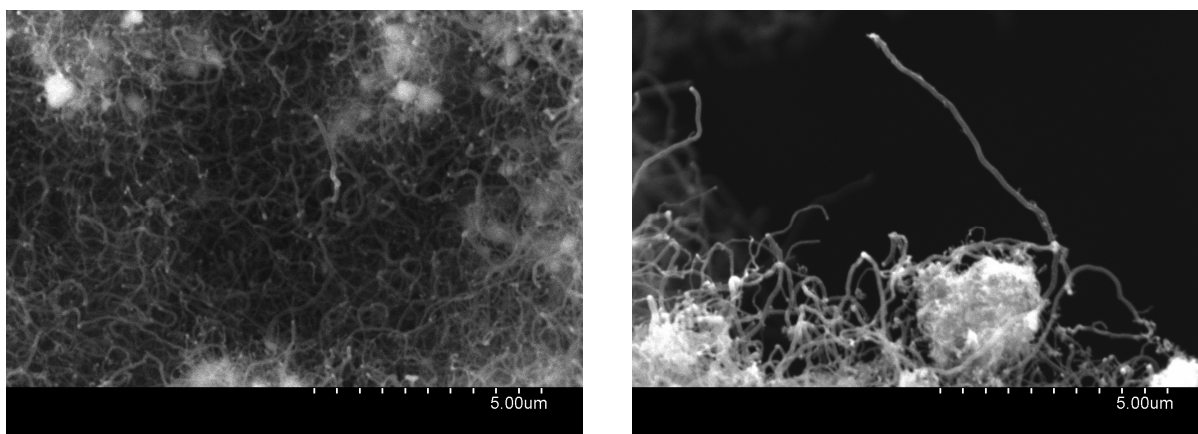


Figura V.7– Imágenes SEM para una mezcla $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (1:1). $T^a= 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{V.E.}= 120\text{ L}_N\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.
(10000 aumentos)

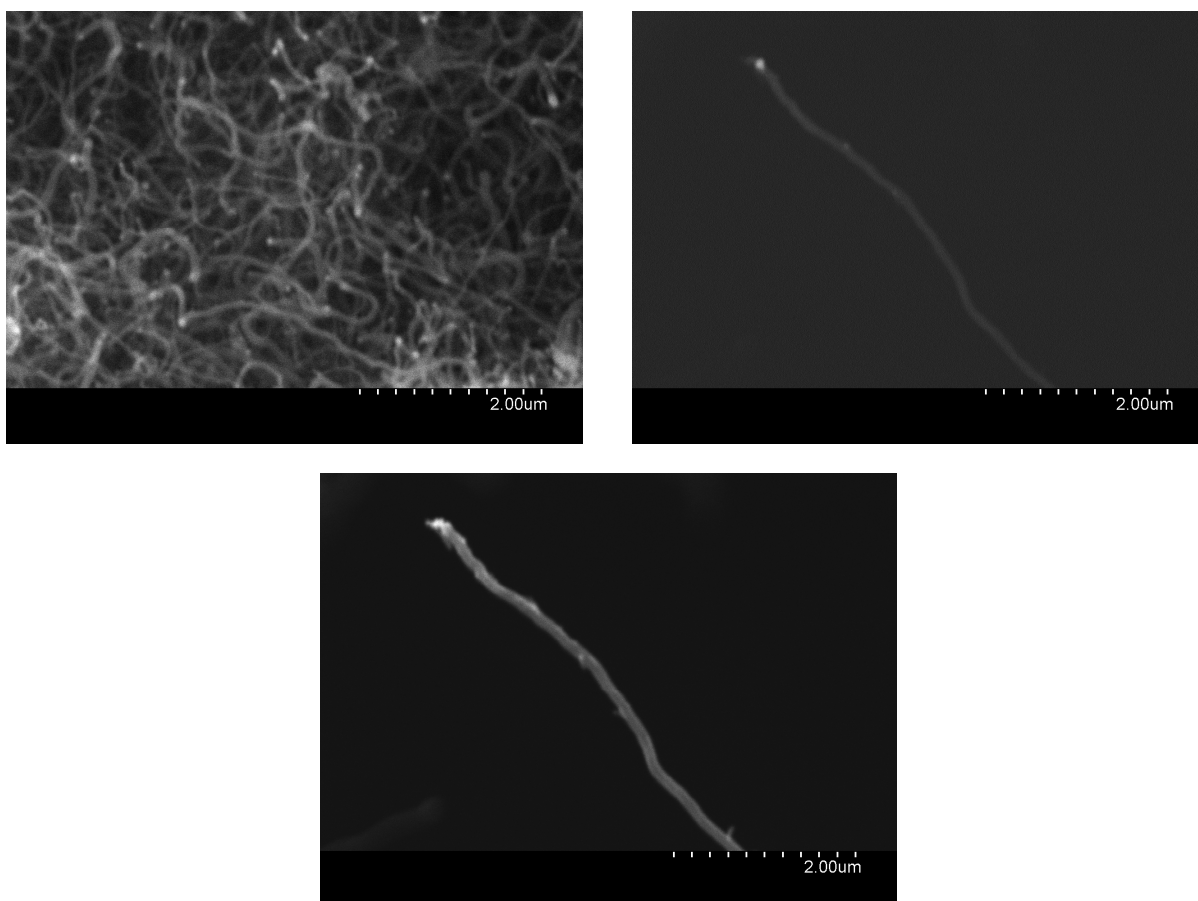


Figura V.8– Imágenes SEM para una mezcla $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (1:1). $T^a= 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{V.E.}= 120\text{ L}_N\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.
(20000 aumentos)

