



Escuela Universitaria
de Ingeniería Técnica
Industrial de Zaragoza



Instituto de Carboquímica
Dpto. de Energía y
Medioambiente



Curso 2010-2011 - Septiembre de 2011

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE METANO EN LECHO FLUIDIZADO A PARTIR DE CATALIZADORES BASADOS EN HIERRO

Autor: D. Alberto J. Lázaro Legarre

Directores: Dra. Dña. Isabel Suelves Laiglesia

D. Daniel Torres Gamarra

D. Saúl de Llobet Cucalón

Ponente: Dña. M^a Isabel Ángeles Teruel Maicas

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a:

Dra. Dña. M^a Jesús Lázaro Elorri, Directora del Instituto de Carboquímica, por la oportunidad que me ha supuesto poder realizar el presente Proyecto en estas instalaciones.

Dra. Dña. Isabel Suelves Laiglesia, D. Daniel Torres Gamarra y D. Saúl de Llobet Cucalón, Directores por el CSIC, por su dedicación e inestimable ayuda, sin los cuales no hubiera sido posible la realización de este Proyecto.

Dña. M^a Isabel Ángeles Teruel Maicas, profesora del Departamento de Química Orgánica y Química Física de la E.U.I.T.I.Z, Directora y Coordinadora del Proyecto en la Universidad.

Al laboratorio 3, por esos ratos de trabajo en tan grata compañía y al resto del personal del Instituto de Carboquímica por la buena acogida que me brindaron.

A mis padres, hermano y familia por su apoyo incondicional en todos los momentos que los he necesitado.

A mis amigos, por ser como sois, soportarme y aceptarme, no cambiéis nunca.

A mi abuelo Ricardo, por darme fuerzas allá donde estés.

RESUMEN

La actual preocupación por el cambio climático ha provocado la necesidad de desarrollar un nuevo modelo energético, distinto al actual, en el que los combustibles de origen fósil queden aparcados por una fuente de energía más limpia. Este nuevo modelo energético, insertado dentro de la llamada *economía del hidrógeno*, presenta al H₂ como un nuevo vector energético limpio una vez producido.

En este sentido, la Descomposición Catalítica de Metano (DCM) obtiene H₂ a partir de recursos fósiles sin producir CO₂, como tecnología de transición a una economía de H₂. A través de la DCM, no sólo se obtiene H₂ libre de CO₂ sino que dependiendo del catalizador utilizado también se obtiene carbono con interesantes propiedades estructurales y morfológicas, el cual posee aplicaciones potenciales en el campo de la energía, electrónica o mecánica.

El presente Proyecto Final de Carrera: "Producción de hidrógeno mediante Descomposición Catalítica de Metano en lecho fluidizado a partir de catalizadores basados en hierro", se ha llevado a cabo en el Instituto de Carboquímica, perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas en Zaragoza, donde actualmente se estudian los beneficios potenciales del proceso DCM y las características de sus productos.

En este Proyecto se estudia el comportamiento del catalizador Fe₂O₃:Al₂O₃ (50:50, mol) en una instalación de lecho fluidizado, analizando el efecto de diferentes parámetros como la carga de catalizador, la velocidad espacial, la temperatura de ensayo o la concentración de la alimentación en mezclas N₂-CH₄ sobre la producción de H₂ y el tipo de material carbonoso generado.

De este modo, se ha podido llevar a cabo la DCM en régimen de fluidización sin observarse taponamiento del lecho, problema que influía negativamente en la escalabilidad del proceso, obteniéndose valores aceptables en la producción de H₂. Por otro lado, la caracterización del material carbonoso generado, ha demostrado la formación de nanotubos de carbono, lo que conferiría al material un alto valor añadido.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos del Proyecto.....	2
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1. El efecto invernadero	4
2.1.1. Gases implicados en el efecto invernadero	5
2.1.2. Fuentes de emisión de CO ₂	5
2.2. Economía del hidrógeno.....	7
2.2.1. Hidrógeno como vector energético	7
2.2.2. Producción industrial de hidrógeno	8
2.3. Descomposición Catalítica de Metano (DCM).....	10
2.3.1. Aspectos termodinámicos de la DCM.....	11
2.3.2. Descomposición catalítica sobre catalizadores carbonosos .	12
2.3.3. Descomposición catalítica sobre catalizadores metálicos....	13
2.3.4. Reactores para la DCM	16
2.4. La fluidización	18
2.4.1. Evolución de un lecho con la velocidad del gas.....	18
2.4.2. Fluidización parcial y velocidad de mínima fluidización	21
2.4.3. Ventajas y desventajas de los lechos fluidizados	21
2.4.4. Placa distribuidora	22
2.4.5. Tipos de partículas según su comportamiento fluido	22
3. SISTEMA EXPERIMENTAL	25
3.1. Instalación de DCM en lecho fluidizado	25
3.1.1. Reactor	26
3.1.2. Sistema de calefacción	27
3.1.3. Alimentación de gases	28
3.1.4. Análisis cromatográfico.....	29

3.2. Descripción experimental	30
3.2.1. Preparación del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50)	30
3.2.2. Protocolo de ensayos de DCM	32
3.2.3. Condiciones de fluidización	35
3.3. Cálculos	36
3.3.1. Determinación de hidrógeno y metano	36
3.3.2. Cálculo de la conversión de metano	37
3.3.3. Cálculo del volumen de hidrógeno producido	37
3.3.4. Cálculo del peso de carbono producido	38
3.4. Técnicas de caracterización	38
3.4.1. Difraccion de Rayos X (XRD)	38
3.4.2. Caracterizacion superficial. Adsorción con N_2	40
3.4.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	41
4. RESULTADOS	43
4.1. Estudio fluidodinámico. Condiciones de trabajo	43
4.1.1. Caracterización fluidodinamica del producto carbonoso	43
4.1.2. Determinación del flujo de fluidización	47
4.2. Descomposición Catalítica de Metano	53
4.2.1. Influencia de la carga de catalizador	53
4.2.2. Influencia de la velocidad espacial	55
4.2.3. Influencia de la temperatura	57
4.2.4. Influencia de la concentración de la alimentación (mezclas N_2-CH_4)	58
4.2.5. Producción de H_2	60
4.2.6. Pérdida de carga en el lecho	62
4.3. Caracterización químico física del carbono producido	63
4.3.1. Análisis de Difraccion de Rayos X (XRD)	63
4.3.2. Caracterización superficial. Adsorción con N_2	64
4.3.3. Microscopía electronica de barrido (SEM)	65
5. CONCLUSIONES	67

6. BIBLIOGRAFÍA.....	69
7. ANEXOS	72
7.1. Informes completos	72
7.1.1. Difracción de rayos X (XRD)	72
7.1.2. Caracterización superficial. Adsorción de N ₂	74
7.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	82
7.1.4. Distribución del tamaño de partícula (ensayo A06)	84
7.2. Ensayos DCM (datos completos)	85

1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1.- Introducción

La aceptación científica y social del fenómeno denominado como cambio climático ha provocado la necesidad de desarrollar un nuevo modelo energético diferente al actual, el cual se caracteriza por el uso intensivo de combustibles de origen fósil (carbón, petróleo, gas y biomasa) y la consecuente generación de gases de efecto invernadero, principalmente CO₂ (en motores de explosión se emiten 44 gr. de CO₂ por cada 12 gr. de carbono contenidos en el carburante).

Actualmente se presenta una alternativa futura para el aprovechamiento de los hidrocarburos basada en los avances tecnológicos que podría confluir en un sector energético industrial totalmente nuevo. Esta nueva alternativa está insertada dentro de la llamada *economía del hidrógeno* y en las técnicas emergentes de captura y secuestro de CO₂. En este contexto, el H₂ se presenta como un vector energético limpio una vez producido.

Todo el H₂ de la tierra se encuentra combinado con otros elementos químicos para formar diversos compuestos, en particular H₂O, hidrocarburos, hidratos de carbono, carbonatos, sulfatos, etc. La producción de H₂ elemental requiere métodos de reducción química que son energéticamente caros. De hecho, en todos ellos se consume más energía que la obtenida posteriormente al ocurrir la oxidación del H₂ generado. En la actualidad el método más barato y tecnológicamente desplegado para la producción de H₂ a escala industrial se lleva a cabo mediante reformado con vapor de agua (SRM) de gas natural a muy alta temperatura; proceso en el que eliminar el CO₂ generado supone el 40% de la energía del proceso y el encarecimiento del H₂ producido.

En este sentido, la Descomposición Catalítica de Metano (DCM) plantea obtener H₂ a partir de recursos fósiles sin producir CO₂ (CH₄ → C + 2H₂), como tecnología de transición a una economía de H₂. A través de la DCM, no sólo se obtiene H₂ libre de CO₂ sino que dependiendo del catalizador utilizado también se obtiene carbono sólido con interesantes propiedades

estructurales y morfológicas, el cual posee aplicaciones potenciales en el campo de la energía, electrónica o mecánica. Una comparación realizada frente al método convencional SRM, incluyendo el status tecnológico, la eficiencia y la gestión y coste del carbono obtenido evidencia las ventajas de la DCM sobre el más desarrollado SRM [1].

Se ha demostrado que la cinética de la descomposición térmica mejora considerablemente utilizando catalizadores. La mayor ventaja de este proceso radica en la mayor flexibilidad de la selección de las características del carbono producido. El uso de catalizadores metálicos, reduce la temperatura de operación considerablemente, obteniendo una mayor conversión de metano que con otros catalizadores carbonosos, además de obtener un carbono de mayor calidad [2].

Los beneficios potenciales del proceso DCM justifican su estudio actual y eficiente desarrollo en el Instituto de Carboquímica perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas en Zaragoza, lugar en que ha sido realizado el presente Proyecto.

1.2.- Objetivos del Proyecto

El objetivo de este proyecto es estudiar el comportamiento del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50, mol) en una instalación de lecho fluidizado, analizando el efecto de diferentes parámetros como la carga de catalizador, la velocidad espacial, la temperatura de ensayo o la concentración de la alimentación en mezclas $\text{N}_2\text{-CH}_4$ sobre la producción de H_2 y el tipo de material carbonoso generado.

Dentro de este objetivo global, se pueden enumerar los siguientes objetivos:

- Determinación de las condiciones óptimas de trabajo para la DCM en lecho fluidizado sobre el catalizador de base metálica, $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$, obtenido en el laboratorio mediante el método de fusión (apdo. 4.2.).
- Estudio fluidodinámico del lecho de reacción incluyendo cálculos teóricos y experimentales a partir de fluidización con N_2 (apdo. 4.1.2.), y un estudio del comportamiento fluidodinámico del material carbonoso generado durante la DCM (apdo. 4.1.1.).

- Caracterización químico física del carbono producido mediante diversas técnicas como la difracción de rayos X (XRD) (apdo. 4.3.1), la caracterización superficial mediante adsorción de N₂ (apdo. 4.3.2) o la microscopía electrónica de barrido (SEM) (apdo. 4.3.3).

2.- ANTECEDENTES

2.1.- El efecto invernadero

El efecto invernadero es un fenómeno en el que determinados gases atmosféricos mantienen la temperatura del planeta, al retener parte de la energía que el suelo emite al haber sido previamente calentado por la radiación solar. El aumento de la concentración de dióxido de carbono (CO_2) proveniente del uso de combustibles fósiles, ha provocado la intensificación del fenómeno con el consecuente aumento de la temperatura global, el derretimiento de los hielos polares y el aumento del nivel de los océanos.

Durante el siglo XX la temperatura media de la tierra aumentó $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (véase Figura 2.1). Es necesario señalar que estos son datos medios referidos al conjunto del planeta y que los efectos del cambio climático pueden ser más patentes en algunas zonas. En la península ibérica, el aumento de las temperaturas en el pasado siglo fue de $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y está previsto que aumenten por encima de la media mundial [3].

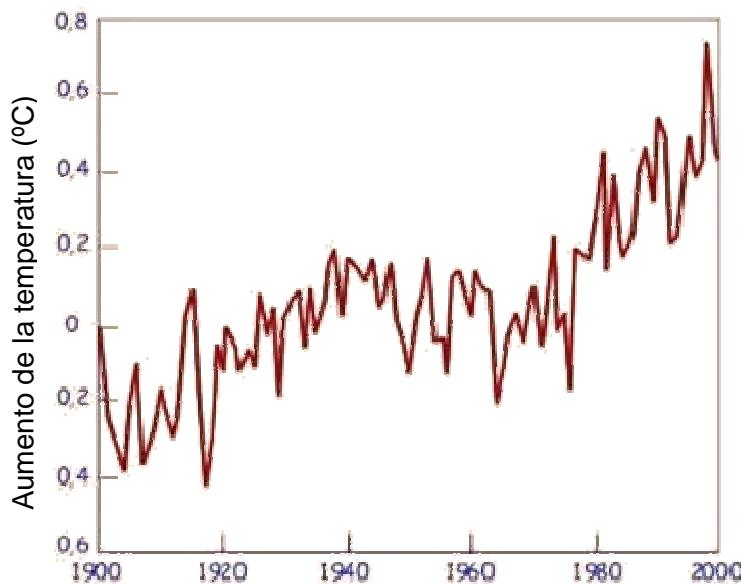


Figura 2.1 - Evolución de la temperatura global media anual durante el siglo XX, a partir de termómetros de superficie, en $^{\circ}\text{C}$. Se parte de un valor de referencia 0 en 1900 (fuente GISS, NASA) [4].

2.1.1.- Gases implicados en el efecto invernadero

Los gases responsables del aumento del efecto invernadero son principalmente: vapor de agua, dióxido de carbono, metano, óxidos de nitrógeno, ozonos y clorofluorocarbonos (CFC's).

En la Tabla 2.1 se muestran los principales gases de efecto invernadero, su tiempo de vida y su contribución al calentamiento global [5].

Gas	Fuente emisora	Tiempo de vida (años)	Contribución al calentamiento (%)
CO ₂	Combustibles fósiles, deforestación, destrucción de suelos	500	54
CH ₄	Ganado, biomasa, arrozales, escapes de gasolina, minería	7 - 10	12
N ₂ O	Combustibles fósiles, cultivos, deforestación	140 - 190	6
CFC's	Refrigeración, aire acondicionado, aerosoles, espumas plásticas	65 - 110	20
O ₃ y otros	Fotoquímicos, automóviles, etc.	horas - días	8

Tabla 2.1 - Gases de efecto invernadero y su contribución al calentamiento

El vapor de agua es el principal gas captor de calor en la atmósfera. Sin embargo, como su concentración en la atmósfera es bastante alta (1-5%), las aportaciones de dicho gas a consecuencia de las actividades humanas producen una pequeña desviación sobre el efecto invernadero global. Por el contrario, la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera es tan pequeña (0,036%) que una aportación relativamente grande de CO₂ de origen antropogénico, afecta significativamente a la cantidad de calor absorbida por la atmósfera.

2.1.2.- Fuentes de emisión de CO₂

La tasa actual de emisiones antropogénicas de CO₂ es aproximadamente un 25% de la tasa natural de reciclado del CO₂ atmosférico a través de la fotosíntesis terrestre. Aunque en el ciclo completo carbono-CO₂ se han de contabilizar además los intercambios físicos y químicos con los océanos, la cifra anterior revela la existencia de una fuerte perturbación artificial en un ciclo natural cuyo componente atmosférico juega un papel importante en el

efecto invernadero, y por ende en el calentamiento del planeta. Las cifras de concentración molar de CO₂ en el aire han crecido con tendencia cada vez más acentuada desde principios del siglo XX, superando ya las 380 ppm molares:

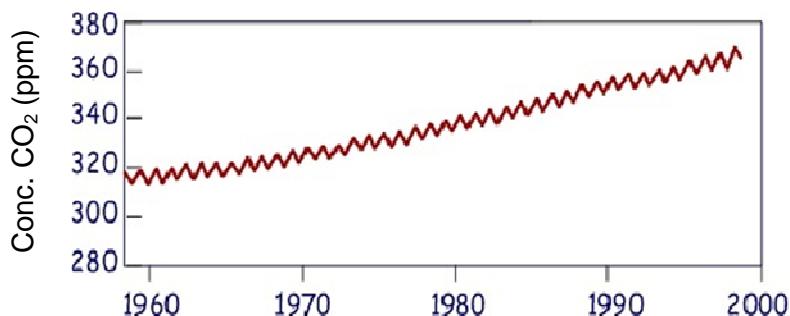


Figura 2.2 - Evolución de la concentración de CO₂, en partes por millón molares (o volumétricas), según el observatorio de Mauna Loa (Hawai).

La mayoría de las emisiones de CO₂ provienen del sector energético. Esto es debido a la utilización masiva de combustibles fósiles como vector energético mundial. El carbón, el petróleo y el gas natural son quemados para tal efecto en calderas, fábricas, motores de combustión interna y centrales térmicas entre otros con el fin de liberar la energía que han acumulado a lo largo de millones de años.

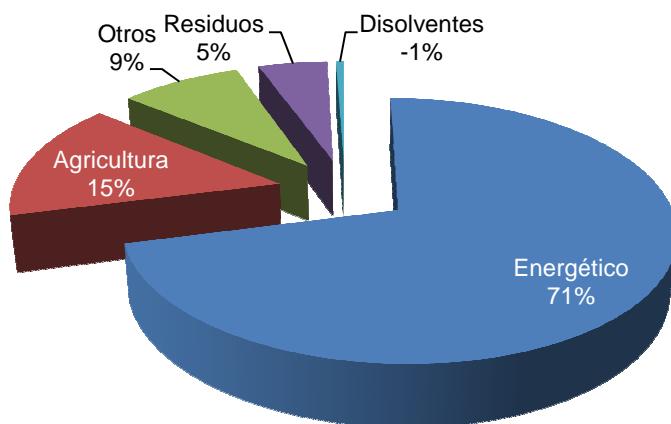


Figura 2.3 - Distribución porcentual de emisiones de CO₂ por sectores [6].

2.2.- Economía del hidrógeno

2.2.1.- Hidrógeno como vector energético

Se denomina *vector energético* a aquellas sustancias o dispositivos que almacenan energía de tal manera que ésta pueda liberarse posteriormente de forma controlada. Se diferencian de las fuentes primarias de energía en que, a diferencia de éstas, se trata de productos manufacturados, en los que previamente se ha invertido una determinada cantidad de energía para su elaboración [7]. En este contexto, puede definirse la *economía del hidrógeno* como un modelo económico energético alternativo al uso de combustibles fósiles, en el cual la energía, para su uso básico en los medios de transporte, se almacena como H₂.