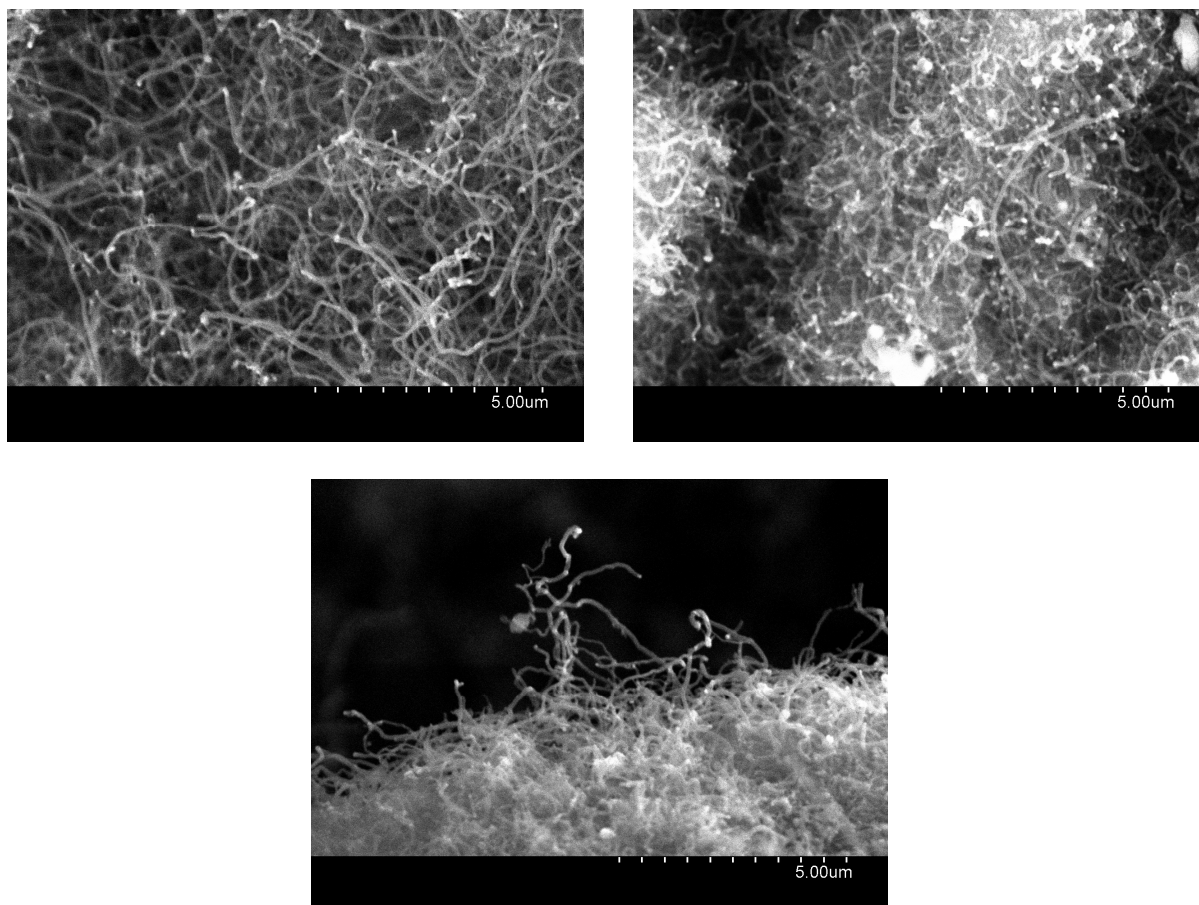


Figura V.9– Imágenes SEM para una mezcla $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (1:1). $T^a= 650\text{ }^\circ\text{C}$, $V.E.= 120\text{ L}_N\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.
(10000 aumentos)

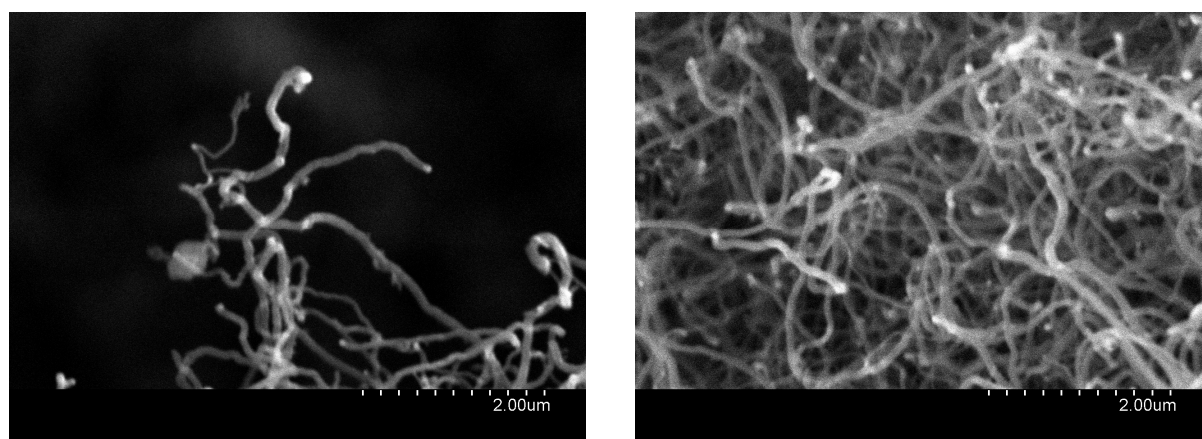


Figura V.10– Imágenes SEM para una mezcla $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (1:1). $T^a= 650\text{ }^\circ\text{C}$, $V.E.= 120\text{ L}_N\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.
(20000 aumentos)

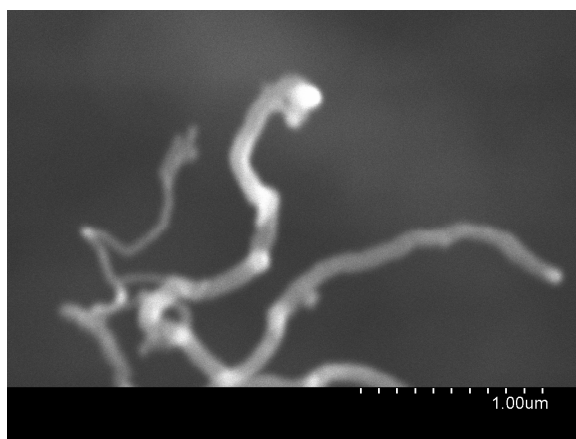


Figura V.11– Imágenes SEM para una mezcla CH₄:CO₂ (1:1). T^a= 650 °C, V.E.= 120 L_N·h⁻¹·g_{cat}⁻¹.
(40000 aumentos)

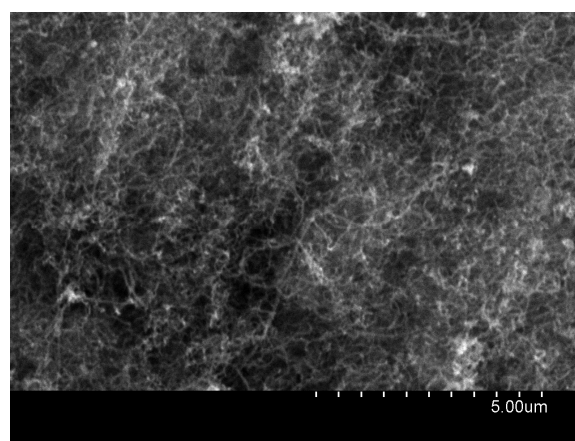
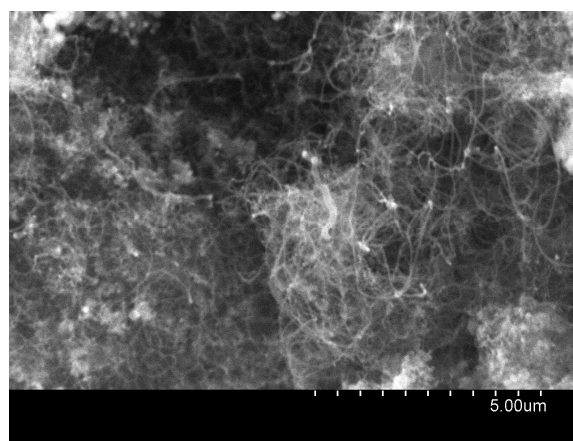
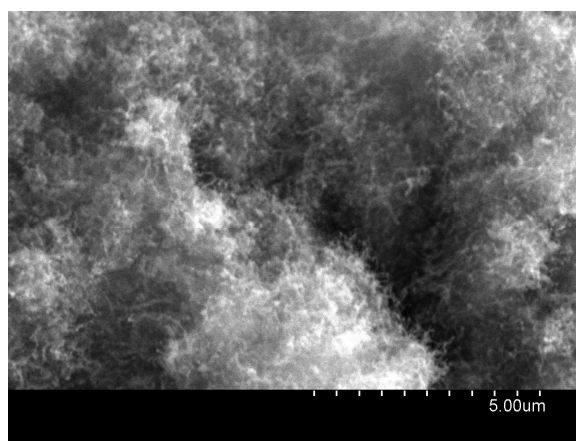


Figura V.12– Imágenes SEM para una mezcla CH₄:CO₂ (1:1). T^a= 700 °C, V.E.= 120 L_N·h⁻¹·g_{cat}⁻¹.
(10000 aumentos)

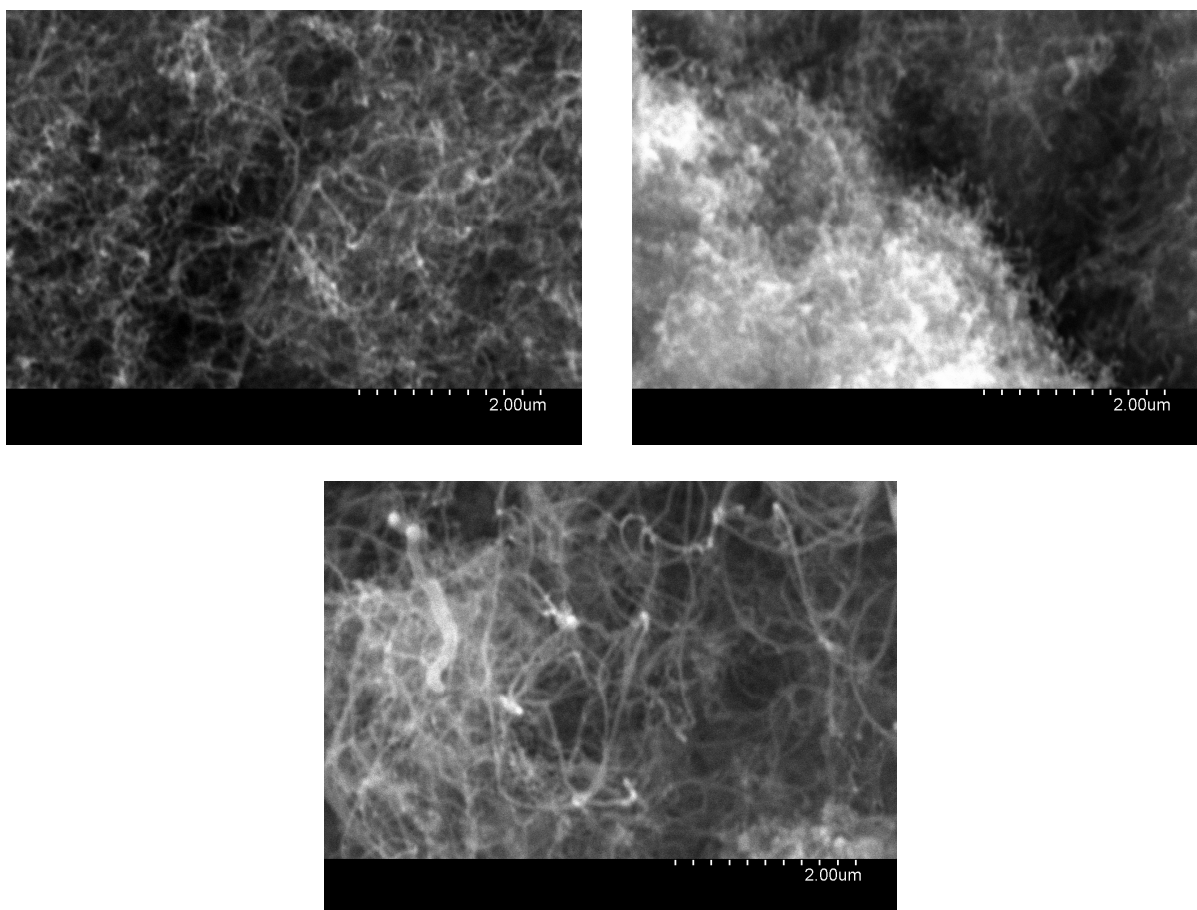


Figura V.13– Imágenes SEM para una mezcla $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (1:1). $T^a=700\text{ }^\circ\text{C}$, $V.E.=120\text{ L}_N\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.
(20000 aumentos)

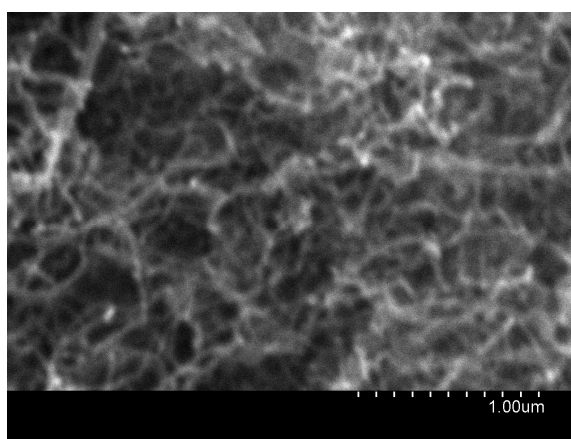
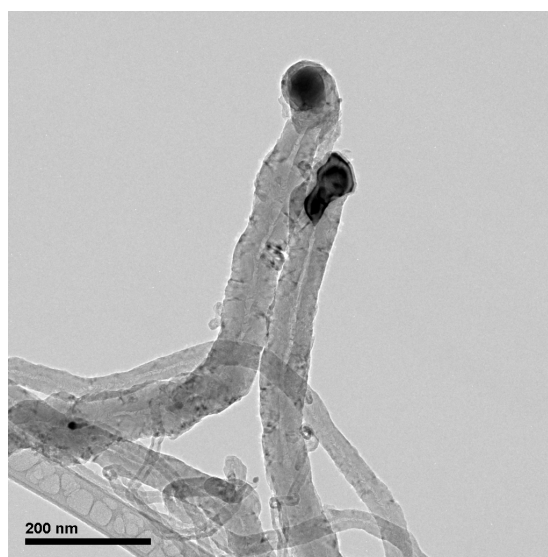
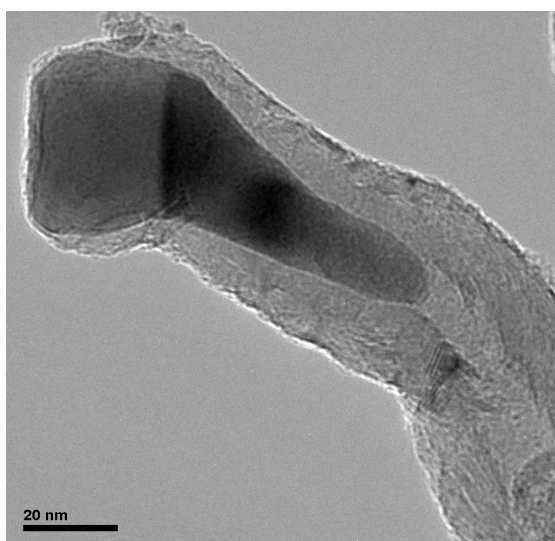
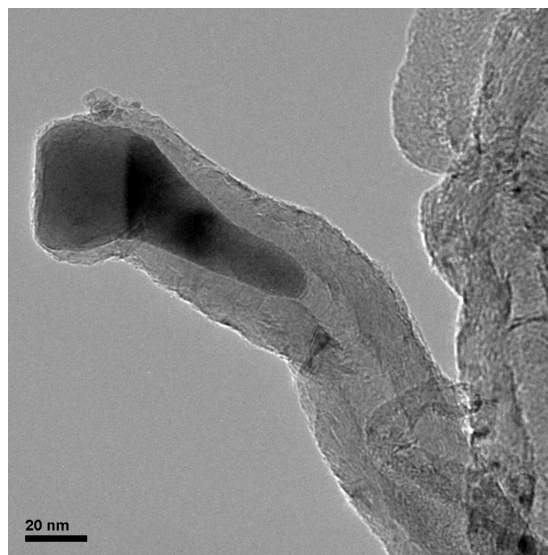
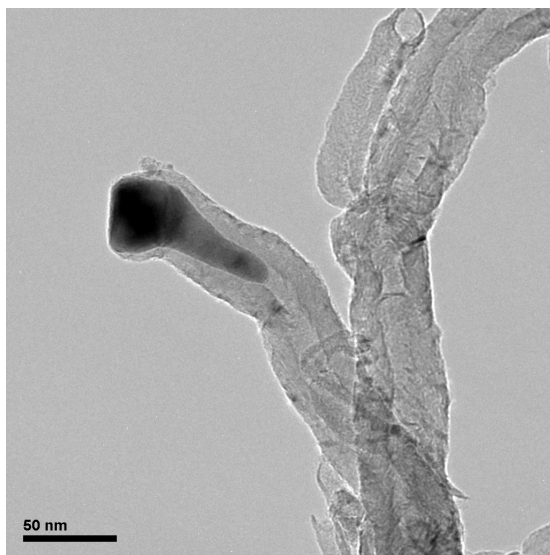


Figura V.14– Imágenes SEM para una mezcla $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (1:1). $T^a=700\text{ }^\circ\text{C}$, $V.E.=120\text{ L}_N\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.
(40000 aumentos)

2 Imágenes TEM

Una vez presentadas las imágenes SEM, que nos permitieron comprobar la formación de nanofibras de carbono, el siguiente paso consistió en realizar una sesión TEM para, a través de las imágenes, determinar qué tipo de nanofibra se estaba formando en cada caso. Para ello se analizaron dos muestras de cada proceso estudiado. Las muestras analizadas se correspondieron con los experimentos realizados a una velocidad espacial igual a $120 \text{ L}_N \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ y a 600 y 700 °C.