El H₂ es el vector energético que más atención está acaparando en este sentido, aunque solo puede considerarse limpio si la energía necesaria para su producción proviene a su vez de fuentes de energía limpias. Comparado el H₂ con otros combustibles, éste posee el nivel de ignición más elevado, es decir, tiene mayor facilidad para entrar en combustión con el oxígeno. Al ser un gas muy ligero, su contenido energético por unidad de volumen es inferior; por ejemplo, 1 litro de hidrógeno equivale a 0.268 litros de gasolina o 0.3 litros de gas natural. Si valoramos el contenido energético por unidad de peso, observamos que es elevado respecto a otros combustibles, veamos este ejemplo, 1 kilogramo de hidrógeno equivale a 2.78 kilogramos de gasolina o 3.14 kilogramos de gas natural [8].

Si se desarrolla la *economía del hidrógeno* el mayor incremento de la producción será con destino a la automoción y el transporte y parcialmente a la generación de electricidad, todo ello por la utilización de la pila de combustible; sistema electroquímico que convierte directamente la energía química del hidrógeno al reaccionar con oxígeno, en electricidad. La principal ventaja es el alto rendimiento que se puede obtener en el proceso. Muy superior al de la combustión, que para la producción de energía tiene como límite el ciclo de Carnot.

2.2.2.- Producción industrial de hidrógeno

El hidrógeno es un elemento esencial en la industria actual y su producción mundial se estima en unos 20 millones de toneladas anuales. En la actualidad, el método más barato y tecnológicamente desplegado para la producción de hidrógeno a escala industrial se lleva a cabo en unas tres cuartas partes del total mediante reformado con vapor de agua (SRM) de gas natural o destilados ligeros a muy alta temperatura (debido a la importancia industrial del mismo, este método se describe brevemente en el apdo. 2.2.2.1.); siendo también dignos de mencionar los procesos de oxidación parcial de hidrocarburos y la gasificación de carbón por métodos análogos. La Descomposición Catalítica de Metano (DCM), alternativa al proceso convencional SRM, y objeto de estudio en el presente Proyecto, será descrita detalladamente en el apdo. 2.3.

Respecto a los recursos empleados para la producción mundial de H_2 , éste se obtiene a partir de combustibles fósiles en un 96% (carbón, petróleo y gas natural) y mediante electrólisis en un 4%, aunque debe tenerse en cuenta que la electricidad de la hidrólisis se genera principalmente mediante la quema de los primeros, con una eficiencia del proceso de sólo el 30%.

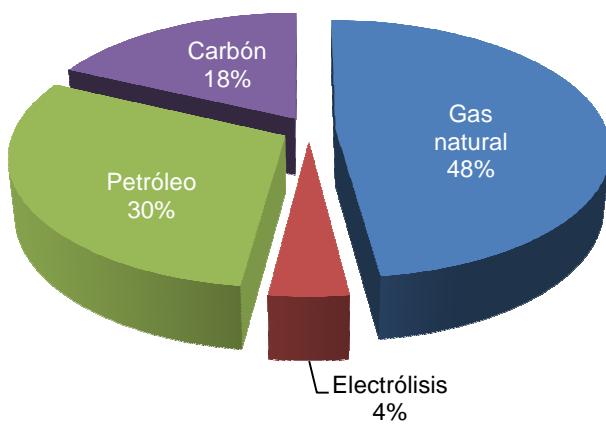


Figura 2.4 - Fuentes de producción industrial de hidrógeno

Finalmente se enumeran todos los procesos de producción industrial de H_2 :

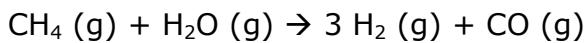
- Procesos convencionales
 - Reformado por vapor de agua de gas natural (SRM)
 - Gasificación del carbón (CG)

- Oxidación parcial de las fracciones pesadas del petróleo (POX)
- Proceso hierro-vapor
- Electrólisis del agua
- Procesos avanzados
 - Electrólisis de vapor de a alta temperatura (HTE)
 - Gasificación y cambio electroquímico
 - Gasificación de carbón combinada con electrólisis a alta temperatura (CG-HTE)
 - Craqueo térmico de gas natural (DCM)
 - Craqueo térmico de carbón

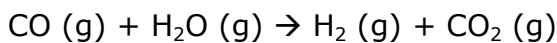
2.2.2.1.- Reformado Catalítico con Vapor de Agua (SRM)

El proceso SRM consiste en reaccionar metano (de gas natural) con vapor de agua produciendo CO e H₂ (*gas de síntesis*) dentro de un reformador con catalizador de Ni [9]. La reacción es limitada por el equilibrio y es altamente endotérmica requiriendo una entrada de calor de 60 Kcal/mol CH₄ incluyendo el calor necesario para producir vapor a partir de agua líquida. El CO es cambiado más tarde con vapor de agua (reacción de cambio agua-gas) para formar hidrógeno adicional y CO₂ con pequeñas cantidades de CO. El gas CO₂ puede ser separado del hidrógeno por varios métodos siendo la adsorción por cambio de presión (PSA) el método de separación más económico. El CO₂ es secuestrado por descarbonización de la mezcla de gases para producir vapor de hidrógeno limpio, lo que implica la existencia de un subsistema de captura de dióxido de carbono. El proceso básicamente representa la conversión catalítica del metano y agua (vapor) en tres pasos principales:

1 Reformado catalítico de metano con vapor de agua:

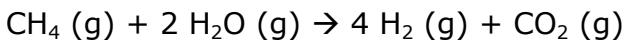


2 Reacción de cambio de CO por vapor de agua (reacción cambio agua-gas):



3 Purificación del gas: eliminación del CO₂ del gas de síntesis y secuestro..

El conjunto de la reacción de producción de H₂ por SRM es entonces:



A continuación se muestra un diagrama simplificado del proceso:

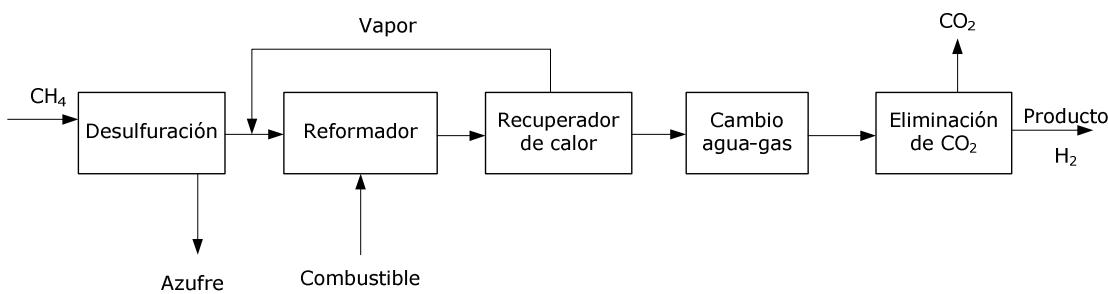


Figura 2.5 - Diagrama de bloques del proceso convencional de reformado con vapor de agua de metano.

Para conseguir la máxima conversión de metano en los productos, el proceso generalmente emplea una relación vapor de agua/carbono de 3-5, temperatura de 800-1000 °C y presión de 35 atm.

El reformado catalítico con vapor de agua usa el 30-40 % del total del gas natural. No se obtiene ningún subproducto valioso en el proceso y no se eliminan por completo las emisiones de CO₂: alcanzan 0.35-0.45 m³ por cada m³ de hidrógeno producido y, su duración y alcance es un problema medioambiental.

2.3.- Descomposición Catalítica de Metano (DCM)

Durante años atrás se ha hecho la pregunta de por qué deberíamos producir decenas de millones de toneladas de CO₂ para luego gastar cientos de millones de dólares tratándolo para evitar mayores riesgos medioambientales, cuando la producción de esté se podría evitar desde la primera etapa. Una posible solución que recientemente atrajo la atención de los investigadores es la producción de hidrógeno y carbono libre de CO₂ a través de la Descomposición Catalítica de Metano (DCM) [11].

Este proceso ha sido usado para la producción de negro de carbono e hidrógeno usándose como combustible gaseoso adicional. El proceso fue practicado usando contacto directo del gas contra una superficie de ladrillo a temperaturas elevadas (por encima de los 1500°C).

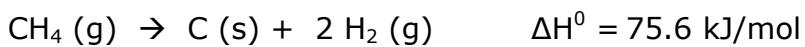
Posteriormente, se introdujo la utilización de catalizadores para reducir la temperatura máxima de descomposición de metano e hidrocarburos ligeros. Por ejemplo, diferentes autores comenzaron este estudio utilizando alúmina, silica-alúmina, silica-magnesia y otros a temperaturas entre 800-1000°C [12].

También han sido presentados en la literatura los datos en DCM usando catalizadores basados en Co, Cr, Ni, Fe, Pt, Pd y Rh [13, 14]. En todos los casos, el carbono producido es quemado de la superficie del catalizador para regenerar su actividad inicial. En este sentido, estos procesos muestran ventajas no significativas sobre el proceso convencional debido a las grandes emisiones de CO₂ [15].

Recientemente se estudia la descomposición térmica catalítica de metano sobre varios catalizadores y soportes incluyendo catalizadores basados en Pt, Mo, Fe, Cu, Ni y Co usándose reactores de flujo continuo [16, 17, 18].

2.3.1.- Aspectos termodinámicos de la DTC de metano

La reacción de DCM es un proceso moderadamente endotérmico y por lo tanto necesita menos de un 10% del calor de combustión de metano para realizar el proceso.



Wang y Cols. en 1996 [19], basándose en la energía libre de Gibbs, calcularon la temperatura mínima teórica para la descomposición del metano, que resultó ser de 557°C.

Posteriormente Weimer y Cols. en el 2000 [20], llegaron a la conclusión de que era necesario alcanzar temperaturas superiores a los 1327°C para conseguir la disociación total de hidrógeno y coque.

La utilización de sistemas catalizadores nos permite acelerar aquellas reacciones que son termodinámicamente favorables sin poder desplazar el

equilibrio. Así, la descomposición térmica se puede llevar a cabo mediante catalizadores carbonosos o metálicos con el fin de reducir la temperatura de descomposición del metano alrededor de 700-1100°C. Nos encontramos entonces ante una catálisis heterogénea en la que catalizador y reactantes (gas natural o metano) se encuentran en diferente fase.

Se debe tener en cuenta que el carbono producido en la reacción de descomposición de metano también cataliza el proceso, es decir, es en parte autocatalítica.

Existe, por lo tanto, un elevado potencial para incrementar significativamente el rendimiento de la reacción de DCM, particularmente, mediante la optimización del proceso y del catalizador y una mejor interpretación de la naturaleza de la acción catalítica de las especies carbonosas.

2.3.2.- Descomposición catalítica sobre catalizadores carbonosos

Los catalizadores carbonosos en comparación con los catalizadores metálicos ofrecen una evidente ventaja, a priori, debido a su mayor disponibilidad, durabilidad y bajo coste. Además, no sufren envenenamiento por azufre y pueden soportar temperaturas mucho mayores [11].

La descomposición de metano tiene lugar sobre las partículas de carbono catalíticamente activas con la producción de gases ricos en hidrógeno y carbono depositado en la superficie de las partículas del carbón original. Las características más importantes del proceso son las siguientes:

- El carbono producido puede ser usado como precursor catalítico, con lo que el proceso puede ser auto consistente.
- El carbono obtenido no contiene impurezas metálicas procedentes del catalizador en forma de óxidos o carburos metálicos.
- Mayor flexibilidad del gas natural empleado en cuanto a su pureza, ya que no existen problemas de envenenamiento por azufre.

- Existe una amplia variedad con características muy distintas que ofrecen opciones variadas en cuanto a la calidad final del producto carbonoso.
- Coste menor.

Dentro de este grupo de catalizadores se encuentra un amplio rango de carbones activos (AC), negros de humo (CB) o “carbon black”, grafitos microcristalino y nanoestructuras de carbón [21, 22, 23].

Los datos experimentales evidencian una tendencia general de la creciente actividad catalítica en la reacción de la descomposición de metano con el aumento en el área superficial del catalizador carbonoso, lo que señala la naturaleza catalítica heterogénea de la reacción. Los catalizadores basados en AC muestran una actividad catalítica relativamente alta a temperaturas de 850-900°C. A este rango de temperatura y tiempos de residencia de pocos segundos la concentración inicial de hidrógeno en el gas de salida del reactor catalítico (de lecho fijo o fluidizado) usando partículas de AC es del 50-60% (balance al metano no reaccionado). La actividad catalítica, sin embargo, cae sincrónicamente con la pérdida en el área superficial del catalizador, debido a la deposición de especies carbonosas catalíticamente inactivas productos del metano. El tratamiento posterior de la muestra de carbono desactivado con vapor de agua y/o CO₂ a 900-1000°C incrementa drásticamente su área superficial y restaura completamente su actividad catalítica inicial (el área superficial del carbono después del tratamiento podría ser tan alta como de 600m²/g). [24, 25]

Experimentalmente a escala de banco, se obtuvo la conclusión de que la descomposición sostenible de metano sobre catalizadores carbonosos a temperaturas elevadas es posible mientras las partículas de este mantengan cierta área superficial [24].

2.3.3.- Descomposición catalítica sobre catalizadores metálicos

Debido a la elevada fuerza del enlace C-H (440 KJ/mol), el metano es una de las moléculas orgánicas más estables: la disociación térmica del metano requeriría temperaturas superiores a los 1000°C. Se han utilizado, según la

diferente bibliografía al respecto, catalizadores basados en diferentes metales de transición con el fin de reducir la temperatura máxima en la descomposición térmica [11, 22].

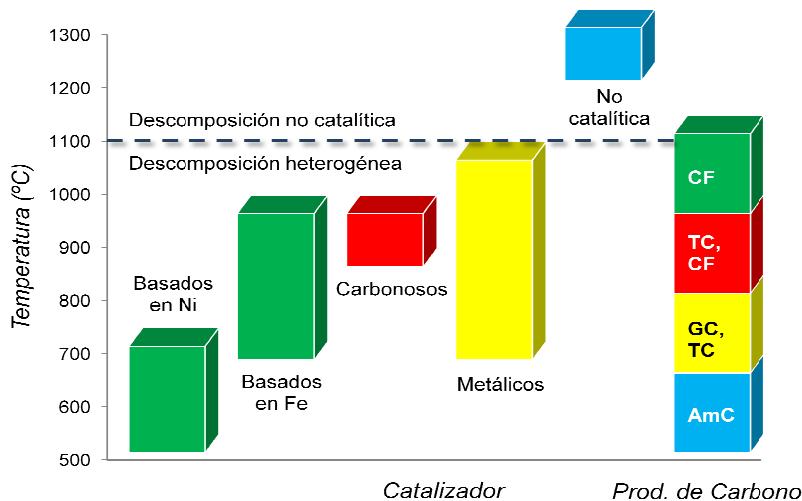


Figura 2.6 Rangos de temperatura (°C) por tipos de catalizador y productos de carbono obtenidos. Catalizadores: 1) basados en Ni; 2) basados en Fe; 3) carbonosos; 4) resumen de datos relacionados con catalizadores basados en Co, Ni, Fe, Pd, Pt, Cr, Ru, Mo y W; 5) descomposición no catalítica. Productos de carbono: CF) filamentos de carbono; TC) carbono turboestrático; GC) carbono grafítico; AmC) carbono amorfico.

En la Figura 2.6 queda reflejado gran parte de los datos bibliográficos sobre la catálisis, referentes a los rangos de temperatura y los productos de carbono en la descomposición térmica de metano. Los catalizadores basados en Fe han atraído la atención de una mayoría de los investigadores en este campo debido a su alta actividad catalítica y la capacidad de producir nanotubos de carbono (CNT) a temperaturas moderadas (680 - 950 °C) [26].

Los catalizadores basados en Ni presentan una alta actividad catalítica y la capacidad de producir filamentos de carbono (CF) o nanotubos de carbono (CNT) a temperaturas moderadas (500-700 °C) [27].

La principal característica de la acción catalítica es que las partículas metálicas del catalizador se encuentran localizadas en el extremo de los crecientes CNT y, en la mayoría de los casos son arrastrados por el soporte (esto podría dar lugar a un consumo indeseable de metales altamente costosos). La desactivación del catalizador ocurre cuando las partículas

metálicas son encapsuladas por capas grafíticas no reactivas. La descomposición de metano en catalizadores metálicos puede también producir otras formas de carbono, incluyendo carbono grafítico, turboestrático y carbídico, que ocurre usualmente a elevadas temperaturas y viene acompañado por una rápida desactivación del catalizador debido al bloqueo de sus centros activos por depósitos de carbono. En todos los casos, el carbono producido ha de ser quemado y eliminado de la superficie del catalizador para regenerar su actividad inicial.

En la práctica, la fase activa del catalizador se compone de óxidos metálicos (NiO , Fe_2O_3 ...) dispersados sobre el soporte (Al_2O_3 , MgO , SiO_2 ...) que previamente a la reacción de descomposición de metano son reducidos a la forma metálica (Ni, Fe...). Esta reducción se denomina etapa de inducción y va acompañada con la formación de óxidos de carbono. La reducción de los óxidos metálicos se lleva a cabo con H_2 gas antes de la reacción. La descomposición de metano es catalizada por la fase activa en forma metálica. Durante el transcurso de la reacción (después de un máximo inicial) se produce el agotamiento de la fase metálica catalíticamente activa en una etapa de descomposición estable en la que el carbono producido bloquea los centros activos del catalizador.

Alternativamente, el carbono se puede gasificar con vapor para producir una cantidad adicional de hidrógeno. En cualquier caso, la cantidad de CO_2 producido es comparable con otros procesos (reformado). Otro problema serio sobre la regeneración del catalizador metálico es la contaminación del hidrógeno con óxidos de carbono, lo que requiere una etapa adicional de purificación.

Frente a catalizadores carbonos, los catalizadores metálicos ofrecen una mayor actividad catalítica, exhibiendo una actividad inicial extremadamente alta en la reacción de descomposición de metano. Además, la estructura del producto de carbono obtenido puede determinarse en función de las condiciones de operación y la composición de la fase activa del catalizador metálico obedeciendo a una mayor estructuración molecular que en el caso de catalizadores carbonos. La utilización de catalizadores metálicos

repercute, por lo tanto, en la formación de compuestos de mejores y más variadas propiedades, lo que incrementa su valor comercial.