2.1 DCM



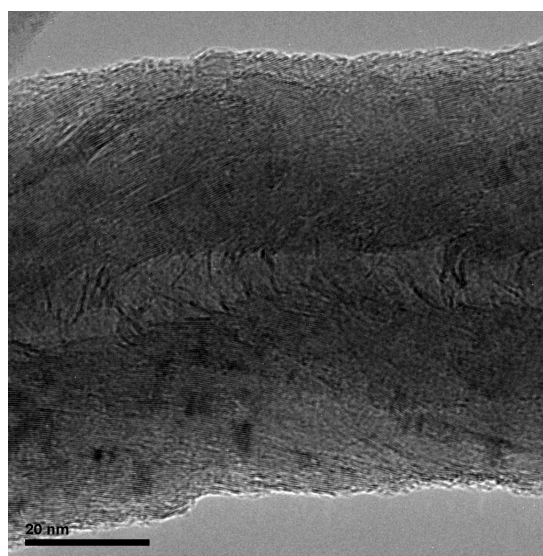
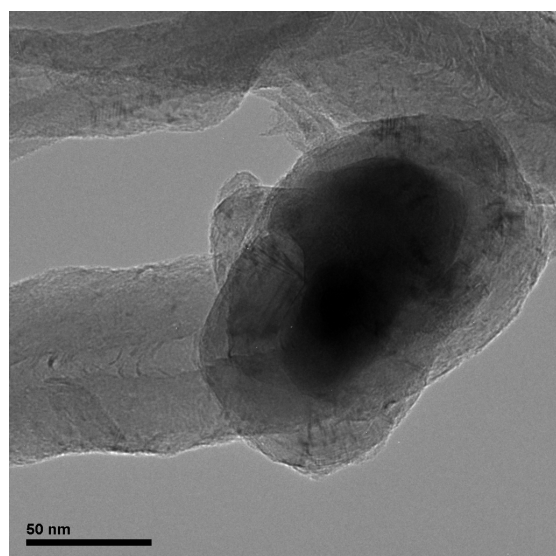
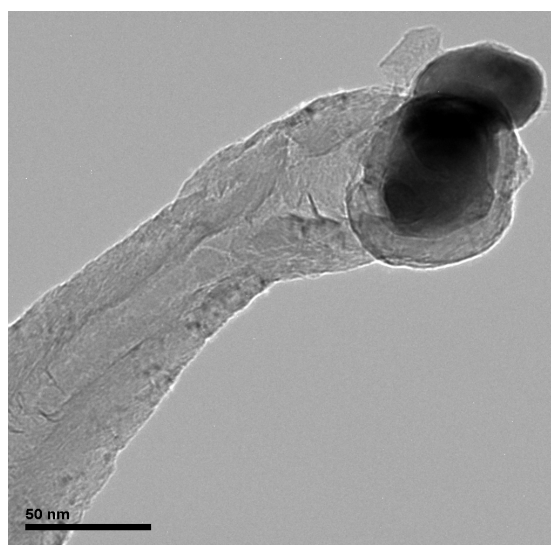
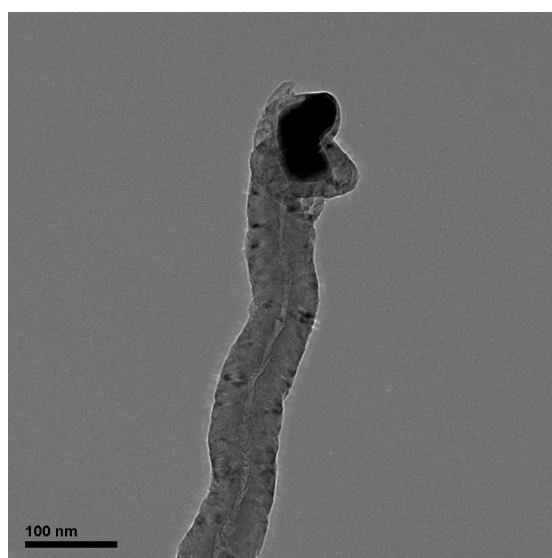
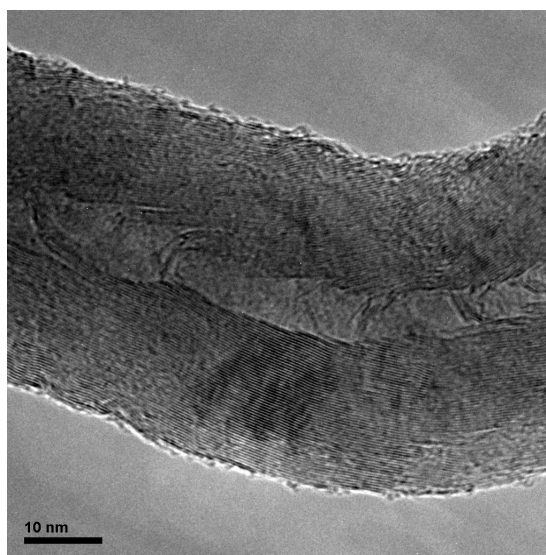
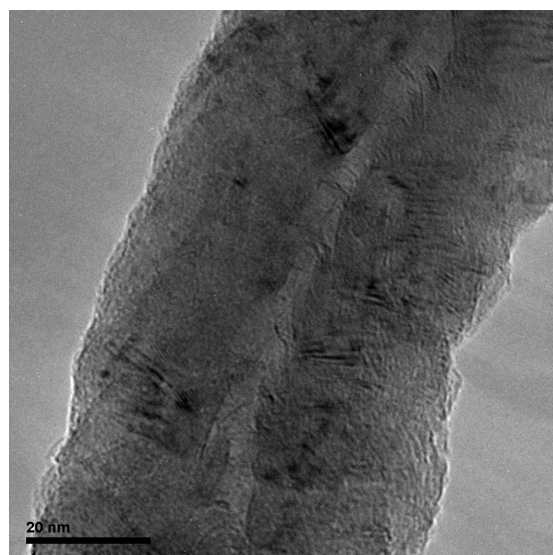


Figura V.15– Imágenes TEM, proceso DCM a 600 °C

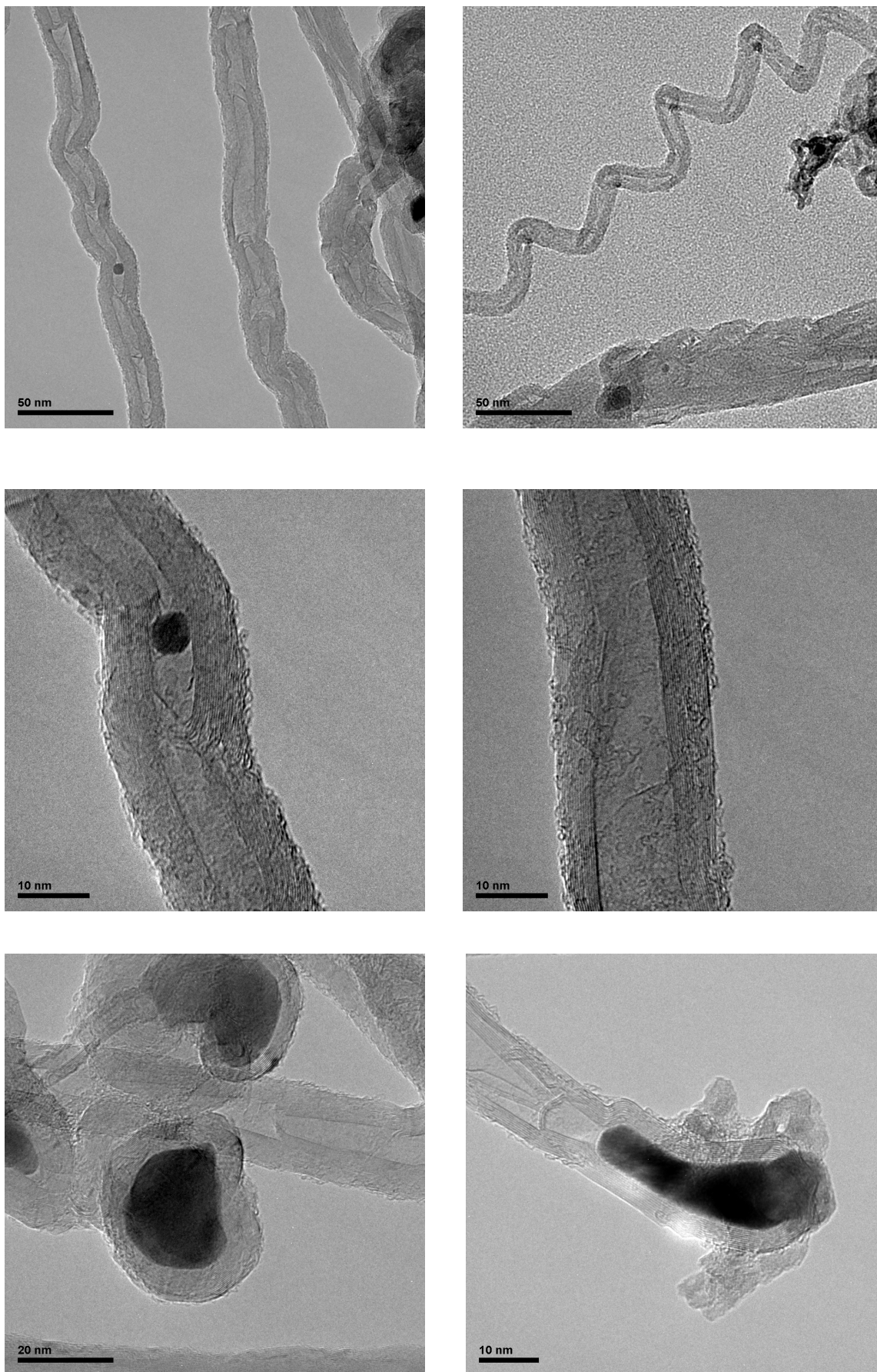
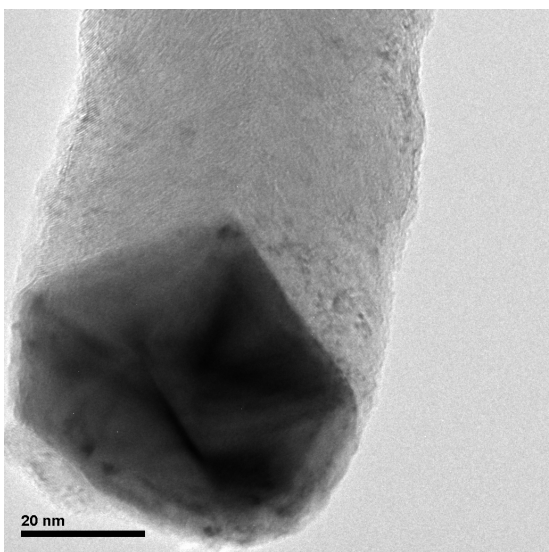
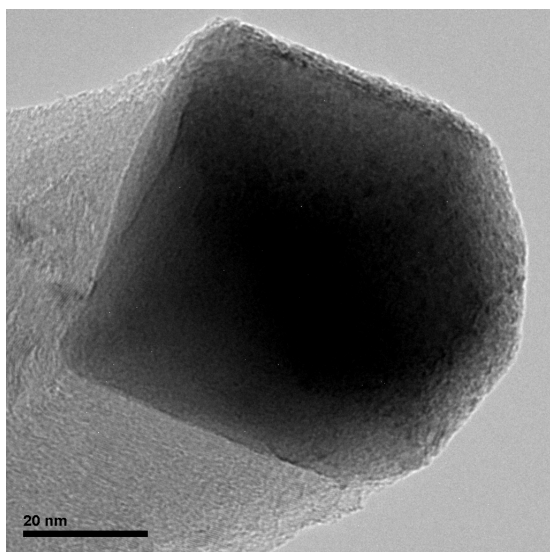
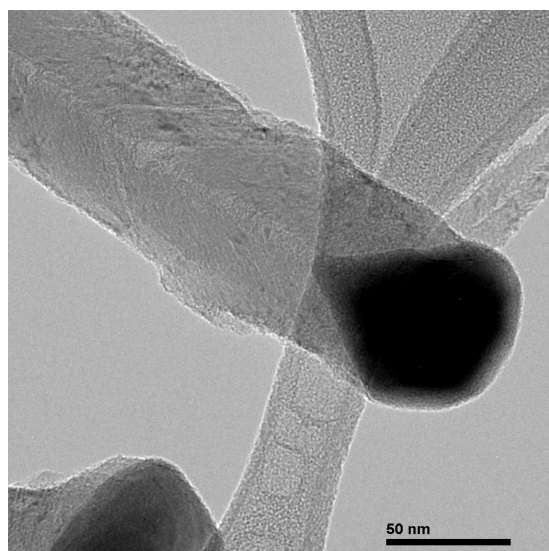
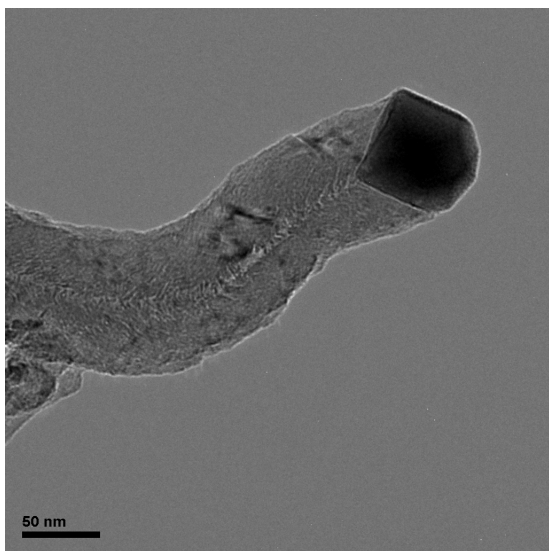
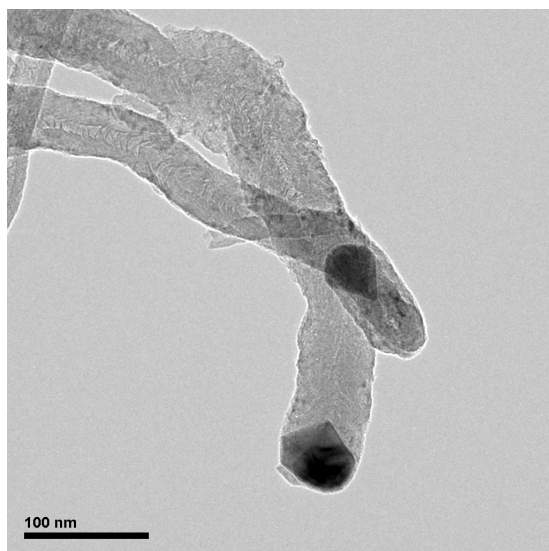
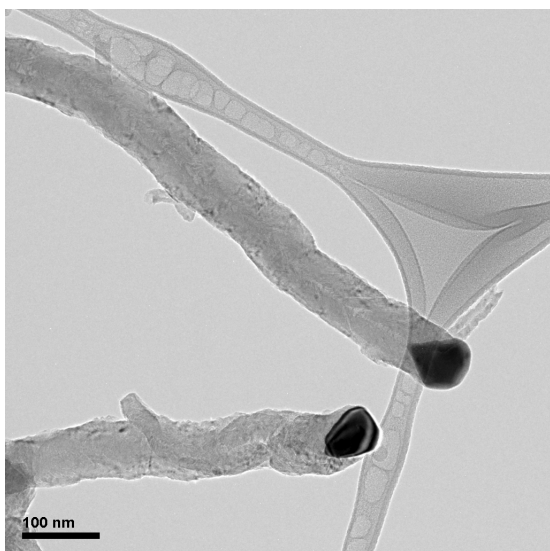