2.3.4.- Reactores para la DCM

Existen varias opciones en cuanto al tipo de reactor, pero todos ellos deben permitir la producción industrial de hidrógeno a gran escala con retirada de producto de carbono y catalizador desactivado y obtención de hidrógeno gas de alta pureza o mezcla de gases rica en hidrógeno, ambos de forma continua o semicontinua.

A continuación se describen los tipos de reactor más utilizados en la DCM.

2.3.4.1.- Reactor de lecho fijo

Son ampliamente usados en refinerías para la pirolisis de hidrocarburos. Su mayor desventaja es la deposición del carbón en la zona de reacción lo que provoca una rápida obstrucción del reactor.

Debido a la posible adherencia del carbón a la pared del reactor, sólo materiales con mínima actividad catalítica hacia la DCM son apropiados. Tubos de cerámica o cuarzo son más ventajosos en comparación con tubos de naturaleza metálica, ya que el hierro y sus aleaciones, son catalíticamente activos.

2.3.4.2.- Reactores de lecho eruptivo

En el caso de los reactores de lecho eruptivo, los hidrocarburos de alimentación entran desde una pequeña boquilla a la base del lecho catalítico a elevada velocidad, creando una fase diluida en el centro del núcleo. Al aplicar una temperatura alrededor de 850°C la conversión de metano está alrededor del 7% debido a que los tiempos de contacto son muy pequeños entre las partículas de carbón y los hidrocarburos dentro del reactor.

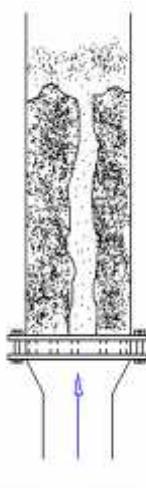


Figura 2.7 - Reactor de lecho eruptivo [28].

2.3.4.3.- Reactores de lecho fluidizado

Un sistema de lecho fluidizado proporciona flujo constante de sólidos a través de la zona de reacción, lo que le hace particularmente adecuado para la continua adición o retirada de partículas de carbón desde el reactor. Este tipo de reactor es muy similar al proceso de craqueo catalítico de fuel, FCC, llevado a cabo en la industria petroquímica.

En el reactor de lecho fluidizado, el lecho de finas partículas de carbón se comportan como un cuerpo mezclado de líquido dando alta transferencia de calor y masa entre las partículas del catalizador y el hidrocarburo.

Con este reactor, se obtienen conversiones desde el 40% hasta más del 55%, además de conseguir una buena deposición del carbón sobre el catalizador. Por ello resulta ser el más apropiado para la descomposición térmica catalítica (En el apdo. 2.4. del presente Proyecto se explica con detalle el funcionamiento del reactor de lecho fluidizado).

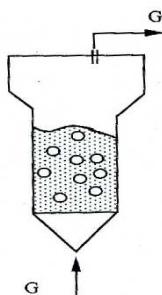


Figura 2.8 Reactor lecho fluidizado.

2.3.4.4.- Reactores rotatorios

El reactor de rotación es una unidad de transformación que gira sobre su eje en el que una transformación química se lleva a cabo entre el gas y los sólidos que fluyen a través de la unidad, por lo general a alta temperatura.

Se pueden diferenciar dos categorías de reactores rotatorios dependiendo de la posición del eje de rotación, así pues existen reactores rotatorios con inclinación respecto al eje de rotación o reactores rotatorios sin inclinación respecto al eje de rotación.

Los reactores con inclinación del lecho respecto al eje presentan un ligero ángulo de inclinación y los sólidos pasan a través del lecho debido a la rotación, a la influencia de la gravedad y a veces favorecidos por la ayuda de deflectores.

El otro tipo de reactor rotatorio, sin inclinación respecto al eje de rotación, es horizontal. Estas unidades tienen una gran flexibilidad de uso en la que una parte del lecho puede tener un tipo de flujo, mientras que en otra sección puede haber un tipo diferente de flujo. Además, los flujos de sólidos se pueden mover a contra-corriente o a corriente favorable.

Si está inclinado se pueden observar diferentes tipos de movimiento del sólido en el interior del lecho. Cuando el lecho está colocado horizontalmente, se observa una mejor mezcla de los sólidos ya que la rotación horizontal permite que los sólidos se desplacen longitudinalmente respecto al eje de giro, consiguiendo una mezcla más homogénea y distribuida a lo largo del lecho.

2.4.- La fluidización

2.4.1.- Evolución de un lecho con la velocidad del gas

En un reactor de lecho fluidizado una corriente de fluido atraviesa en sentido ascendente un lecho de partículas. El empuje del gas mantiene las partículas en suspensión y hace que el lecho de partículas tenga un comportamiento similar a un fluido, lo que le da su nombre. Además, aparecen habitualmente unas burbujas de gas, características de este tipo de reactor [29].

Cuando se va aumentando la velocidad de una corriente ascendente de gas que atraviesa un lecho de partículas, se suelen observar una serie de etapas. Un parámetro que permite identificar bastante bien cada una de las etapas es la caída de presión del gas en el lecho, que variará como se muestra en la Figura 2.9:

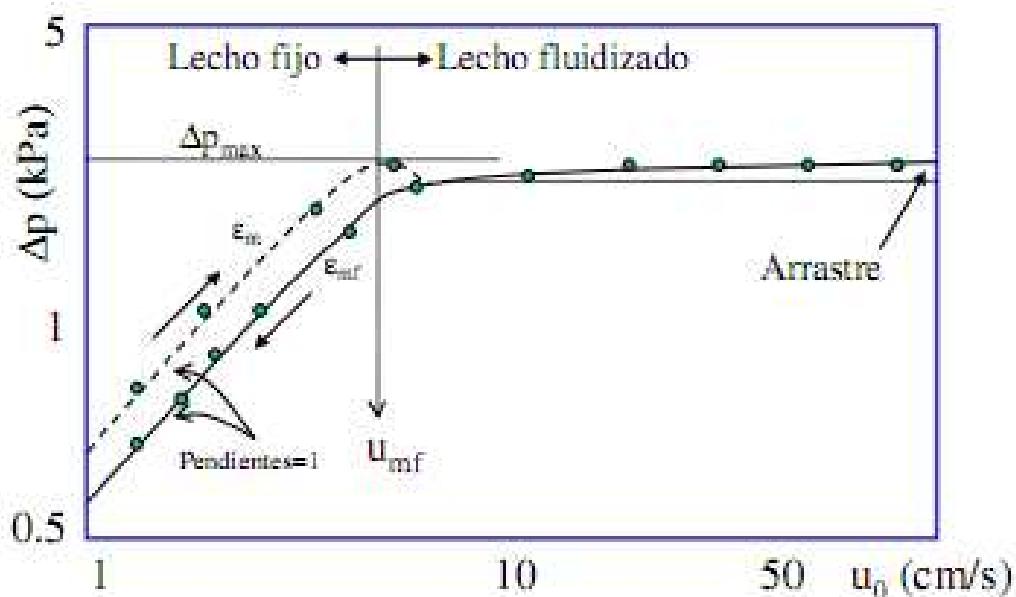


Figura 2.9 Caída de presión en el lecho (ΔP) en función de la velocidad del gas (u).

A velocidades del gas suficientemente bajas se tiene un lecho fijo, en el que la caída de presión variará siguiendo la ecuación de Ergun:

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu u}{(\phi d_p)^2} + 1.75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho_g u^2}{\phi d_p}$$

Donde ΔP es la caída de presión, L la altura del lecho, ε la porosidad, μ la viscosidad del gas, u la velocidad del gas, referido a la sección transversal del lecho, ρ_g la densidad del gas, ρ_p el tamaño de partícula y ϕ la esfericidad (área de la esfera de igual volumen/área de la partícula).

Frecuentemente, dado el pequeño tamaño de partícula, el flujo de gas es laminar, por lo que sólo es significativo el primer sumando de la ecuación de Ergun, y en consecuencia ΔP varía linealmente con la velocidad del gas.

Cuando la fuerza de empuje del gas se aproxima al peso de las partículas, éstas quedan como suspendidas en el gas. En ocasiones se produce también un aumento de la porosidad del lecho. La caída de presión

máxima teórica (ΔP_{max}) que se puede producir viene dada por W/A , siendo W el peso del sólido en el lecho y A la sección transversal del mismo. En ese momento se alcanza el estado de fluidización incipiente, y la velocidad del gas (referida al área transversal total) a la que esto sucede se denomina "velocidad de mínima fluidización" (u_{mf}). La determinación de u_{mf} se puede realizar a partir de medidas experimentales de ΔP frente a u , extrapolando la zona lineal hasta el corte con la horizontal correspondiente a ΔP_{max} , como se indica en la Figura 2.9.

Cuando la velocidad del gas es mayor que u_{mf} se observa normalmente que una parte del gas pasa en forma de burbujas, que ascienden en el lecho y se rompen al llegar a la superficie del mismo, de forma similar a un líquido hirviendo. Cuando el lecho fluidiza así se denomina "de lecho burbujeante" o de "burbujeo". Si en vez de un fluido gaseoso, se utiliza un líquido, no aparecen burbujas, sino que simplemente la porosidad del lecho aumenta continuamente al aumentar la velocidad del líquido.

Si se continúa aumentando la velocidad del gas, se produce un arrastre cada vez mayor de sólido, hasta llegar a una situación en la que no se puede mantener el lecho, produciéndose el arrastre de todas las partículas alimentadas.

En un lecho fluidizado se observan una serie de comportamientos similares a los de un líquido (Figura 2.10): a) si se arroja un cuerpo más denso que el lecho, éste se hunde, y flota si es más ligero; b) si se hace un orificio, el sólido sale como un chorro perpendicular a la pared; si se comunican dos lechos, tienden a alcanzar el mismo nivel; c) si se inclina el recipiente, la superficie se mantiene aproximadamente horizontal:

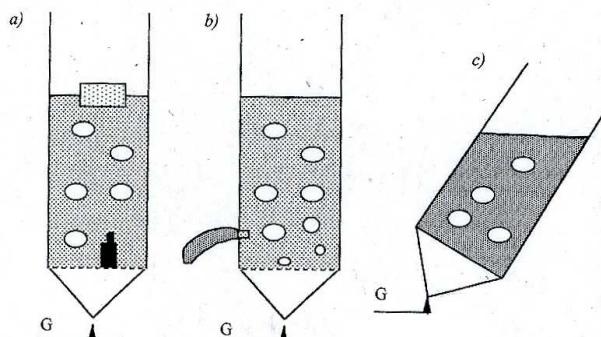


Figura 2.10 Comportamiento de un lecho en estado fluidizado.

2.4.2.- Fluidización parcial y velocidad mínima de fluidización

Este fenómeno se da en lechos donde existe amplia distribución del tamaño de partícula. Al aumentar la velocidad del gas, las partículas más pesadas (mayor tamaño) se quedan estáticas, mientras que las intermedias fluidizan. La velocidad mínima de fluidización por lo tanto debería ser determinada para la determinación real de tamaños del sólido del lecho [30].

A partir de un caudal mínimo de gas (caudal mínimo de fluidización) el lecho empieza a fluidizar. La teoría indica que este caudal debe contrarrestar el peso de las partículas del lecho por lo que la caída de presión que se dará en el lecho será el cociente entre el peso de catalizador y el área transversal del reactor. Esta pérdida de carga es constante para cualquier flujo de gas y en realidad nunca se llega a alcanzar el valor de pérdida de carga teórica aunque nos indica el valor máximo que se puede obtener.

Hasta que el lecho no está fluidizado, la pérdida de carga aumenta hasta el momento en el que el lecho fluidiza, a partir de este momento la pérdida de carga se debe mantener constante. La velocidad a la que la perdida de carga se vuelve constante se denomina “velocidad de mínima fluidización”.

2.4.3.- Ventajas y desventajas de los lechos fluidizados

2.4.3.1.- Ventajas

- La intensa mezcla del sólido, que facilita que el conjunto del lecho sea prácticamente isotermo, incluso en reacciones muy exotérmicas.
- La agitación del sólido facilita la obtención de altos coeficientes de transferencia de calor entre el lecho y las superficies en contacto con el mismo, lo que permite retirar o aportar calor con facilidad.
- Son adecuados para reacciones muy exotérmicas, o aquellas en que interese mantener un estricto control de la temperatura.
- El uso de partículas pequeñas, con las que un lecho fijo produciría una pérdida de carga inaceptable.

2.4.3.2.- Desventajas

- Parte del gas de las burbujas puede llegar a salir sin haber reaccionado con el sólido.
- Se puede producir retromezcla de los gases, lo que en el caso de reacciones en serie se traduce en pérdidas de rendimiento a productos intermedios.
- Existen sólidos que pueden presentar tendencia a la aglomeración si la temperatura de operación en el reactor es próxima a la de fusión, lo que dificulta la fluidización.
- Existencia de erosión debido a la intensa agitación, lo que puede producir elutriación, de ahí que se tengan que utilizar partículas con cierta dureza.

2.4.4.- Placa distribuidora

Un elemento fundamental para el adecuado funcionamiento del lecho es la placa distribuidora, sobre la cual se soporta el sólido y a través de la cual se distribuye el gas al lecho. Se utiliza una gran variedad de tipos de placa distribuidora, entre los que se pueden citar los siguientes como los más comunes: placas perforadas, lechos de partículas más gruesas que las utilizadas en el lecho fluidizado soportados sobre el anterior o sobre una rejilla, redes de tuberías perforadas, placas porosas, placas de campana...

Para evitar la formación de canales preferenciales, la placa distribuidora debe proporcionar una cierta caída de presión, que se toma alrededor de un tercio de la producida por el lecho fluidizado. Si las partículas utilizadas propenden a formar canales preferenciales, esta pérdida de carga deberá ser mayor, o podrá ser menor si fluidizan correctamente con facilidad.

2.4.5.- Tipos de partículas según su comportamiento fluido

El comportamiento del lecho depende de tres variables, la densidad del sólido, la densidad del gas y el tamaño de partícula del sólido. Según estas variables definimos el sólido en un de las cuatro categorías de la clasificación de Geldart.

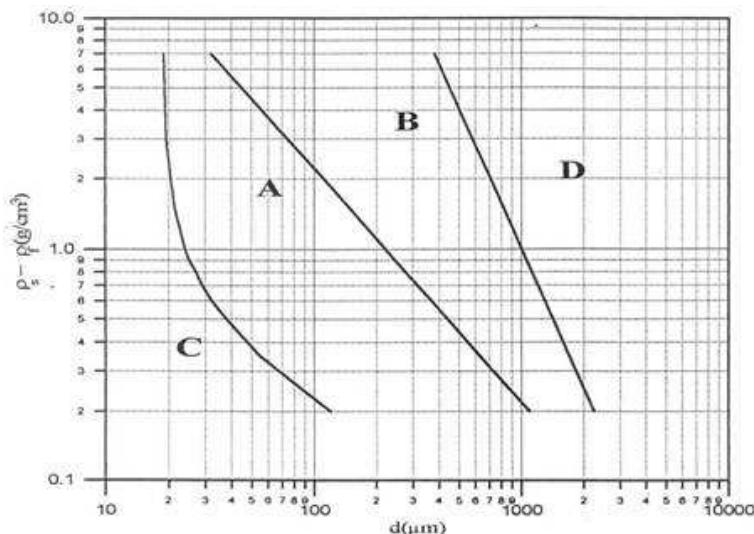


Figura 2.11 Clasificación Geldart de los tipos de sólidos según su fluidización. La fluidización se verá condicionada por las densidades del sólido y del gas circulante, además del diámetro de partícula del sólido. [19]

Los cuatro tipos de sólidos son los siguientes:

- **A (aireables).** Desde que se alcanza la velocidad mínima de fluidización y hasta que se comienzan a observar burbujas en el lecho (velocidad mínima de burbujeo), existe un intervalo en el que, al aumentar la velocidad del gas, se produce simplemente una expansión y aumento de la porosidad del lecho. Los catalizadores empleados en el proceso FCC (craqueo catalítico en lecho fluidizado) presentan este comportamiento.
- **B (burbujeantes).** Las burbujas aparecen en cuanto la velocidad del gas supera la mínima de fluidización. Un material que presenta habitualmente este comportamiento es la arena.
- **C (cohesivos).** Se trata de partículas muy pequeñas, entre las que se generan fuertes interacciones. Al intentar fluidizar este tipo de sólidos se generan canalizaciones que producen una mala fluidización. Ejemplos de este tipo de comportamiento son el talco o la harina.
- **D (densos).** Son partículas gruesas o muy densas, que dan también lugar a canales preferenciales y formación de grandes burbujas, que explotan con fuerza al llegar a la parte superior del lecho. Con facilidad, en lechos no muy grandes, estas burbujas ocupan toda el área transversal del reactor. Para fluidizar este tipo de sólidos se requerirían grandes caudales

de gas, que normalmente no interesan. A menudo se utilizan reactores de lecho eruptivo.

Aunque la separación entre los cuatro tipos de sólido no es perfecta, y resulta afectada por aspectos como la distribución de tamaños de partícula, la clasificación anterior permite hacerse una idea del comportamiento que cabe esperar de un sólido cuando se utiliza en un lecho fluidizado.

El comportamiento de las distintas partículas sería el que se muestra a continuación dependiendo de la velocidad del gas y del tamaño de las partículas:

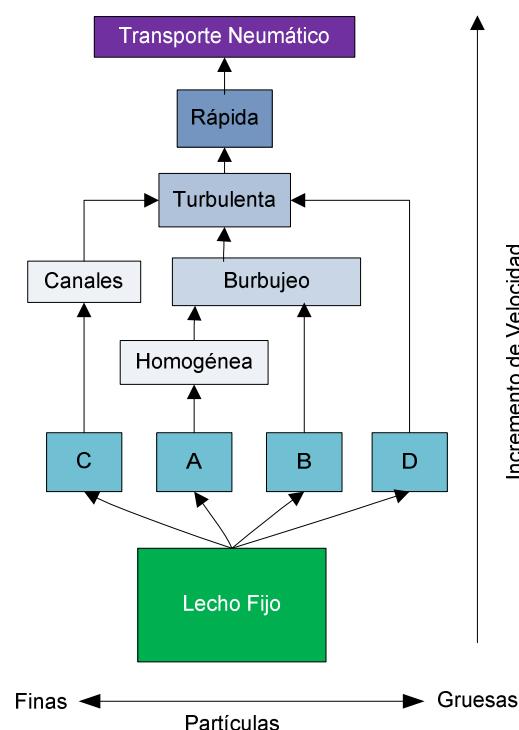


Figura 2.12 El comportamiento de partículas en función del tamaño y de la velocidad del gas [31]

3.- SISTEMA EXPERIMENTAL

Todos los experimentos que han sido realizados en el presente Proyecto se han llevado a cabo en una planta piloto perteneciente al Instituto de Carboquímica de Zaragoza del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. A continuación se describirá detalladamente cada parte de la misma, así como se describirán la preparación del catalizador utilizado, el protocolo de ensayo de DCM, las condiciones de fluidización y los cálculos realizados para el presente estudio. Finalmente se describen los sistemas analíticos utilizados para la caracterización de las muestras sólidas.