Figura V.16– Imágenes TEM, proceso DCM a 700 °C

2.2 DCB



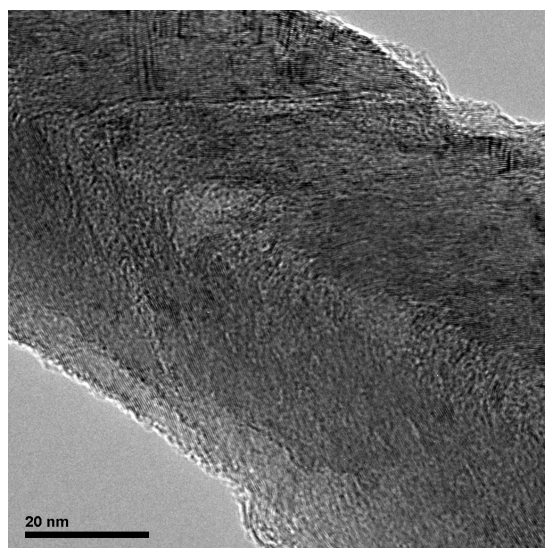
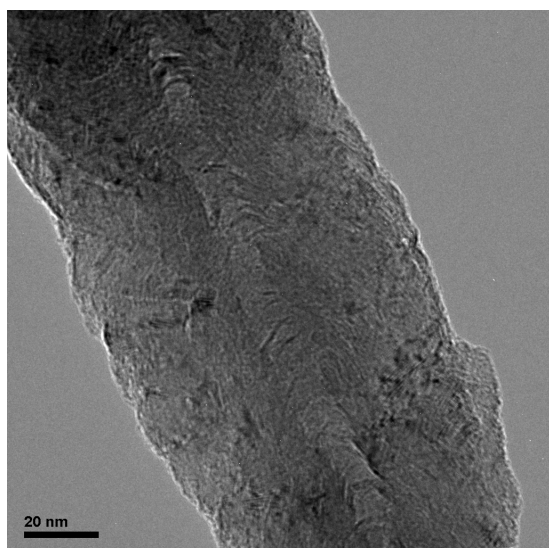
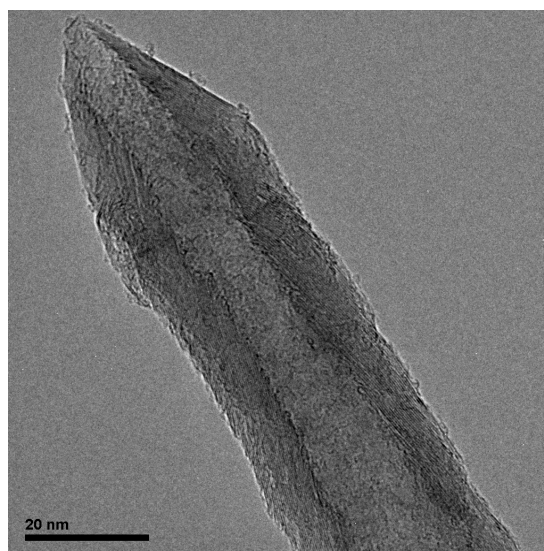
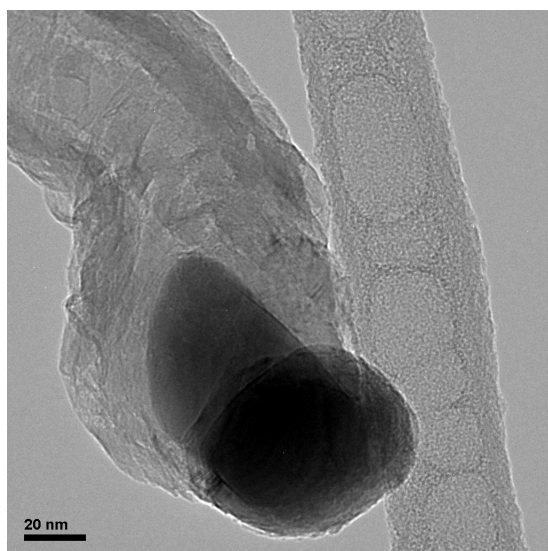
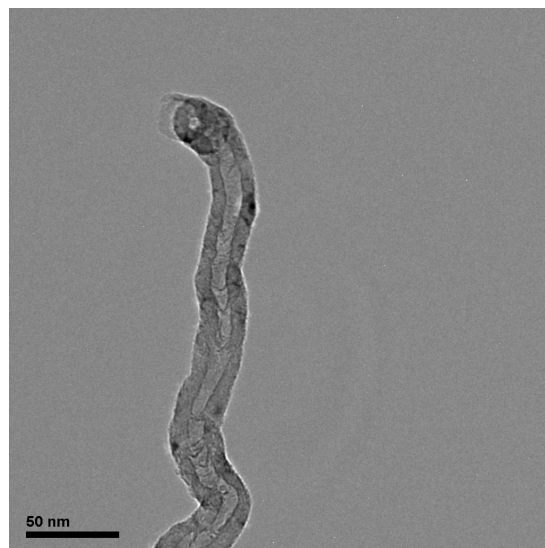
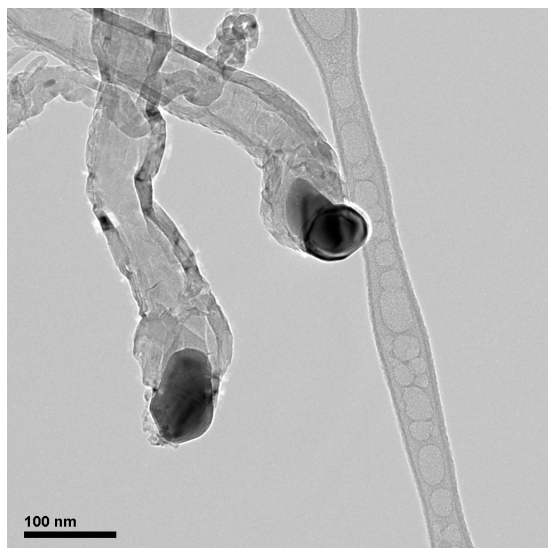