3.1.- Instalación de DCM en lecho fluidizado

El sistema de reacción, Figuras 3.1 y 3.2, está formado por un reactor tubular, dividido en dos por una placa interior perforada, por tres hornos (precalentador de gases y horno principal), tres líneas de suministro de gas (N_2 , CH_4 , H_2), un sistema de medida y control de temperatura (horno y precalentador), y un sistema de medida y registro de presión absoluta y diferencial acoplados al sistema de reacción. Todo el sistema de reacción se soporta en una estructura metálica de 1200 x 790 x 2000 mm.



Figura 3.1 - Planta piloto de DCM en lecho fluidizado.

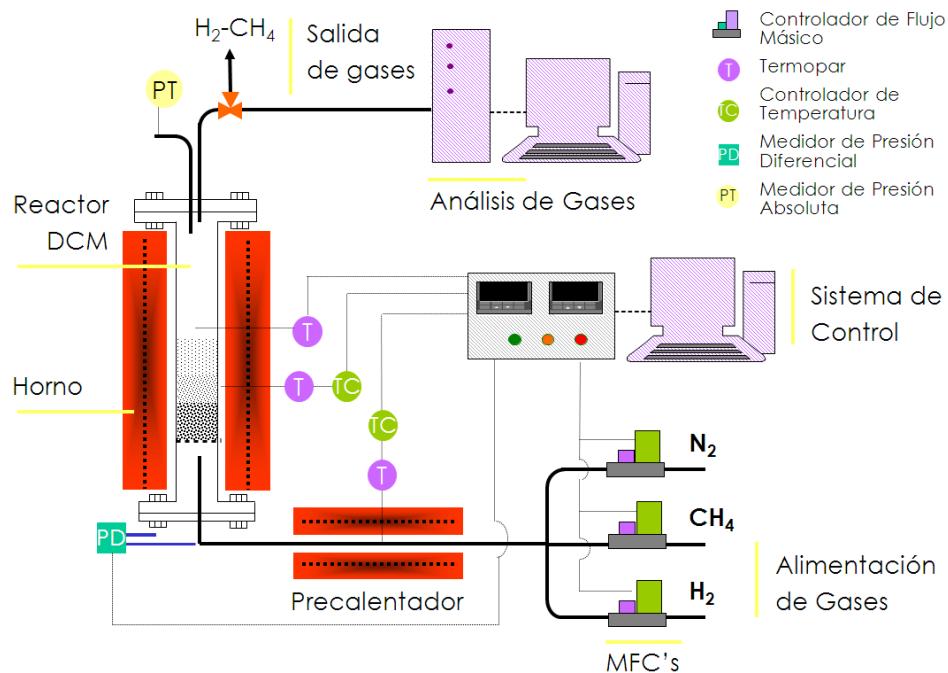


Figura 3.2 - Diagrama de flujo de la planta piloto de DCM en lecho fluidizado.

3.1.1.- Reactor

Los experimentos se realizaron en un reactor tubular de Kanthal de 604 mm de longitud, 64 de diámetro y 4,5 mm de espesor. El Kanthal es una aleación de metales tratada para formar una capa de óxidos estables a muy alta temperatura, que evita su desprendimiento durante la reacción llevada a cabo a elevadas temperaturas. Esto permite trabajar con temperaturas cercanas a los 1000°C, mayores a las que se han utilizado a lo largo del Proyecto. En la Figura 3.3 se describen los componentes del mismo:

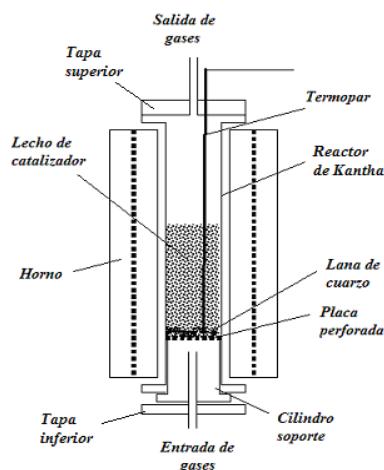


Figura 3.3 - Componentes del sistema de reacción.

La placa perforada se introduce al reactor desde la parte inferior, cuya misión es la distribución homogénea del gas en el lecho, evitando la formación de canales preferenciales. La placa tiene un diámetro de 54 mm, un espesor de 3 mm y está asentada sobre un cilindro mecanizado de 265 mm de altura que la aloja en el centro del reactor. Una capa fina de lana refractaria impide que el catalizador o el material carbonoso generado obstruyan las perforaciones de la placa.

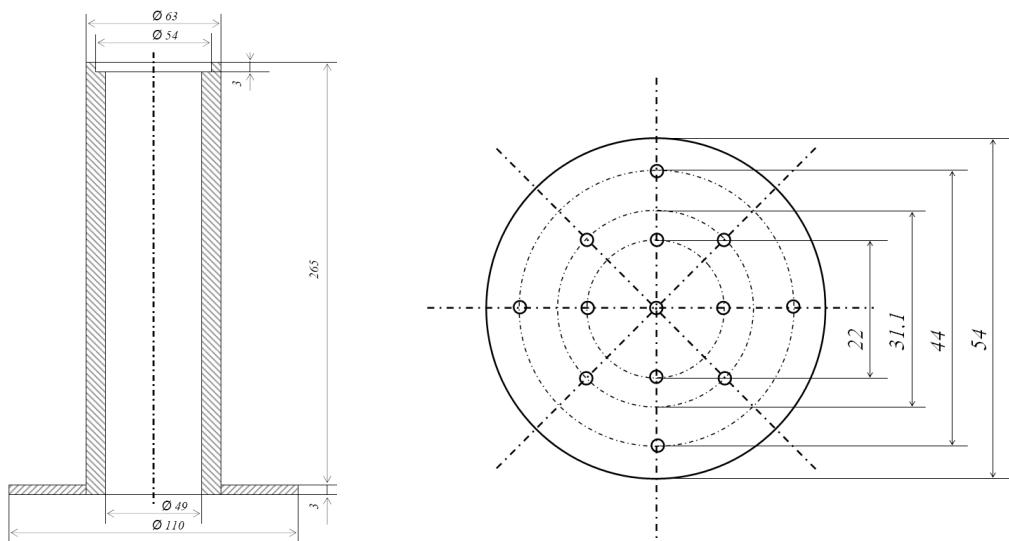


Figura 3.4 - Cilindro soporte y placa perforada.

Como se ha visto en la Figura 3.3, el reactor y el cilindro soporte quedan confinados entre dos bridas ciegas o tapas. A través de la brida superior se introducen un termopar que alcanza la placa perforada, la conexión del manómetro de reloj (BOURDON) para medir la presión absoluta del sistema, y la salida de los gases a través de una tubería que está conectada con un quemador de gases. A ambos extremos del reactor se acoplan los terminales de un medidor de presión diferencial que registra la perdida de carga producida en el lecho. Desde la brida inferior se alimentan los gases al reactor, previo paso por el precalentador.

3.1.2.- Sistema de calefacción

El sistema de calefacción está constituido por los hornos del precalentador y los del reactor. El primero está formado por dos módulos cilíndricos de fibra cerámica de la marca "Watlow", cuyo modelo es "V0401A12A", separados entre sí por una arandela termorresistente (Figura 3.5, izda.). Cada módulo

suministra una potencia de 444W conectado a una tensión de 120 Voltios, y puede trabajar a temperaturas superiores a 1000°C. Por el interior de estos módulos circulan los gases que posteriormente se introducirán en el reactor por una tubería de acero completamente calorifugada. La función del precalentador es elevar la temperatura de los mismos hasta los 450°C.

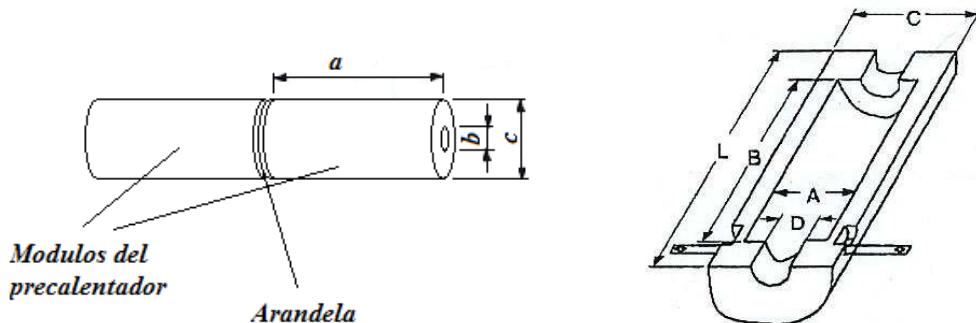


Figura 3.5 - Hornos del sistema de calefacción. Izda.: precalentador constituido por dos módulos de calefacción. Dimensiones: $a = 305$ mm; $b = 26$ mm y $c = 75$ mm. Dcha.: Sección longitudinal del horno del reactor. Dimensiones: $A = 127$ mm; $B = 457$ mm; $C = 229$ mm; $D = 89$ mm y $L = 584$ mm.

Para calentar el reactor se utiliza un horno cilíndrico de fibra cerámica de la marca "Watlow", modelo "VS105A185" (Figura 3.5, dcha.). Éste suministra una potencia de 1775 W conectado a una tensión de 240 Voltios, y está capacitado para trabajar a más de 1000°C. Este horno está concebido para recubrir por completo al reactor tubular que queda alojado en su interior; y su función es calentar el lecho de reacción hasta la temperatura deseada tanto para la reducción del catalizador como para la reacción de DCM.

Para controlar la temperatura de los sistemas de calefacción se han utilizado termopares de tipo K (rango de temperatura de -200 °C a +1.372 °C y buena resistencia a la oxidación) y un controlador de temperatura.

3.1.3.- Alimentación de gases

Los gases a alimentar a la instalación para llevar a cabo la DCM son N₂, H₂ y CH₄. Éstos se suministran en botellas (Carburos Metálicos S.A.), con purezas superiores al 99,99% y quedan conectadas a la instalación por manorreductores a tuberías de poliamida y acero inoxidable.

En su camino al reactor los gases pasan por un filtro en té, colocado detrás de la llave de paso de cada gas, con el fin de eliminar las posibles

partículas que distorsionen un correcto funcionamiento del controlador de flujo.

Tras pasar por el filtro, el flujo de los gases se controla mediante unos medidores/controladores de caudal másico, de la marca "Bronkhorst", con precisión +/- 0,8% de la lectura, +/- 0,2% f.e. y campo de medida de 12 a 600 l/h; con una presión máxima de trabajo de 64 bar y un rango de temperaturas de -10 a 700 °C. El flujo de cada gas (N₂, H₂ y CH₄) se controla mediante su controlador correspondiente, para evitar el retroceso del gas en caso de sobrepresión en el reactor y el deterioro de los controladores se colocan válvulas antirretorno en los mismos.

El caudal de entrada de cada gas está monitorizado de forma porcentual a través del programa informático "ICB-Planta 485", el cual trabaja en un intervalo de caudales de 0 a 600 l/h.

3.1.4.- Análisis cromatográfico

Para comprobar el grado de conversión de CH₄ y la producción de H₂, se analizan los gases de salida mediante cromatografía de gases. Se ha utilizado un cromatógrafo Varian CP-4900, el cual, emplea Helio y Argón como gases portadores y permite analizar los gases de salida de forma discontinua.

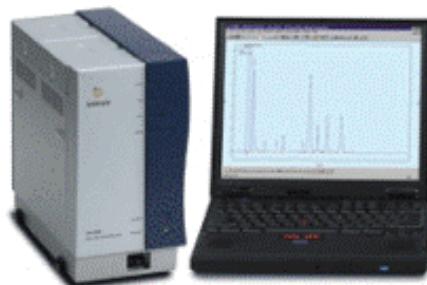


Figura 3.6 - Cromatógrafo Varian CP-4900. Departamento de Energía y Medio Ambiente del Instituto de Carboquímica.

3.2.- Descripción experimental

3.2.1.- Preparación del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_2$ (50:50)

Actualmente, dentro del Grupo de Conversión de Combustibles del ICB, existen dos líneas de investigación en cuanto a catalizadores empleados para la descomposición térmica catalítica. Se trata de los catalizadores metálicos por un lado, y de catalizadores carbonosos por otro. En este Proyecto se estudia el comportamiento de un catalizador metálico, el $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_2$ (50:50, mol).

La elección de este catalizador se ha hecho en función de los resultados obtenidos a escala banco, en los que se han probado diferentes composiciones de $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante varios métodos de preparación [2]. En este sentido se obtienen los mejores resultados para la composición 50:50 (mol) de los óxidos y la preparación por el método de fusión, el cual se describirá a continuación.

3.2.1.1.- Método de fusión

Se mezclan y pulverizan las cantidades estequiométricas de las sales de hierro: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y aluminio: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (calculadas en el apdo. 3.2.1.2.), en una capsula cerámica. Una vez mezcladas, se introducen en una mufla programada para mantener la temperatura a 350 °C durante una hora y posteriormente incrementar la temperatura a 450 °C durante 8 horas, donde tiene lugar la calcinación. Tras este intervalo de tiempo se deja enfriar el catalizador hasta temperatura ambiente.

El resultado de este proceso es un sólido uniforme compuesto por los óxidos de Fe y Al, (Fe_2O_3 y Al_2O_3) que se tamiza para separar el sólido en diferentes fracciones, de entre las cuales la 100-200 μm es la más utilizada y la que se selecciona para la experimentación del presente Proyecto.

Tras el tamizado y antes de utilizar el catalizador en la DCM, éste debe ser reducido. Para la reducción se utiliza H_2 gas a 550 °C durante tres horas, de forma que los óxidos de Fe son reducidos a la forma metálica y catalíticamente activa.

3.2.1.2.- Cálculos previos

Se quiere obtener $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50, mol), fases cuyos pesos moleculares son 159,68 g/mol para el Fe_2O_3 y 101,96 g/mol para el Al_2O_3 . Se parte de las sales $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ cuyo peso molecular es de 403,99 g/mol, y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con peso molecular de 375,13 g/mol.

Para conocer cuántos gramos de cada sal de partida se necesita adicionar, se calcula la masa de cada una por mol de catalizador de la siguiente manera:

$$g_{\text{sal}}/\text{mol}_{\text{cat}} = \frac{\% \text{fase}}{\text{Cat(mol)}} \cdot n \cdot PM_{\text{sal}}$$

Aplicando esta ecuación a los dos reactivos queda:

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	403,99 g
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,13 g
TOTAL	779,12 g

Nótese que para ambas fases se necesitan dos moles de sal de partida. Si se expresan de nuevo estos valores en porcentaje en masa de reactivo, se tiene:

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,519
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,481
TOTAL	1,00

A partir de estos últimos, se calculan directamente los gramos de reactivos necesarios dependiendo de los gramos de catalizador que se quiera preparar. A modo de ejemplo, en la Tabla 3.1 se muestran las cantidades de reactivos necesarias para cantidades determinadas de catalizador:

TOTAL (g)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)
5	2,6	2,4
10	5,2	4,8
25	13,0	12,0
50	25,9	24,1
100	51,9	48,1
250	129,6	120,4
500	259,3	240,7

Tabla 3.1 - Cantidad de reactivos necesarias para cantidades determinadas de catalizador.

3.2.2.- Protocolo de ensayos de DCM

El objetivo de los experimentos de DCM es el estudio del comportamiento del catalizador metálico $Fe_2O_3:Al_2O_3$ (50:50, mol). Se introduce al sistema catalizador fresco y se lleva a cabo la DCM para producir hidrógeno y material carbonoso nanoestructurado. A continuación se detallan las labores de carga de catalizador, reducción, reacción de DCM y de descarga del material carbonoso generado.

3.2.2.1.- Carga y prueba de estanqueidad

La carga de catalizador se realiza desde la parte superior del reactor, introduciéndose previamente una fina capa de lana cerámica refractaria, con el fin de evitar el taponamiento de las perforaciones de la placa.

Una vez cerrado el reactor se lleva a cabo una prueba de estanqueidad, sometiendo al sistema a una presión mayor a la de trabajo (2 bar en circuito cerrado). Una pérdida drástica de la presión es indicativo de la existencia de fugas en el sistema experimental; si por el contrario la presión permanece constante en el tiempo o no hay fugas apreciables se puede considerar estanco el sistema y proceder a la reducción del catalizador. Previo a esta etapa se calorifuga el reactor con manta refractaria para disminuir al máximo las pérdidas de calor.

3.2.2.2.- Reducción del catalizador

Para que el Fe_2O_3 adopte su forma catalíticamente activa (reducción de los óxidos de Fe a la forma metálica sobre la alúmina que actúa de soporte), necesita estar en contacto con H_2 durante tres horas a 750°C. Tanto en el calentamiento como en el periodo de 3 horas a 750°C se alimentan 80 l/h de H_2 , el cual elimina impurezas y crea una atmósfera reductora en el interior del mismo. Durante la reducción se debe controlar la temperatura del reactor a 750 °C y la del precalentador a 450 °C. Al concluir la etapa de reducción se cierra la entrada de H_2 y se abre paso a una corriente de N_2 hasta que reactor y precalentador llegan a temperatura ambiental.

3.2.2.3.- Reacción de DCM

Para llevar a cabo la DCM se necesita una temperatura de lecho de 800°C (óptima), a la que se llega en 60 minutos desde temperatura ambiente y con corriente de N₂, inerte para el catalizador y que permite una mejor homogeneización de la temperatura en el lecho. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo se alimenta CH₄ durante las 6 horas que dura la reacción de DCM, etapa en la que se debe controlar la estabilidad de las temperaturas establecidas (la fijada para el reactor y los 450 °C del precalentador). Concluido el ensayo se introduce N₂ para enfriar el reactor y el precalentador hasta temperatura ambiente.

La toma de muestra de los gases se realiza antes de la entrada en el quemador, donde éstos ya se encuentran a temperatura ambiente. Cada muestra se recoge en una bolsa de 0,6 l a la que previamente se ha hecho vacío. Se toman muestras a los 15 min, 30 min y 1, 2, 3, 4, 5 y 6 horas de ensayo.

A continuación se adjuntan las condiciones de los ensayos realizados para el presente Proyecto (incluyéndose descartados).

ID. Ensayo	Carga Cat. (gr)	Veloc. Esp. (1/g _{cat} ·h)	Caudal CH ₄ (l/h)	Caudal N ₂ (l/h)	T ^a (°C)	Tiempo (h)	C Total (gr)	C Total teó. (gr)	Pérdida masa (%)	Observaciones
A-01-AlFe	10	8,0	80	0	800	4	19,13	19,39	1,35	
A-02-AlFe	20	3,0	60	0	800	6	62,93	79,57	20,91	
A-03-AlFe	20	5,0	100	0	800	6	53,55	60,81	11,93	Taponamiento del reactor
A-04-AlFe	20	5,0	100	0	800	6	48,82	59,68	18,20	Desestabilización de la T ^a (pico T ^a)
A-05-AlFe	20	6,0	120	0	800	6	69,82	85,87	18,69	Taponamiento del reactor
A-06-AlFe	20	6,0	120	0	800	6	76,02	93,36	18,57	
A-07-AlFe	20	6,0	120	0	850	6	33,35	47,96	30,47	
A-08-AlFe	20	6,0	120	0	900	6	46,41	64,47	28,02	
A-09-AlFe	20	6,0	120	0	700	6	78,58	88,75	11,46	Taponamiento del reactor
A-10-AlFe	20	6,0	120	0	700	6	37,56	51,26	26,72	
A-11-AlFe	20	8,0	160	0	800	6	82,64	107,54	23,15	
A-12-AlFe	20	6,0	120	120	800	6	20,06	35,06	42,78	
A-13-AlFe	30	8,0	240	0	800	6	35,24	57,29	38,49	
A-14-AlFe	20	3,0	60	60	800	6	34,10	48,15	29,19	
A-15-AlFe	20	1,5	30	30	800	6	31,60	38,22	17,31	
A-16-AlFe	15	8,0	120	0	800	6	27,64	44,87	38,39	Arrastre del sólido carbonoso
A-17-AlFe	20	5,0	100	0	800	6	36,53	50,13	27,13	Taponamiento del reactor

Tabla 3.2 - Relación de ensayos DCM y condiciones de operación.

3.2.2.4.- Descarga del material sólido carbonoso

Una vez el reactor se encuentra a temperatura ambiental se procede a la descarga del material sólido carbonoso generado durante la reacción de DCM, el cual contiene al catalizador activo aún o inactivo. Para ello, se extraen las bridas superior e inferior y se retira el cilindro que soporta la placa perforada. El material carbonoso producido se separa de la lana refractaria de forma manual y se envasa correctamente etiquetado con el nombre y condiciones del ensayo.

3.2.3.- Condiciones de fluidización

Con el producto carbonoso obtenido en los diferentes experimentos, se realizan varias pruebas de fluidización para conocer su comportamiento fluidodinámico del material. Para ello se alimentan diferentes caudales de N_2 a temperatura de ensayo registrándose la perdida de carga generada en el lecho:

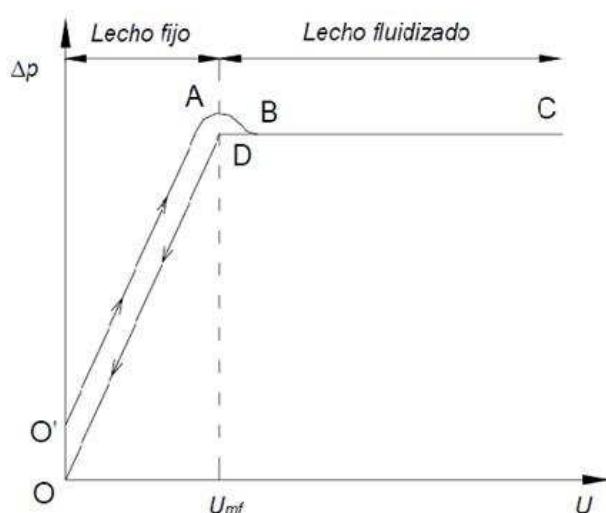


Figura 3.7 - Evolución de la pérdida de carga en el lecho con respecto de la velocidad superficial del gas

El procedimiento es el siguiente: se introduce lana refractaria en el reactor, y 95 gr. de sólido carbonoso (masa final media obtenida tras un ensayo óptimo de DCM). Tras una prueba de estanqueidad (descrita en el apartado 3.2.2.1), se toman valores de la presión en el reactor en relación al porcentaje de caudal de N_2 introducido a intervalos de un 1% de apertura de válvula (6 l/h) hasta observarse arrastre de sólido.

La presión inicial existente en el reactor debe corregirse mediante la realización de un blanco, registrándose la variación de la presión con el caudal alimentado en ausencia de lecho carbonoso. A partir del ajuste de los datos obtenidos de éste pueden obtenerse los datos reales de pérdida de carga en el lecho por diferencia.

3.3.- Cálculos

3.3.1.- Determinación de hidrógeno y metano

Para determinar la concentración de los gases a la salida del reactor se emplea un cromatógrafo de gases a partir del cual se puede determinar cuantitativamente el porcentaje en volumen de H_2 y CH_4 . El análisis cuantitativo del cromatógrafo nos proporciona medidas acerca de las áreas de pico de los analitos de las muestras (H_2 y CH_4) en comparación con el área de patrón. Para ello, se utilizan un patrón de metano y otro de hidrógeno con el fin de realizar las comparaciones con nuestras muestras constituidas principalmente por éstos. Así, la concentración de hidrógeno y de metano en cada muestra se calculan utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{Volumen } H_2 \text{ muestra} = \frac{\text{Área muestra} \cdot \% \text{Volumen de patrón}}{\text{Área patrón}} \quad \text{Ecuación [3.1]}$$

$$\% \text{Volumen } CH_4 \text{ muestra} = \frac{\text{Área muestra} \cdot \% \text{Volumen de patrón}}{\text{Área patrón}} \quad \text{Ecuación [3.2]}$$

Estos porcentajes deben ser corregidos en un volumen igual al 100%. A modo de ejemplo se incluyen los datos obtenidos para el ensayo A07 a los 15 minutos de reacción (véase tabla 3.3 y 3.4):

Calibrado Hidrógeno		Calibrado Metano	
Media	41312,3333	Media	11759
42234		12269	
41997		11249	
39706		-	

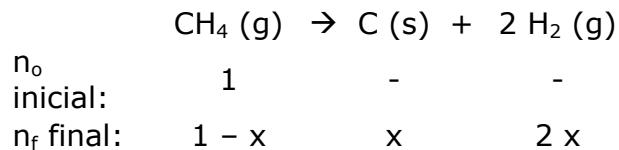
Tabla 3.3 – Áreas de pico obtenidas para cada patrón. Ensayo A07.

Tiempo (min)	Área H_2	% H_2	Área CH_4	% CH_4	suma %	% H_2 ajustado	% CH_4 ajustado
15	24264	58,73	5645	48,01	106,74	55,03	44,97

Tabla 3.4 – Porcentajes de H_2 y CH_4 ajustados obtenidos a 15 min para el ensayo A07.

3.3.2.- Cálculo de la conversión de metano

La reacción que se lleva a cabo en la DCM es la siguiente:



Los moles de gas a la salida son la suma de los moles de los productos y los reactivos finales en estado gas:

$$n_g = \text{mol}_{\text{gas final producto}} + \text{mol}_{\text{gas final reactivos}} = 2x + (1 - x) = 1 + x$$

Trabajando con resultados en % de volumen, se tiene una concentración de hidrógeno final:

$$[\text{H}_2] = \frac{2x}{1+x} \quad \text{[Ecuación 3.3]}$$

Obteniéndose la conversión de metano como:

$$\chi_{\text{CH}_4} = \frac{[\text{H}_2]}{(200 - [\text{H}_2])} \quad \text{[Ecuación 3.4]}$$

3.3.3.- Cálculo del volumen de hidrógeno producido

Para calcular el volumen de H_2 producido durante la reacción de DCM, en condiciones normales (25°C y presión atmosférica), se parte de la ecuación de gases ideales aplicada al H_2 :

$$P \cdot V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \cdot R \cdot T$$

El número de moles de hidrógeno vendrá determinado por la expresión:

$$n_{\text{H}_2} = 2 \cdot n_{\text{CH}_4} \cdot \chi_{\text{CH}_4}$$

Donde:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{v_{\text{eCH}_4}}{22,4 \text{ l}_N}$$

$$V_{\text{eCH}_4(g)} = Q_{\text{eCH}_4} \cdot t$$

Finalmente, el volumen de H_2 producido se calculará como:

$$V_{\text{H}_2} = \frac{2 \cdot \chi_{\text{CH}_4} \cdot Q_{\text{eCH}_4} \cdot t \cdot R \cdot T}{P \cdot 22,4 \text{ l}_N} \quad \text{Ecuación [3.5]}$$

Tomándose como ejemplo el ensayo A07 a los 15 minutos de reacción, se obtiene para una conversión de metano del 38%:

$$V_{H_2} = \frac{2 \cdot 0,38 \cdot 120 \frac{l_N}{h} \cdot 0,25h \cdot 0,082 \frac{atm \cdot l_N}{mol \cdot K} \cdot 298K}{1atm \cdot 22,4 \frac{l_N}{mol}} = 24,84 l_N$$

3.3.4.- Cálculo del peso de carbono producido

A partir de la conversión de metano calculada en el apartado 3.3.3 (Ecuación 3.4) se pueden obtener los gramos de producto carbonoso producidos durante la reacción de DCM a partir de la expresión:

$$m_C(g) = V_{eCH_4(g)}(l) \cdot \chi_{CH_4} \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_4}{22,4 \text{ l}} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol } CH_4}$$

Teniendo en cuenta que:

$$V_{eCH_4(g)} = Q_e \left(\frac{l}{h} \right) \cdot t(h)$$

Finalmente:

$$m_C(g) = Q_e \left(\frac{l}{h} \right) Q_e \left(\frac{l}{h} \right) \cdot t(h) \cdot \chi_{CH_4} \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_4}{22,4 \text{ l}} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol } CH_4}$$

Para poder aplicar esta ecuación a un ensayo concreto, se calcula el peso de carbono producido para cada intervalo de tiempo en el que se toma muestra. El peso de carbono total será el sumatorio de los pesos obtenidos en cada intervalo.

3.4.- Técnicas de caracterización

3.4.1.- 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 interactúan con las substancias cristalinas se genera un espectro.

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 [32]. En este sentido, la técnica XRD permite identificar los componentes presentes en las muestras de carbono obtenidas tras reacción de DCM y en los catalizadores frescos (antes de la etapa de reducción) debido a su ordenamiento cristalino.

Los análisis XRD han sido realizados en el Instituto de Carboquímica, que dispone de un difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2. Este equipo está dotado de una fuente rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo, pudiendo trabajar tanto en geometría Bragg-Brentano como con espejos Göbel.

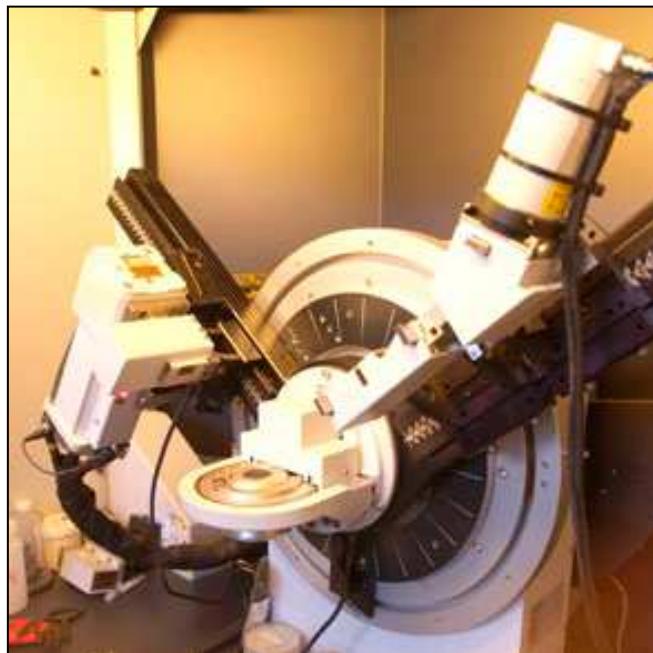


Figura 3.8 - Difractómetro de polvo cristalino Bruker D8 advance series 2. Servicio de análisis del Instituto de Carboquímica (CSIC).

3.4.2.- Caracterización superficial. Adsorción con N₂

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica) y el volumen y la distribución de tamaño de poros.

Generalmente se suele aplicar a los resultados la ecuación BET (Brunauer, Emett and Teller). Se trata de un proceso normalizado y de resultados reproducibles que implica la determinación de la cantidad de un gas inerte (N₂) requerido para formar una monocapa (P/P₀ = 0,01-0,3) sobre la superficie de una muestra a temperatura criogénica (77 K). El área superficial de la muestra se calcula utilizando el área conocida ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Isotermia BET linealizada:

$$\frac{P_A}{v * (P_{A0} - P_A)} = \frac{1}{v_m * c} + \frac{(c - 1) * P_A}{c * v_m P_{A0}}$$

Donde:

v Volumen adsorbido

v_m Volumen de una capa de gas

P_A Presión del adsorbato

P_{A0} Presión de vapor del adsorbato

c constante BET (función de la T^a y del sistema gas-sólido)

El análisis de las isotermas de adsorción también aporta gran información acerca de la estructura porosa de la muestra. El primer paso en su interpretación es la identificación de su forma y, a partir de ella, del posible mecanismo de adsorción [33].

La caracterización superficial de las muestras realizadas mediante fisisorción con N₂ se ha realizado en el Instituto de Carboquímica, que dispone de un equipos para medidas volumétricas de adsorción, Micromeritics ASAP 2020.



Figura 3.9 - *Micromeritics ASAP 2020. Servicio de análisis del Instituto de Carboquímica (CSIC).*

3.4.3.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscope*), es una técnica de caracterización que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEM sólo requiere que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra en el caso de la muestra no sea conductora. Los catalizadores de hierro y el producto de carbono no requieren de esta etapa previa de preparación. Posteriormente la muestra es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones.

La toma de imágenes SEM ha sido realizada en el Instituto de Carboquímica, que dispone de un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li).



Figura 3.10 - microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N con analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li). Servicio de análisis del Instituto de Carboquímica (CSIC).

4.- RESULTADOS

4.1.- Estudio fluidodinámico. Condiciones de trabajo

En el siguiente apartado se realiza un estudio preliminar del comportamiento fluidodinámico del producto carbonoso producido en la reacción de DCM así como se establecen las condiciones iniciales de trabajo que aseguren un régimen de fluidización en el lecho durante la misma.

4.1.1.- Caracterización fluidodinámica del producto carbonoso

Dado que el objetivo de este Proyecto es llevar a cabo la DCM en condiciones de fluidización, es importante el estudio de las características fluidodinámicas del carbono producido (depósito de carbono que contiene al catalizador) en el transcurso de la reacción a 800°C. Así, serán de vital importancia el cálculo de la distribución del tamaño de partícula, así como su tamaño medio, y la clasificación Geldart del sólido.

Para esta caracterización se ha seleccionado el producto carbonoso producido en el ensayo A06.

4.1.1.1.- Distribución del tamaño de partícula

Para establecer el tamaño de partícula (d_p) del sólido obtenido mediante la DCM se tamizan 32 g de A06 con tamices de tamaños de rejilla: 630, 425, 300, 250, 200, 150, 100 y 40 μm ; obteniéndose las distribuciones de partícula que siguen:

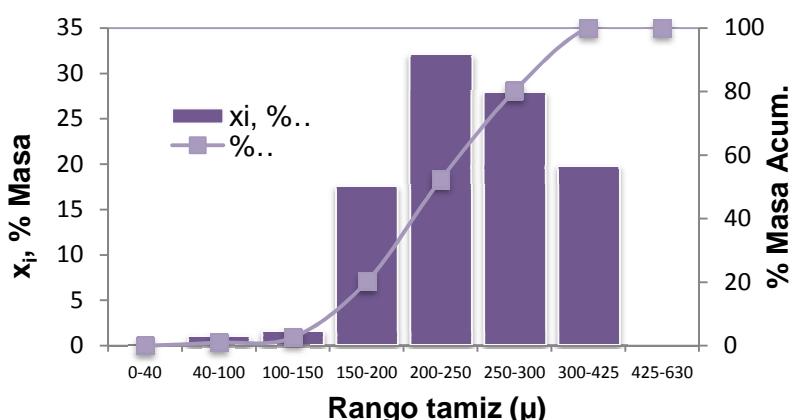


Figura 4.1 - Distribución del tamaño de partícula del sólido de la reacción de DCM del experimento A06.

Como se observa en la Figura 4.1, la distribución del tamaño de partícula no es uniforme, por lo que concluimos que estamos ante un sólido cuyo d_p medio oscilaría entre los rangos de 150 a 425 μm debido a que la porción mayoritaria de los tamaños de partícula se encuentran en éste intervalo. Por ello, podríamos creer que la fluidización de éste daría una curva de ΔP frente a Q típica de una fluidización parcial.

4.1.1.2.- Cálculo del diámetro medio de partícula

Para el cálculo del diámetro medio de partícula los resultados obtenidos de las distribuciones de partícula se clasifican en la siguiente tabla:

Rango del tamiz	% Masa Acumulada
0-40	0
40-100	1
100-150	3
150-200	20
200-250	52
250-300	80
300-425	100
425-630	100

Tabla 4.1 - Porcentaje de masa acumulada frente al tamaño de luz de la rejilla del tamiz

Según la literatura [30] a partir de la distribución del tamaño de partícula en bloques de rango de d_p (μm) (Tabla 4.1) se puede calcular el diámetro de partícula medio según la ecuación:

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum_{all i} [(p \cdot \Delta d_p)_i / d_{p_i}]} = \frac{1}{\sum_{all i} (x / d_p)_i} \quad [Ecuación 4.1]$$

Cálculos para el producto carbonoso del experimento A06:

	$dP_i (\mu)$	Masa intervalo (g)	$(x / d_p)_i$
0-40	20	0,00	0
40-100	70	0,32	0,00014286
100-150	125	0,52	0,00013000
150-200	175	5,61	0,00100179
200-250	225	10,27	0,00142639
250-300	275	8,94	0,00101591
300-425	362,5	6,34	0,00054655
425-630	527,5	0	0
$\Sigma(x / d_p)_i = 0,00426349$			

Tabla 4.2 - Cálculo de $\sum (x / d_p)_i$

Aplicando la ecuación 4.1 se obtiene el diámetro de partícula medio para A06:

$$\bar{d}_P = \frac{1}{\sum_{all}^i (x/d_P)_i} = \frac{1}{0.00426349} = 234.55 \mu m$$

El diámetro de partícula medio se encuentra en el rango de partículas de diámetro comprendido entre 100-250 μm . Se tendrá en cuenta en cálculos posteriores que el diámetro de partícula medio real podría estar comprendido dentro de un rango más amplio.