Figura V.17- Imágenes TEM, proceso DCB a 600 °C



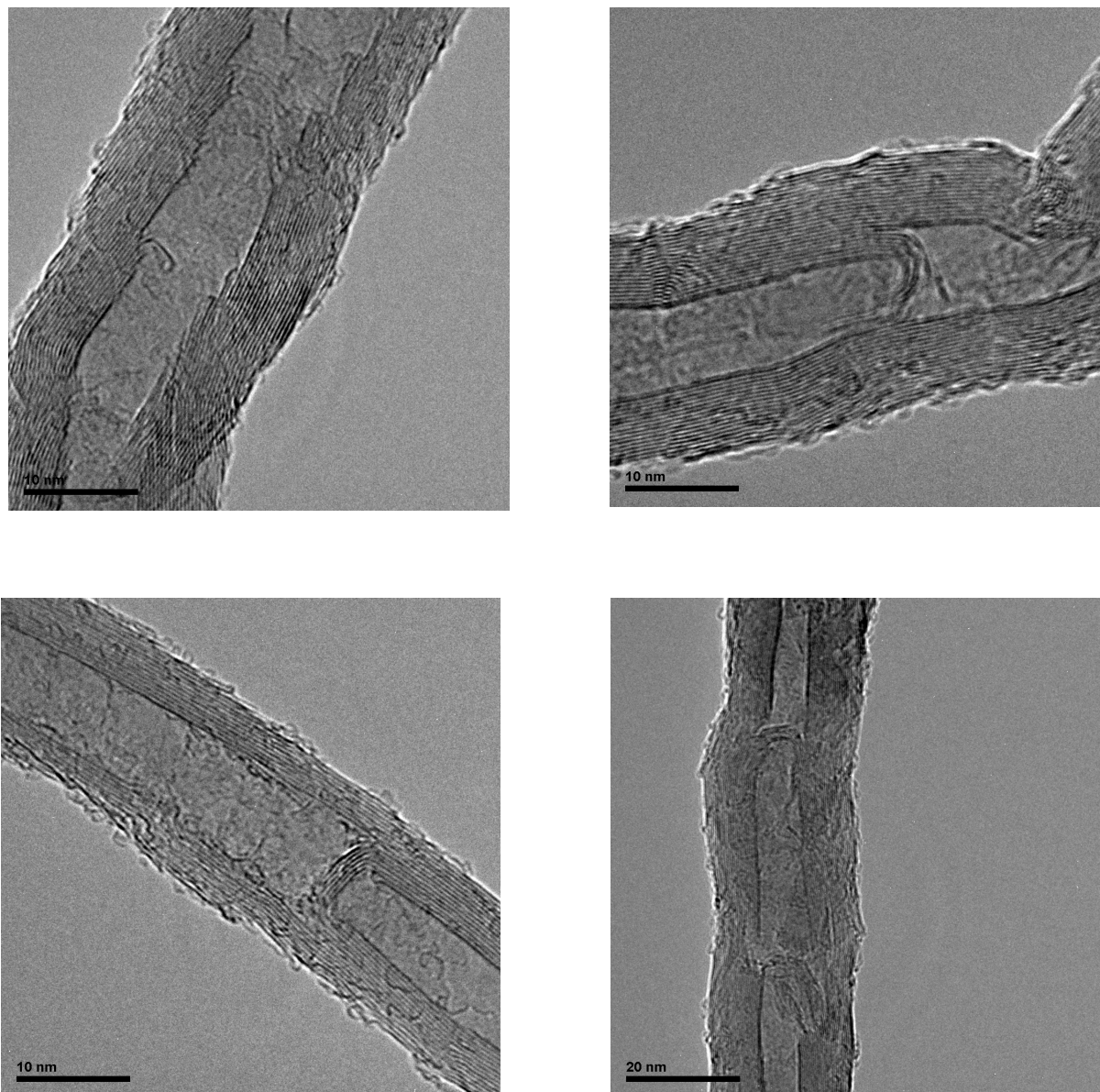


Figura V.18– Imágenes TEM, proceso DCB a 700 °C

En las imágenes SEM se puede observar claramente la formación de componentes nanoestructurados. Las *Figuras V.1-V.6* se corresponden al proceso DCM, mientras que las *Figuras V.7-V.14* se corresponden 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.

Las *Figuras V.15 y V.16* muestran imágenes TEM de las estructuras carbonosas formadas tras experimentos DCM a 600 y 700°C. En los dos casos, el carbono se deposita en forma de nanofibras tipo *fishbone*, 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.

Las imágenes TEM obtenidas tras experimentos DCB a 600°C (*Figura V.17 y V.18*) muestran la formación de nanofibras en las que el hueco interno es prácticamente inexistente, mientras que a 700°C 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 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, explicando así la inhibición de la desactivación en presencia de CO₂.

3 Difracción de rayos X (XRD)

A lo largo de este apartado se presentan los resultados obtenidos a raíz del análisis por difracción de rayos X realizado a las muestras de carbono obtenidas a partir de los experimentos comentados anteriormente, es decir, los realizados a 600, 650 y 700°C y $120 \text{ L}_N \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ para ambos procesos (DCM y DCB).

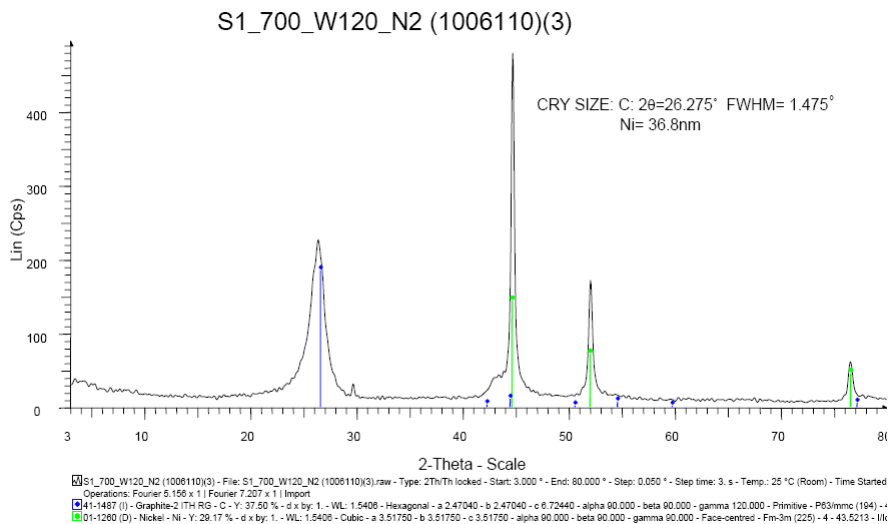


Figura V.19–XRD $\text{CH}_4:\text{N}_2$ (1:1), 700 °C y $120 \text{ L}_N \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

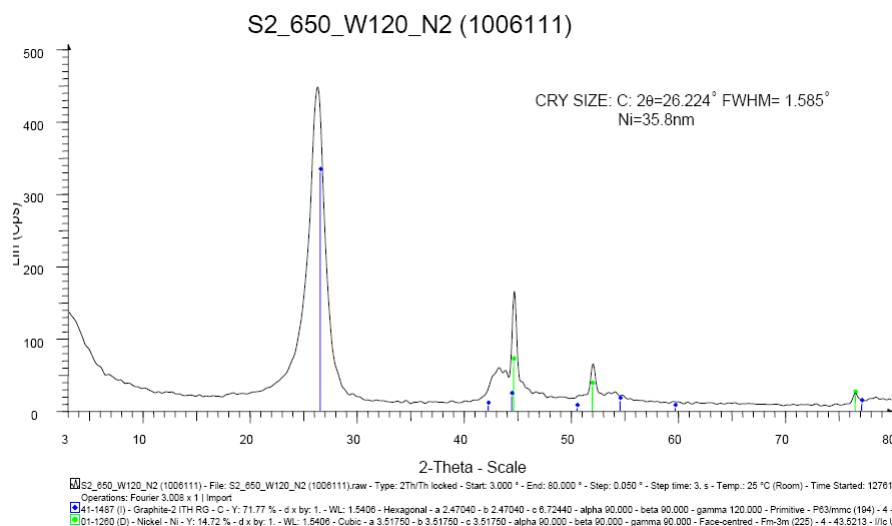


Figura V.20–XRD $\text{CH}_4:\text{N}_2$ (1:1), 650 °C y $120 \text{ L}_N \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