4.1.1.3.- Clasificación Geldart del sólido

Una vez se ha determinado el diámetro medio de partícula se va a llevar a cabo la clasificación de Geldart de los sólidos (producto carbonoso de ensayo A06, véase apdo. 2.4.5.) en una de las cuatro categorías, que para fluidización con aire a temperatura ambiente se corresponden con los intervalos de densidad y tamaño de partícula indicados en la Figura 4.2.

Para clasificar el producto carbonoso de la DCM se debe determinar primero la densidad del sólido. Se han realizado diferentes medidas del mismo así como del catalizador fresco por motivos comparativos, todos ellos se presentan en la Tabla 4.3:

Catalizador ó producto sólido (muestra)	Estado	Densidad promedio [kg/m ³]	Varianza
A02	Tras reacción	134	$1,70 \cdot 10^{-5}$
A06	Tras reacción	141	$1,48 \cdot 10^{-5}$
A07	Tras reacción	124	$1,65 \cdot 10^{-4}$
Catalizador	Fresco	895	$7,44 \cdot 10^{-4}$

Tabla 4.3 - Densidad promedio y varianza de distintos productos carbonosos y del catalizador fresco

Se ha calculado también la densidad del catalizador fresco para observar el cambio de densidad producido tras la reacción. Se aprecia que la densidad del producto de carbono es menor que la del catalizador fresco, esto se debe a que la densidad del carbono elemental es menor que la densidad del compuesto Fe:Al, con lo que al aumentar la concentración del primero en relación a la cantidad fija de catalizador el sólido pierde densidad.

Se promedian los datos obtenidos anteriormente de densidad del producto sólido para clasificar al sólido: $\rho_s = (134 + 141 + 124)/3 = 133 \text{ Kg/m}^3$.

Sabemos que la densidad del gas CH_4 a 800°C es de $0,182 \text{ Kg/m}^3$ entonces:

$\rho_s - \rho_g = 133 - 0,182 = 132,818 \text{ kg/m}^3 = 0.132818 \text{ g/cm}^3$ y $d_p = 234,55 \mu\text{m}$ se introducen en la figura 4.2:

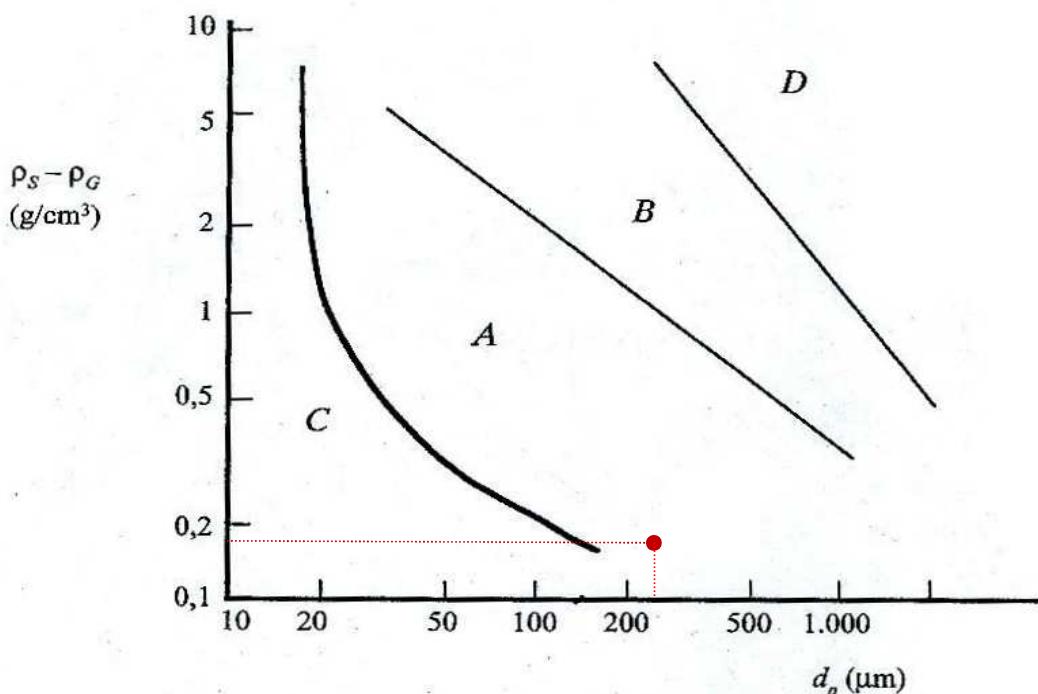


Figura 4.2 - Clasificación Geldart del producto de carbono (Ensayo A06).

El carbono producido pertenece según la clasificación de Geldart al tipo A, es decir, se trata de un sólido del tipo "aireable". Este tipo de materiales tienen un diámetro medio de partícula pequeño y/o baja densidad ($<1.4 \text{ g/cm}^3$).

Cabe destacar la poca densidad del producto carbonoso obtenido, por lo que también se puede apreciar un comportamiento del tipo C.

Con este tipo de sólido, al aumentar el flujo de gas entrante, desde que se alcanza la velocidad mínima de fluidización y hasta que se comienzan a observar burbujas en el lecho, existe un intervalo en el que, al aumentar la velocidad del gas, se produce simplemente una expansión y aumento de la

porosidad del lecho. Así, estos sólidos fluidizan fácilmente, con una fluidización suave a bajas velocidades de gas y un burbujeo controlado con pequeñas burbujas a mayores velocidades de gas. Los catalizadores del proceso FCC (fuel catalytic cracking) son representativos de estos sólidos [29, 30].

4.1.2.- Determinación del flujo de fluidización

En el siguiente apartado se establece el caudal de metano que asegure unas condiciones mínimas de fluidización en el lecho. Debido a la diferencia de densidad y tamaño de partícula medio entre el catalizador y el material de carbono producido durante la DCM, unido al aumento creciente de lecho debido a la formación de carbono, no se alcanza el estado estacionario en el lecho durante la reacción. De este modo se considera un lecho formado por 95 gr. de carbono (con catalizador contenido) que simularía el estado final del reactor, y que a su vez, permite calcular el caudal de mínima fluidización en las peores condiciones, es decir, el menor valor de caudal que garantice la fluidización durante el transcurso de la reacción. Se realiza a su vez un cálculo teórico de la velocidad mínima de fluidización para el carbono en condiciones de operación, a partir del cual se establece el factor para la conversión del caudal de mínima fluidización en función del gas de fluidización.

4.1.2.1.- Cálculo teórico de la velocidad mínima de fluidización

La velocidad mínima de fluidización, u_{mf} , se calcula empíricamente para N_2 y CH_4 a partir de las ecuaciones 4.2, 4.3 y 4.4 para la reacción de DCM a 800 °C. La relación teórica $u_{mf} CH_4/u_{mf} N_2$ servirá como factor para la conversión de caudal dentro del cálculo experimental de Q_{mf} de CH_4 ; éste se obtendrá a partir del producto del factor con el Q_{mf} del N_2 . No es posible el cálculo experimental del Q_{mf} de CH_4 debido a que éste reacciona con el catalizador.

Cálculo con N_2 :

Se han empleado para el cálculo de u_{mf} los siguientes parámetros relativos a la fluidización con N_2 a una temperatura de 800°C y presión atmosférica:

Parámetros	Valor
Viscosidad del N ₂ (μ)	0,0000450 kg/(m·s)
Densidad del N ₂ (ρ_g)	0,32 kg/m ³
Densidad del producto carbonoso (ρ_s)	141 kg/m ³
Diámetro de partícula del carbono A06 (d_p)	0,000235 m

Tabla 4.4 - Datos para el cálculo del caudal teórico de mínima fluidización con N₂ a 800°C y presión atmosférica.

Utilizando la ecuación 4.2 se obtiene el número de Arquímedes (Ar) utilizando los valores anteriormente dados:

$$Ar = d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot \frac{9,8}{\mu^2} \quad [\text{Ecuación 4.2}]$$

El número de Arquímedes tiene un valor de: **Ar = 2,83**

Seguidamente se obtiene el Reynolds de mínima fluidización, Re_{mf}, aplicando la ecuación 4.3:

$$Re_{mf} = \sqrt{C1^2 + C2 \cdot Ar} - C1 \quad [\text{Ecuación 4.3}]$$

C1 y C2 son dos números que minimizan las diferencias entre los valores teóricos y experimentales propuestos para carbones y semicoques, cuyos valores son de **C1 = 9,88** y **C2 = 0,0297** [34].

Así se obtiene un valor de Reynolds: **Re_{mf} = 0,00425**

Una vez que se ha calculado el Reynolds de mínima fluidización, se calcula la velocidad de mínima fluidización:

$$Re_{mf} = \frac{u_{mf} \cdot \rho_g \cdot d_p}{\mu} \quad [\text{Ecuación 4.4}]$$

La velocidad de mínima fluidización para el N₂ queda:

u_{mf} N₂ = 0,0025 m/s

Esta u_{mf} corresponde a la velocidad de mínima fluidización dentro del reactor (800°C), a la entrada del reactor (25°C y 1 atm) se calcula como:

$$u_{mf(entrada)} = u_{mf} \cdot \left[\frac{298}{T + 273} \right] \quad [\text{Ecuación 4.5}]$$

Nos queda una velocidad mínima de fluidización con N₂ a la entrada:

u_{mf} N₂ = 0,0007 m/s

A continuación se calcula el caudal de mínima fluidización. Donde S_{reactor} = 0,33 m², que es la sección interna o luz del reactor de reacción:

$$Q_{mf} = u_{mf} \cdot S_{reactor} \quad [\text{Ecuación 4.6}]$$

Se obtiene un caudal de mínima fluidización para el N₂: **Q_{mf} N₂ = 8 l/h**

Cálculo con CH₄:

En el cálculo de la velocidad de mínima fluidización con CH₄ a 800°C y presión atmosférica, se tienen los parámetros:

Parámetros	Valor
Viscosidad del CH ₄ (μ)	0,0000305 kg/(m·s)
Densidad del CH ₄ (ρ_g)	0,18 kg/m ³
Densidad del producto carbonoso (ρ_s)	141 kg/m ³
Diámetro de partícula del carbono A06 (d_p)	0,000235 m

Tabla 4.5 - Datos para el cálculo del caudal teórico de mínima fluidización con CH₄ a 800°C y presión atmosférica.

Bajo el mismo procedimiento que para el cálculo de la velocidad mínima de fluidización con N₂; a partir de las ecuaciones 4.2, 4.3 y 4.4, se obtienen:

Ar = 3,47

Re_{mf} = 0,00521

u_{mf} CH₄ (800°C) = 0,0038 m/s

La velocidad a la entrada del reactor (25°C y 1 atm) toma el valor de:

u_{mf} CH₄ = 0,0010 m/s

Esta u_{mf} corresponde a un caudal de mínima fluidización de entrada de CH₄ de: **Q_{mf} CH₄ = 12 l/h**

Con estos datos se obtiene la relación entre las velocidades o caudales de mínima fluidización para ambos gases, que permite calcular experimentalmente el valor del caudal de mínima fluidización con CH₄ (véase apdo. 4.1.2.2).

$$u_{mf} \text{CH}_4 / u_{mf} \text{N}_2 = 1,4$$

4.1.2.2.- Cálculo experimental de la velocidad mínima de fluidización

Calibración del Sistema:

Debido a que tanto la placa perforada (perforación 3 mm) como la lana de cuarzo deben proporcionar una caída de presión para evitar la formación de canales preferenciales, que se toma alrededor de un tercio de la producida por el lecho fluidizado, ésta debe ser conocida ya que nos servirá para corregir las curvas de ΔP en función de Q obtenidas de la fluidización del producto carbonoso y posteriores fluidizaciones.

En la fluidización del material carbonoso obtenido en los distintos ensayos de DCM se mide la pérdida de carga total, Incluida la producida por la placa perforada y la lana refractaria; de este modo, la perdida de carga producida en el lecho se obtiene por diferencia:

$$\Delta P_{lecho} = \Delta P_{total} + \Delta P_{placa\ perforada} \quad [\text{Ecuación 4.7}]$$

El cálculo de la recta de corrección se realiza con corriente de N₂ a 800°C. Se utiliza N₂ en vez de CH₄ puesto que el primero es inerte frente al producto carbonoso y no provoca una nueva conversión de producto carbonoso que aún contiene catalizador activo. Además, la diferencia de estos como gas de fluidización es despreciable con valores de densidad y viscosidad equiparables.

Se realiza la gráfica de relación de ΔP frente a Q para determinar el valor de la curva de corrección. Se anota la caída de presión para variaciones de caudal de 5 en 5% de N₂ (100% = 600 l/h) a 800°C, obteniéndose:

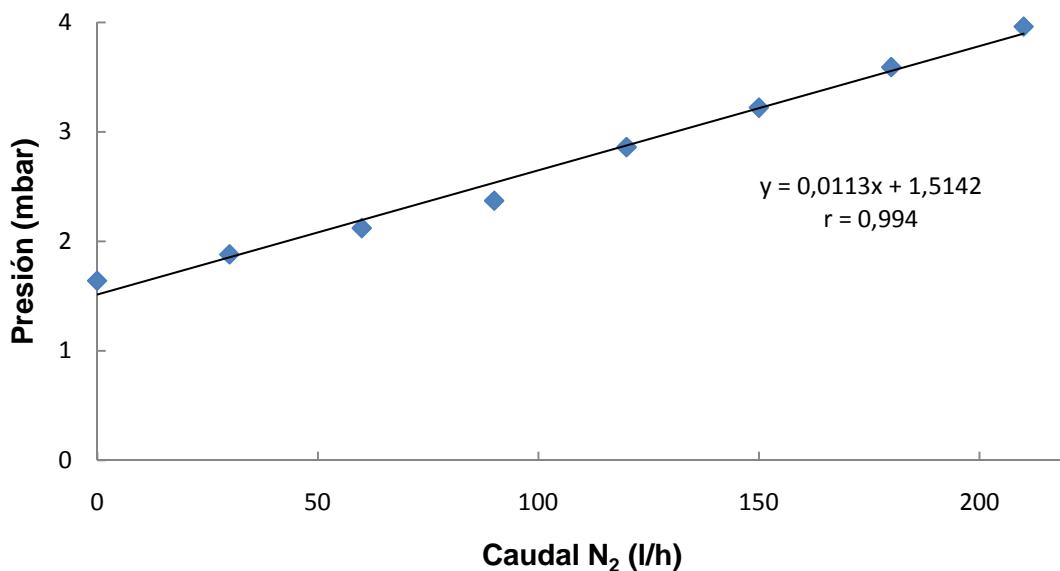


Figura 4.3 - Recta de calibración del sistema para la fluidización a 800°C.

Ajustando los datos obtenidos se obtiene la recta:

$$\Delta P \text{ (cm de H}_2\text{O)} = 0,0113 Q \text{ N}_2 \text{ (l/h)} + 1,5142$$

Con un coeficiente de correlación de **r = 0,994**.

Cálculo experimental de la velocidad de mínima fluidización

El primer paso para el cálculo experimental de la velocidad de mínima fluidización es el cálculo de la ΔP_{max} , que en nuestro caso, para 95 gramos del producto carbonoso obtenido en la reacción A06, en un reactor de sección interna 0,0033 m², toma el valor:

$$\Delta P_{max} = \frac{W}{A} = \frac{0,095 \text{ (kg)} \cdot 0,1 \text{ (mbar} \cdot \frac{m^2}{kg})}{0,0033 \text{ (m}^2\text{)}} = 2,88 \text{ mbar}$$

A continuación se representa la medida experimental de ΔP frente al caudal de N₂, estudiada para el producto carbonoso de A06.

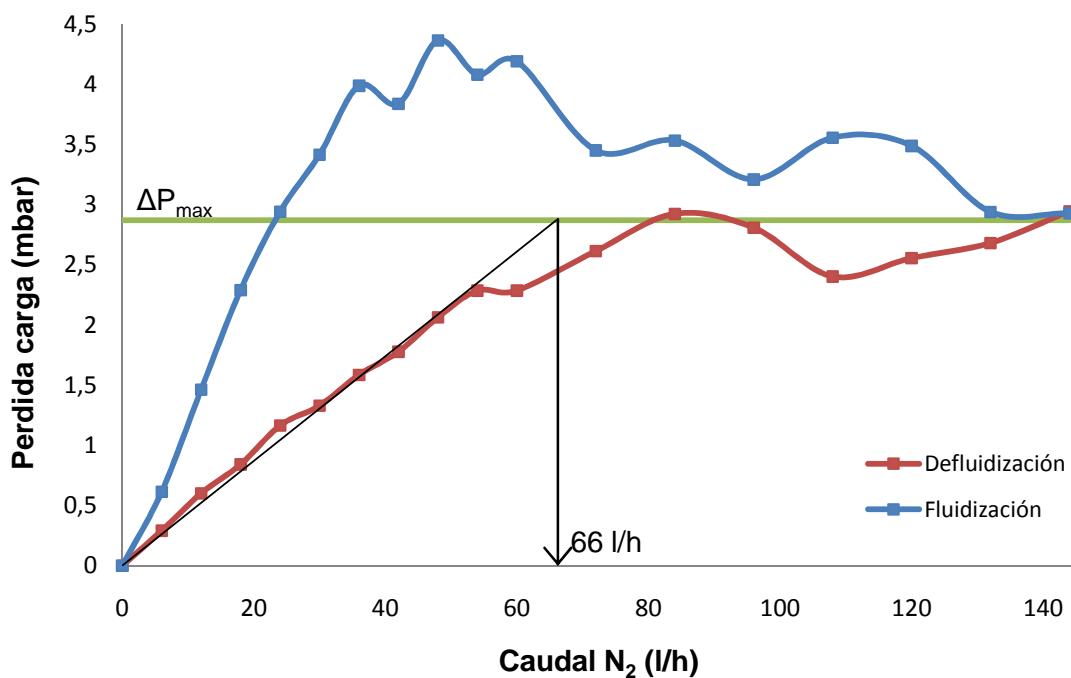


Figura 4.4 - Resultado de la fluidización/defluidización con N₂ a 800°C y presión atmosférica.

Una vez obtenida la curva de fluidización/defluidización, el caudal de mínima fluidización se determina extrapolando la parte lineal de la curva de defluidización [30] correspondiente al régimen de operación en lecho fijo, hasta que corta la línea de pérdida de carga máxima. El punto de corte se considera el caudal de mínima fluidización.

Como se puede observar en la Figura 4.4, se obtiene un valor para el caudal de mínima fluidización con N₂ de 66 l/h. Aplicándose el factor de conversión calculada anteriormente se obtiene el caudal mínimo de fluidización con CH₄:

$$Q_{mf} \text{ CH}_4 = 1,4 \cdot Q_{mf} \text{ N}_2 = 1,4 \cdot 66 = 97,7 \text{ l/h}$$

En la gráfica se aprecia la aparición de cierta histéresis. Esto puede ser debido a que el sólido es compactable y con una gran distribución de tamaños de partícula (véase apdo. 4.1.1.) por lo que la situación de partida es distinta de aquella a la que se llegue tras la fluidización [35]. En estos casos la bibliografía se basa en la curva de defluidización para obtener el valor de la velocidad de mínima fluidización.

Estos resultados son mayores a los obtenidos mediante cálculos teóricos, debido a que estos últimos no tienen en cuenta la agregación del sólido ni

su formación durante el proceso así como efectos de pared, altura de reactor u obstrucción de las perforaciones de la placa porosa; fenómenos todos ellos encaminados a dificultar la fluidización.

4.2.- Descomposición Catalítica de Metano

La descomposición catalítica de metano ha sido llevada a cabo bajo condiciones de lecho parcialmente fluidizado (Q_{CH_4} : 80-120 l/h) con el fin de evitar el arrastre del sólido generado, principalmente del rango más volátil y poco despreciable para este tipo de sólido. No obstante, se han realizado ensayos a caudales mayores, dentro de regímenes de fluidización dos y tres veces superiores al de mínima fluidización experimental (véase apdo. 4.1.2.2.). Así mismo, se estudian parámetros igualmente influyentes en la producción de H_2 como la carga de catalizador, la temperatura de ensayo o la concentración de la alimentación en mezclas N_2-CH_4 .

4.2.1.- Influencia de la carga de catalizador

Puesto que la carga de catalizador es el primer parámetro que se desea fijar, se escoge una temperatura para la reacción de 800 °C, y una velocidad espacial de 8 l/g_{cat}·h, la cual aseguraría condiciones de fluidización en el lecho.

Se realizan tres experimentos con 10, 20 y 30 gramos de catalizador $Fe_2O_3:Al_2O_3$ (50:50, mol), cuyas condiciones de trabajo se recogen en la siguiente tabla:

ID. Ensayo	Carga Cat. (gr)	Veloc. Esp. (l/g _{cat} ·h)	Caudal CH ₄ (l/h)	T ^a (°C)	Tiempo (h)
A01	10	8	80	800	4
A11	20	8	160	800	6
A13	30	8	240	800	6

Tabla 4.6 - Relación de ensayos realizados para estudiar la influencia de la carga de catalizador.

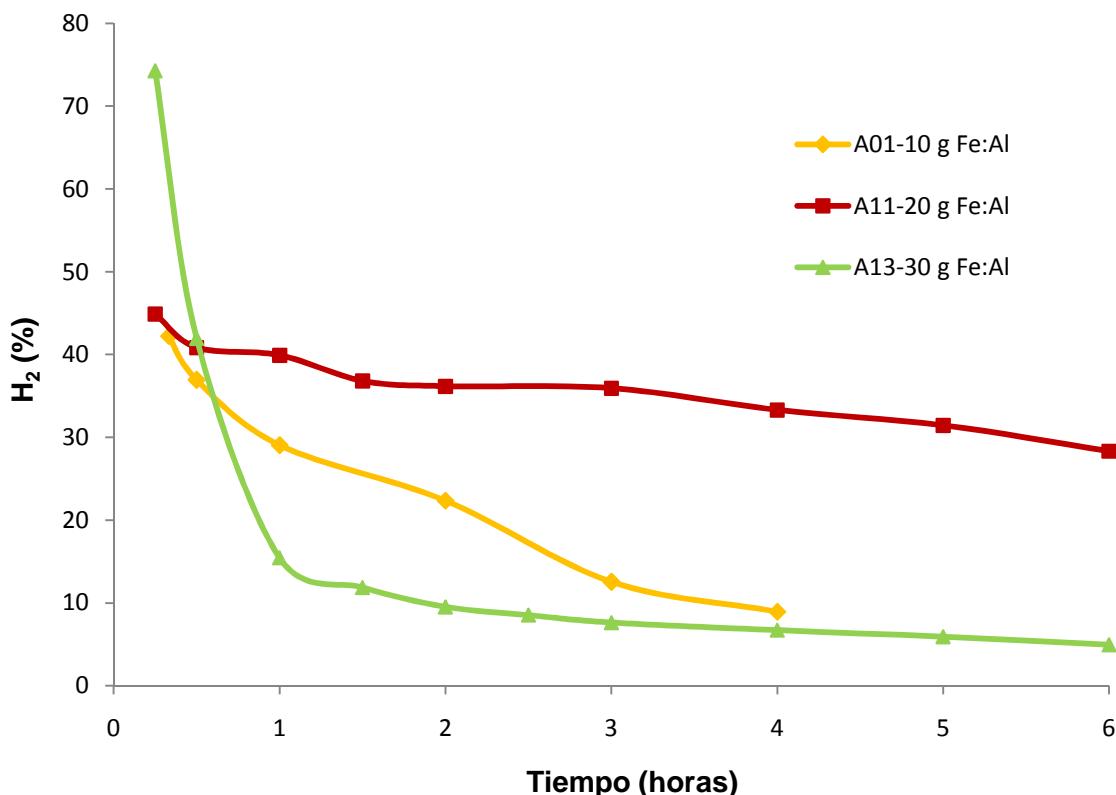


Figura 4.5 - Producción de H_2 con el tiempo en función de la carga de catalizador. Ensayos con 10, 20 y 30 gramos de carga de catalizador $Fe_2O_3:Al_2O_3$ (50:50).

Para estos ensayos, dado que se ha mantenido constante la velocidad espacial se tienen caudales de CH_4 crecientes con la carga, de este modo se introducen 80, 160 y 240 l/h para 10, 20 y 30 gr. de catalizador respectivamente.

La masa de catalizador óptima es de 20 gr., puesto que proporciona un mayor porcentaje de hidrógeno producido (45-30%), observándose además, una menor desactivación del catalizador durante el transcurso de la reacción.

Para mayores cantidades de catalizador, se observa la rápida desactivación del mismo o la pérdida de masa provocada por arrastre. Este hecho queda demostrado observándose la pérdida de carga registrada durante el ensayo producida por el lecho generado en el reactor. Puede observarse una mayor caída de presión inicial y la posterior estabilización debida a la pérdida de producto provocada por el arrastre.

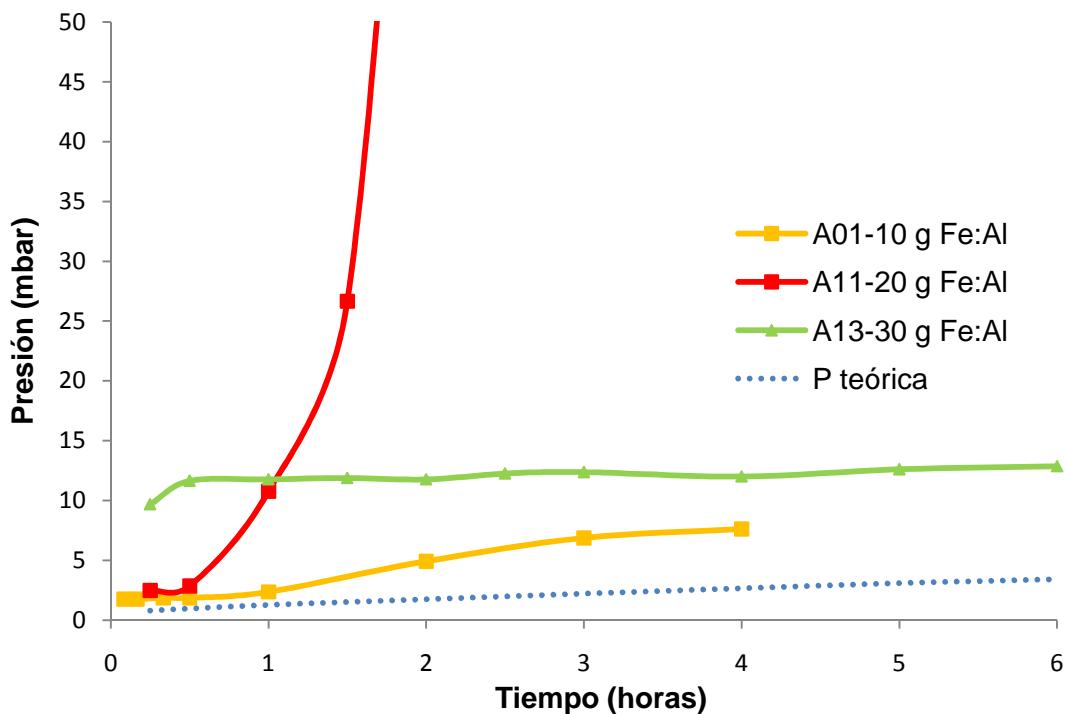


Figura 4.6 - Pérdida de carga con el tiempo en función de la carga de catalizador. Ensayos con 10, 20 y 30 gr. de carga de catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50).

4.2.2.- Influencia de la velocidad espacial

La influencia de la variación de la velocidad espacial ha sido estudiada para 20 gr. de catalizador y 800°C. Para este estudio, se prueban con velocidades espaciales de 3 $\text{l/g}_{\text{Cat}}\cdot\text{h}$, 6 $\text{l/g}_{\text{Cat}}\cdot\text{h}$ y 8 $\text{l/g}_{\text{Cat}}\cdot\text{h}$, que corresponden a los ensayos A02, A6 y A11, cuyas condiciones de trabajo se recogen en la siguiente tabla:

ID. Ensayo	Carga Cat. (gr)	Veloc. Esp. ($\text{l/g}_{\text{Cat}}\cdot\text{h}$)	Caudal CH_4 (l/h)	T ^a (°C)	Tiempo (h)
A02	20	3	60	800	6
A06	20	6	120	800	6
A11	20	8	160	800	6

Tabla 4.7 - Relación de ensayos realizados para estudiar la influencia de la velocidad espacial.

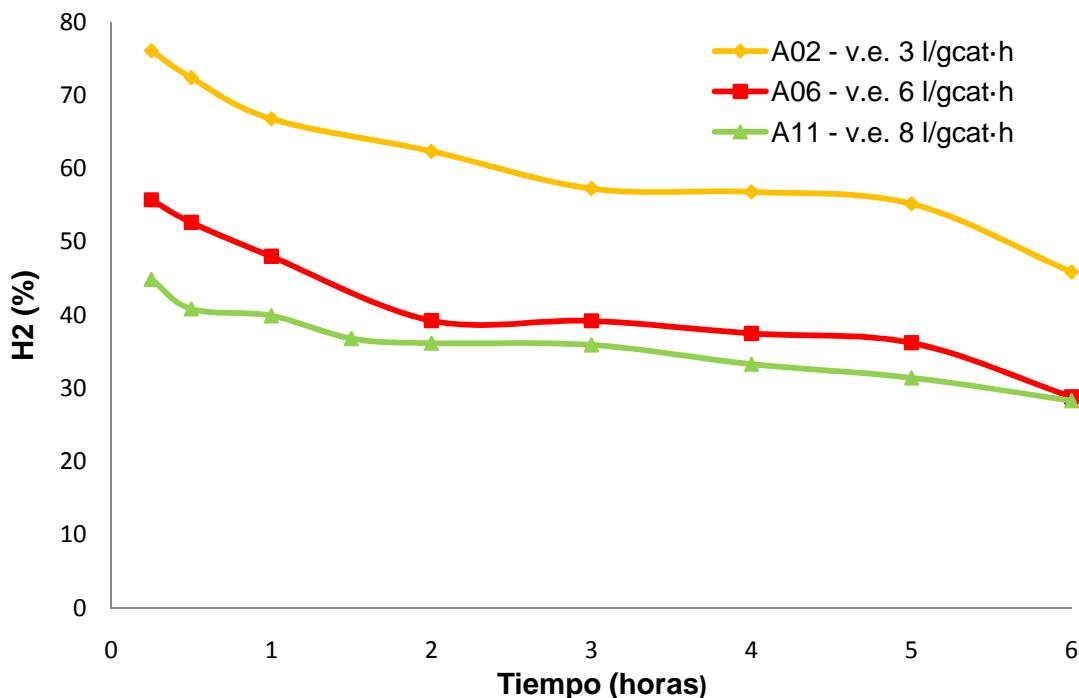


Figura 4.7 - Producción de H_2 con el tiempo en función de la velocidad espacial. Ensayos con velocidades espaciales de 3, 6 y 8 $l/g_{Cat} \cdot h$.

Como se puede observar en la Figura 4.7 la velocidad espacial que produce una mayor concentración de H_2 es la de 3 $l/g_{Cat} \cdot h$, obteniéndose menores concentraciones a mayores velocidades espaciales. En todos los casos se observa la desactivación del catalizador con el tiempo.

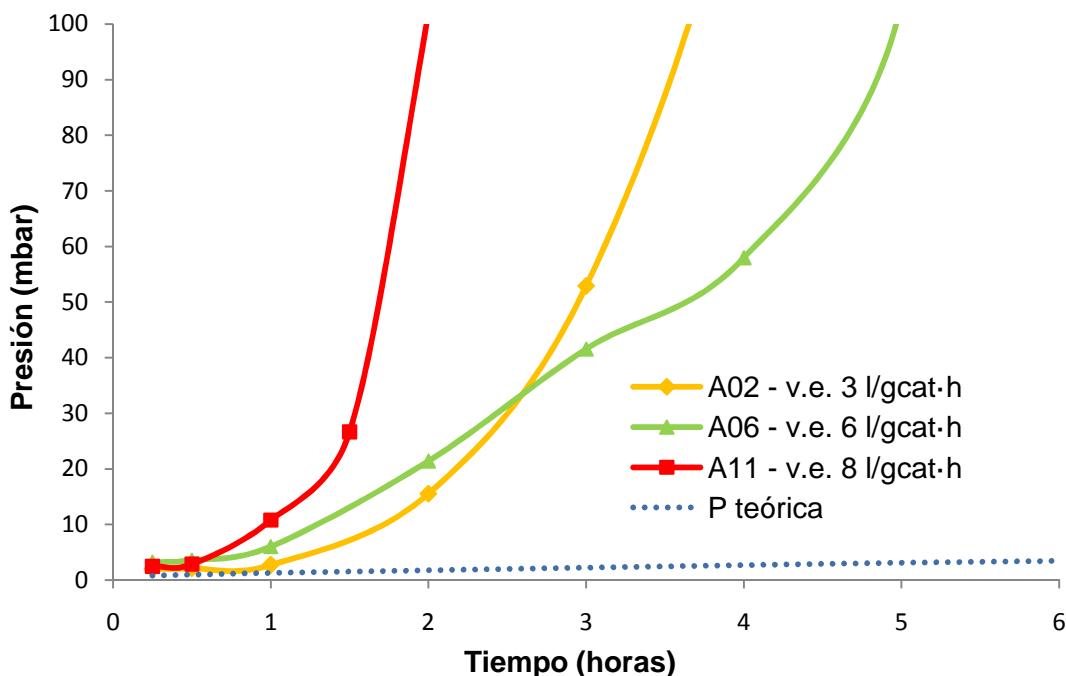


Figura 4.8 - Pérdida de carga con el tiempo en función de la velocidad espacial. Ensayos con velocidades espaciales de 3, 6 y 8 $l/g_{Cat} \cdot h$.

Observando el comportamiento de la presión en el reactor, se aprecia una mala fluidización en todos los casos, no obstante, para velocidad espacial de 6 $\text{l/g}_{\text{Cat}\cdot\text{h}}$ se tiene un comportamiento aceptable de la presión hasta la quinta hora, por lo que se toma este valor como óptimo.

4.2.3.- Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura ha sido estudiada para 20 gr. de catalizador y una velocidad espacial de 6 $\text{l/g}_{\text{Cat}\cdot\text{h}}$. Para este estudio, se prueban con temperaturas de 700°C, 800°C, 850°C y 900°C que corresponden a los ensayos A10, A06 y A07 y A08 respectivamente cuyas condiciones de trabajo se recogen en la siguiente tabla:

ID. Ensayo	Carga Cat. (gr)	Veloc. Esp. ($\text{l/g}_{\text{Cat}\cdot\text{h}}$)	Caudal CH_4 (l/h)	T ^a (°C)	Tiempo (h)
A10	20	6	120	700	6
A06	20	6	120	800	6
A07	20	6	120	850	6
A08	20	6	129	900	6

Tabla 4.8 - Relación de ensayos realizados para estudiar la influencia de la temperatura del reactor.

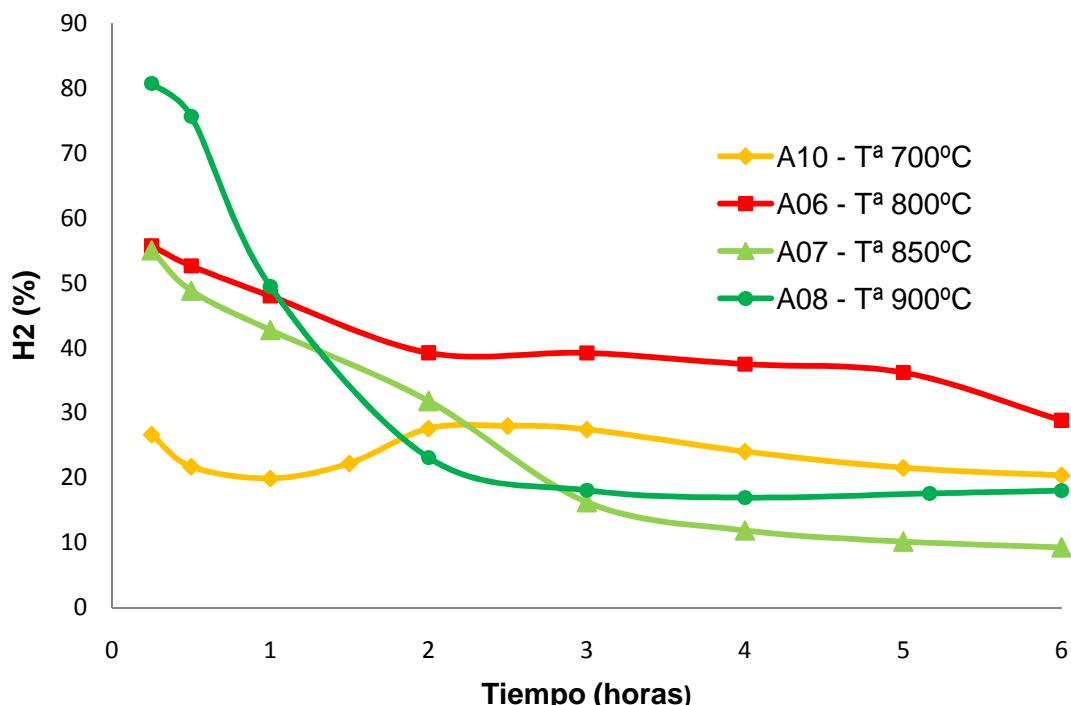


Figura 4.9 - Producción de H_2 con el tiempo en función de la temperatura de ensayo. Ensayos a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C.