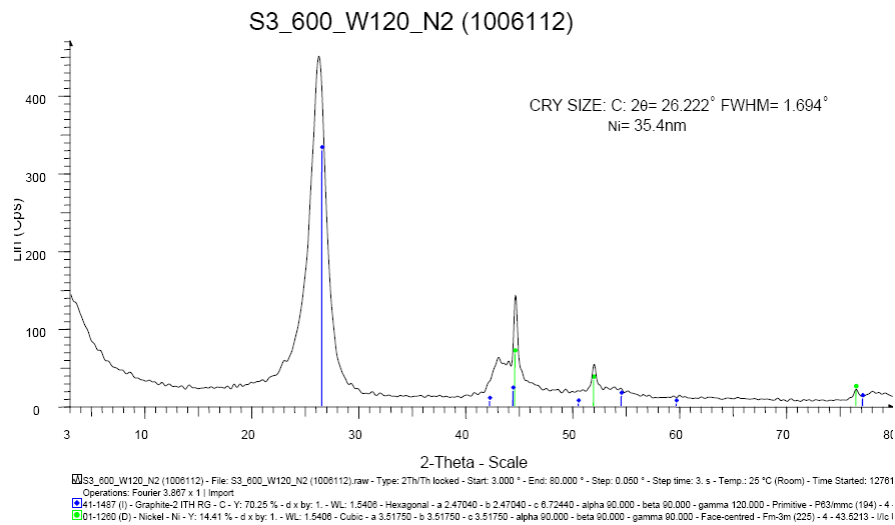


Figura V.21—XRD $\text{CH}_4:\text{N}_2$ (1:1), 600 °C y $120 \text{ L}_\text{N}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

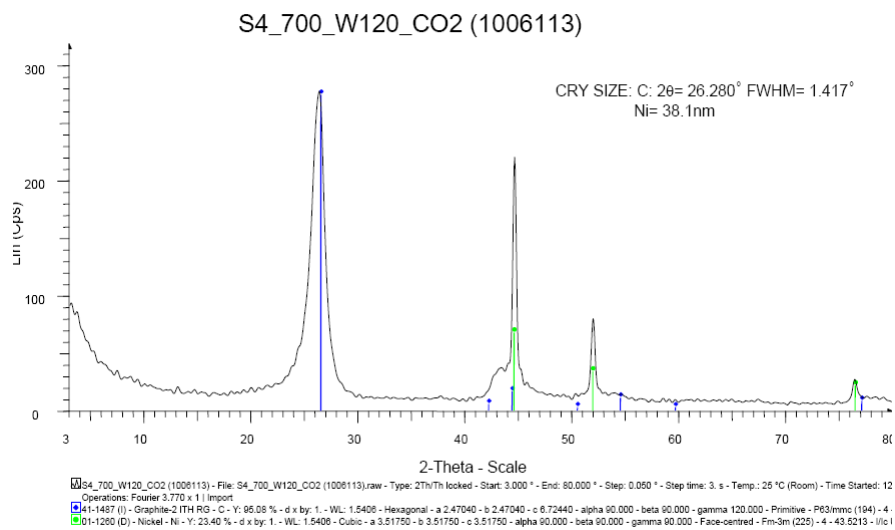


Figura V.22—XRD $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (1:1), 700 °C y $120 \text{ L}_\text{N}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

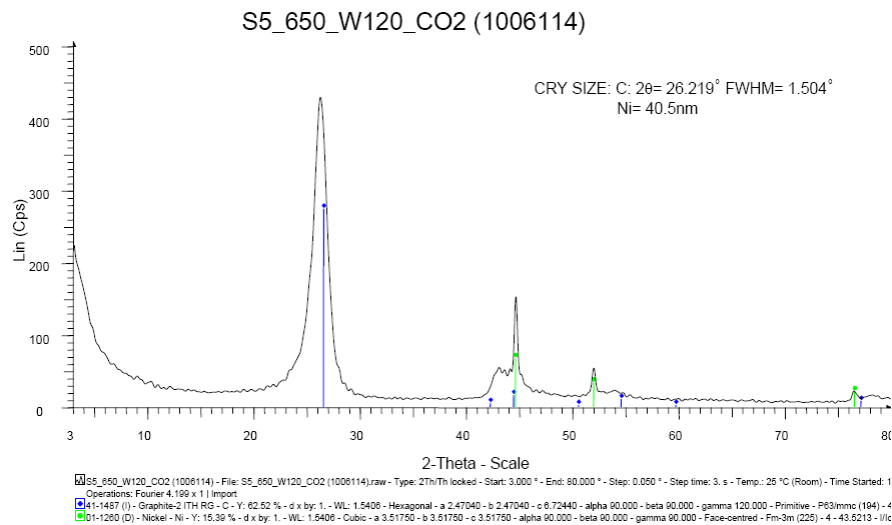


Figura V.23—XRD CH₄:CO₂ (1:1), 650 °C y 120 L_N·h⁻¹·g_{cat}⁻¹

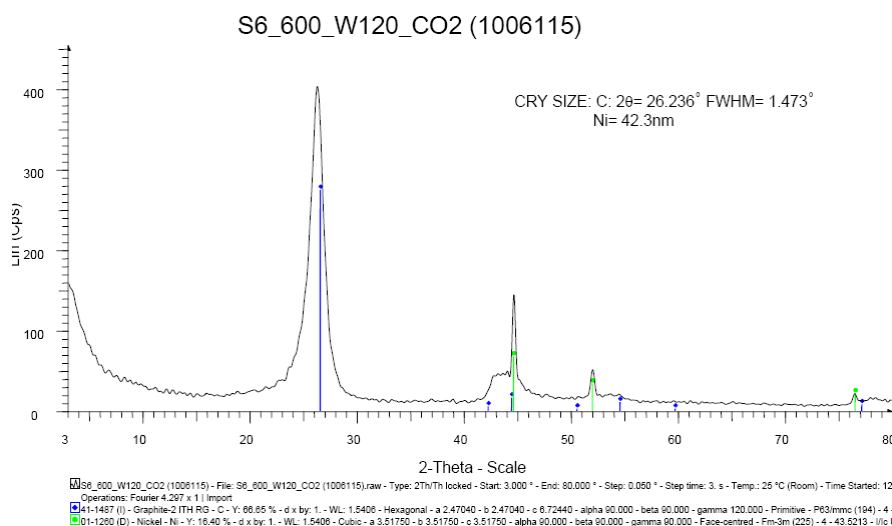


Figura V.24—XRD CH₄:CO₂ (1:1), 600 °C y 120 L_N·h⁻¹·g_{cat}⁻¹

En la *Tabla V.1* 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. 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 gráfico 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.

Tabla V.1 Parámetros estructurales determinados mediante XRD del carbono depositado tras reacción DCM y DCB a distintas temperaturas.

		XRD	
		Lc (nm)	d ₀₀₂ (nm)
CH ₄ + N ₂	600	4,8	0,3394
	650	5,1	0,3392
	700	5,5	0,3388
CH ₄ + CO ₂	600	5,5	0,3393
	650	5,4	0,3395
	700	5,8	0,3387

4 Adsorción de N₂ a 77 K (BET)

En la *Tabla V.2* 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 m²/g, y 94 y 110 m²/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.

Tabla V.2 Parámetros texturales determinados adsorción de N₂ del carbono depositado tras reacción DCM y DCB a distintas temperaturas.

		Adsorción N ₂	
		S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
CH ₄ + N ₂	600	105	0,252
	650	95	0,271
	700	89	0,357
CH ₄ + CO ₂	600	1050	0,283
	650	110	0,255
	700	94	0,300