Como se observa en la Figura 4.9, a 800°C se obtiene la mayor concentración de H₂, temperatura a la que se da una desactivación lenta y gradual de la misma durante las dos primeras horas de ensayo para mantenerse prácticamente constante durante las siguientes. A temperaturas mayores (850°C y 900°C) la desactivación del catalizador es más rápida, sobre todo a 900°C, debido a una mayor conversión de CH₄. A 750°C se observa un periodo de inducción en el que el catalizador demora su máxima activación unas 2 horas, posteriormente se produce una lenta desactivación del mismo.

4.2.4.- Influencia de la concentración de la alimentación (mezclas N₂-CH₄)

Con el fin de facilitar la fluidización del material generado y evitar la compactación del lecho debida a la agregación del mismo, se estudia la dilución al 50% de la corriente de alimentación con gas N₂. De este modo, pueden mantenerse las mejores condiciones de operación observadas en apartados anteriores evitándose los problemas asociados al taponamiento del reactor a bajas velocidades espaciales.

Los diferentes ensayos han sido llevados a cabo a una temperatura de 800°C y 20 gr. de catalizador, con velocidades espaciales de 1,5 l/g_{cat}·h, 3 l/g_{cat}·h y 6 l/g_{cat}·h, y caudal de N₂ al 50% (50%CH₄/50%N₂). Estos ensayos corresponden a A15, A14 y A12 respectivamente cuyas condiciones de trabajo se recogen en la siguiente tabla:

ID. Ensayo	Carga Cat. (gr)	Veloc. Esp. (l/g _{cat} ·h)	Caudal CH ₄ (l/h)	Caudal N ₂ (l/h)	T ^a (°C)	Tiempo (h)
A06	20	6	120	0	800	6
A15	20	1,5	30	30	800	6
A14	20	3	60	60	800	6
A12	20	6	120	120	800	6

Tabla 4.9 - Relación de ensayos realizados para estudiar la influencia de la concentración en la alimentación en el reactor. Se incluye ensayo sin dilución A06.

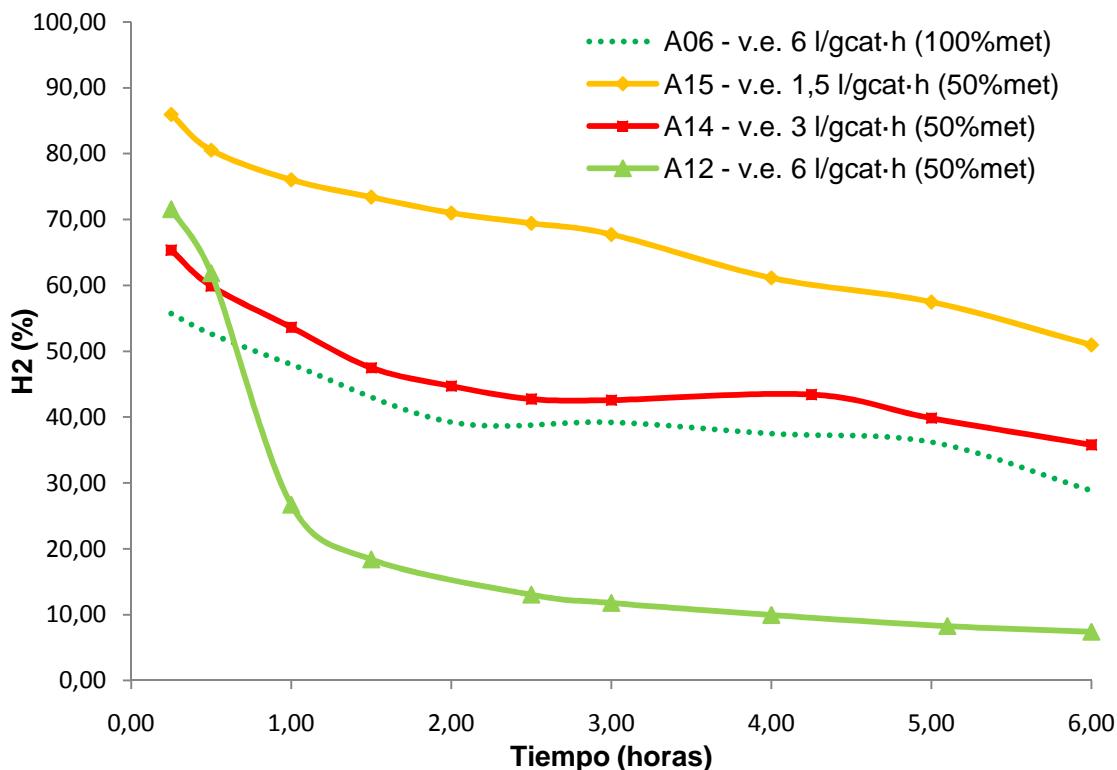


Figura 4.10 - Producción de H_2 con el tiempo en función de la concentración de la alimentación (mezclas). Ensayos con mezcla al 50% con N_2 a distintas velocidades espaciales. Se incluye ensayo sin dilución A06.

Se observa un efecto positivo con la dilución de la alimentación alcanzándose mayores conversiones de CH_4 y menores caídas de presión en el lecho. Así, se obtienen mejores resultados a menores velocidades espaciales, observándose una caída en la producción de H_2 para la misma velocidad espacial (Ensayo A06), por el efecto de la dilución.

Por otro lado, se observa un buen comportamiento del catalizador para las velocidades espaciales más bajas, puesto que la desactivación del catalizador es lenta y produce un porcentaje de H_2 mayor (90-60%).

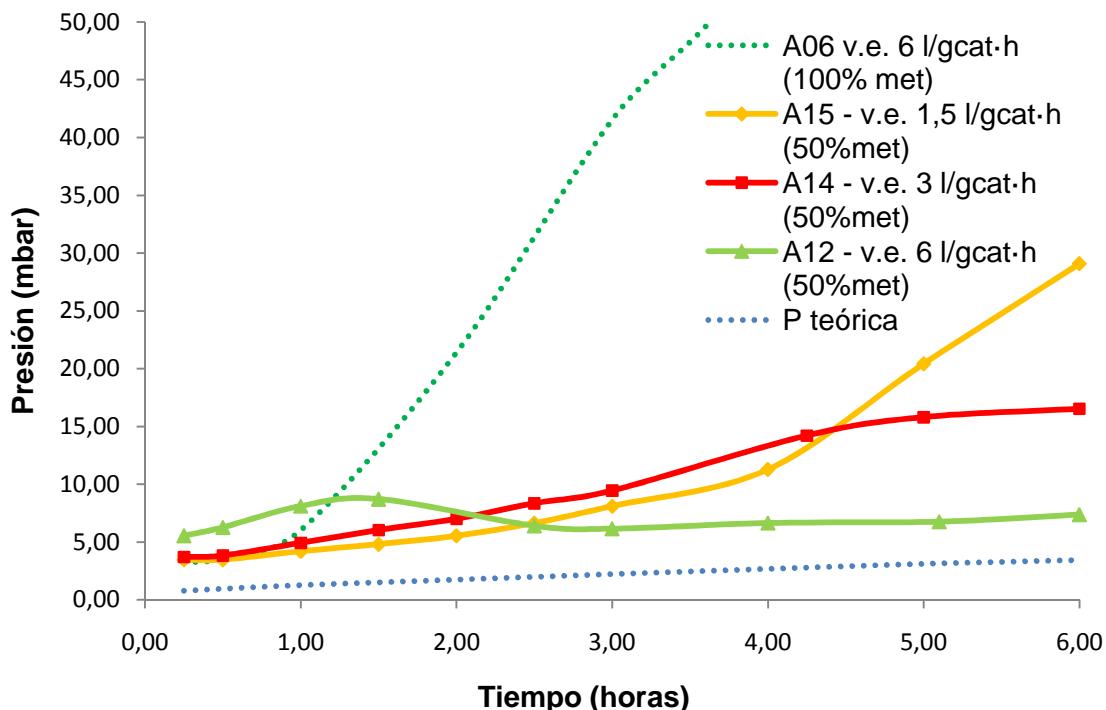


Figura 4.11 – Pérdida de carga con el tiempo en función de la concentración de la alimentación (mezclas).
Ensayos con mezcla al 50% con N_2 a distintas velocidades espaciales. Se incluye ensayo sin dilución A06.

Como se ha comentado anteriormente, al introducir N_2 junto a la alimentación de CH_4 , se tiene una mejor fluidización del lecho, puesto que no hay aumentos grandes en la presión; no se da un taponamiento excesivo en el interior de reactor.

4.2.5.- Producción de H_2

En el siguiente apartado se estudia la producción global de H_2 (en litros) durante el transcurso de cada ensayo. Se presentará a continuación las producciones totales pertenecientes a cada uno de ellos:

ID. Ensayo	Carga Cat. (gr)	Veloc. Esp. (l/g _{cat} ·h)	Caudal CH_4 (l/h)	Caudal N_2 (l/h)	T ^a (°C)	Tiempo (h)	Vol. H_2 (l)
A02	20	3	60	0	800	6	324,1
A06	20	6	120	0	800	6	380,2
A07	20	6	120	0	850	6	195,3
A08	20	6	120	0	900	6	262,6
A10	20	6	120	0	700	6	208,8
A11	20	8	160	0	800	6	438,0

A12	20	6	120	120	800	6	142,8
A13	30	8	240	0	800	6	233,3
A14	20	3	60	60	800	6	196,1
A15	20	1,5	30	30	800	6	155,6

Tabla 4.10 - Producción de H_2 a distintas condiciones de operación. Relación de ensayos.

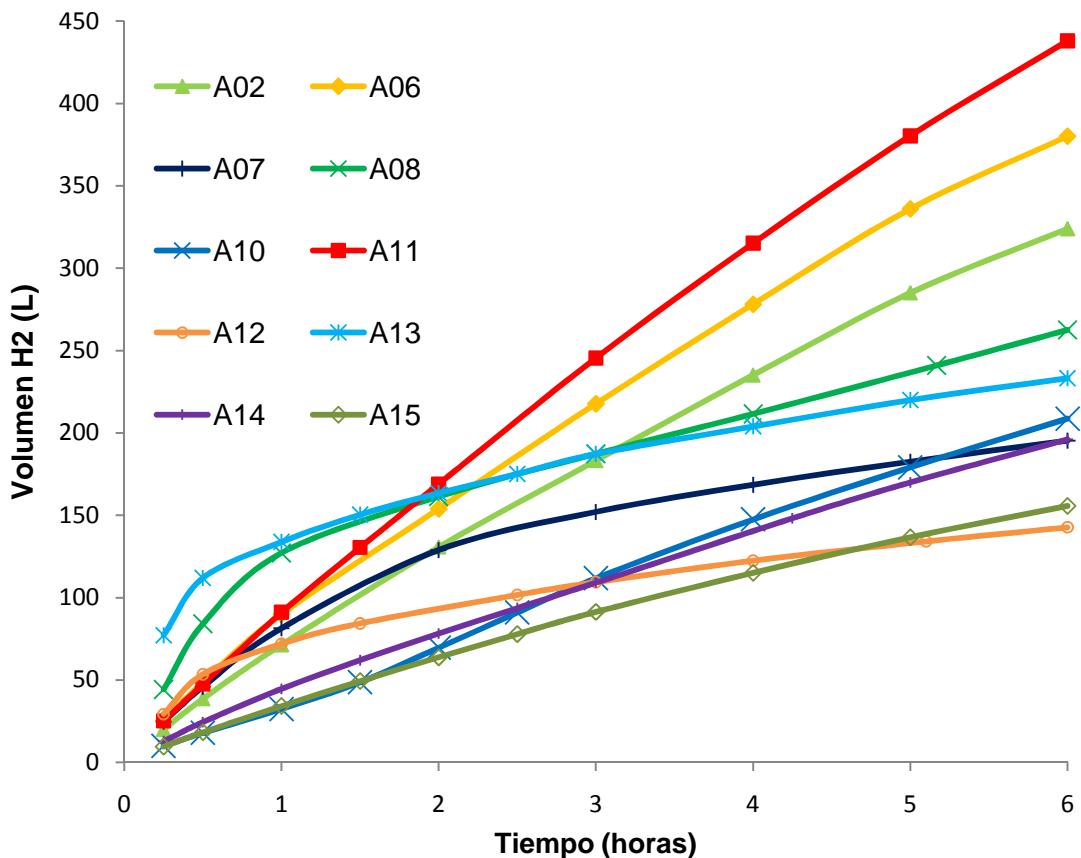


Figura 4.12 – Producción de H_2 en función del tiempo para todas las condiciones estudiadas

Como puede extraerse de la Figura 4.12, el ensayo A11 es el que más volumen de H_2 produce en las seis horas que dura la reacción, no obstante, presenta problemas de taponamiento (véase apdo. 4.2.6). Estos problemas se han solucionado a velocidades espaciales menores; concretamente, reduciéndose de 8 a 6 $l/g_{Cat} \cdot h$ se obtienen producciones comparables de H_2 y una mejor fluidización del lecho (ensayo A06).

Respecto a la producción de H_2 con el tiempo se tiene un comportamiento similar para la mayoría de los ensayos: inicialmente, se produce la mayor cantidad de H_2 , que va cayendo de forma progresiva a medida que el catalizador se desactiva. Obsérvese además que, de forma

lógica, velocidades espaciales mayores implican, en todos los casos, mayores producciones de H_2 , salvo en aquellos en los que se produzca arrastre de sólido.

Los ensayos A08, A12 y A13 muestran comportamientos distintos a los mencionados, con variaciones acusadas de producción en la primera hora de ensayo motivadas en el primer caso, A08, por la alta temperatura y por el arrastre del lecho en los segundos, A12 y A13, debido al elevado caudal de alimentación introducido (mezclas N_2-CH_4).

4.2.6.- Pérdida de carga en el lecho

En el siguiente apartado se estudia de forma global la variación de la perdida de carga en el lecho en función del tiempo para diferentes condiciones de operación. Las condiciones de los diferentes ensayos vienen descritas en la tabla 4.10 del apartado anterior.

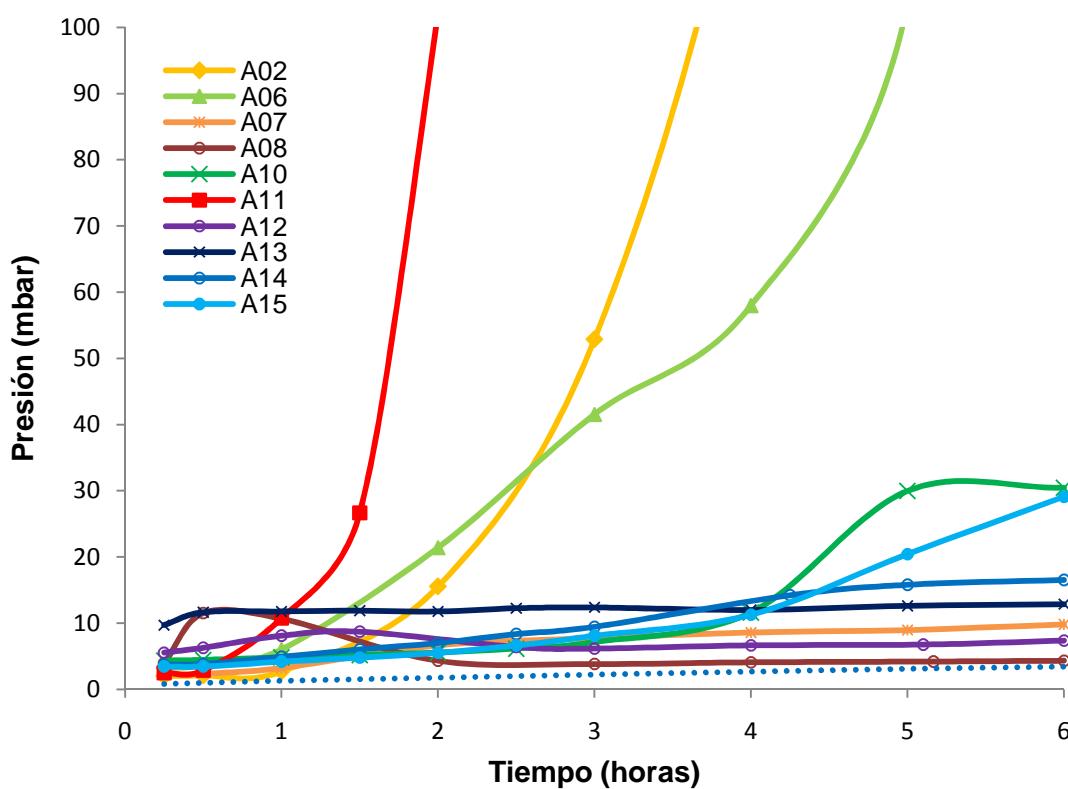


Figura 4.13 – Pérdida de carga en función del tiempo para todas las condiciones estudiadas.

En la Figura 4.13, se observa de forma general, una peor fluidización a menor velocidad espacial. A11 y A02 no fluidizan correctamente, observándose tras reacción la obstrucción total del reactor. Por otro lado, se

obtiene fluidización parcial en el ensayo A06, para el cual se observa cierto taponamiento al final del ensayo. El resto de experimentos fluidizan correctamente, manteniendo una pérdida de carga asumible y prácticamente constante.

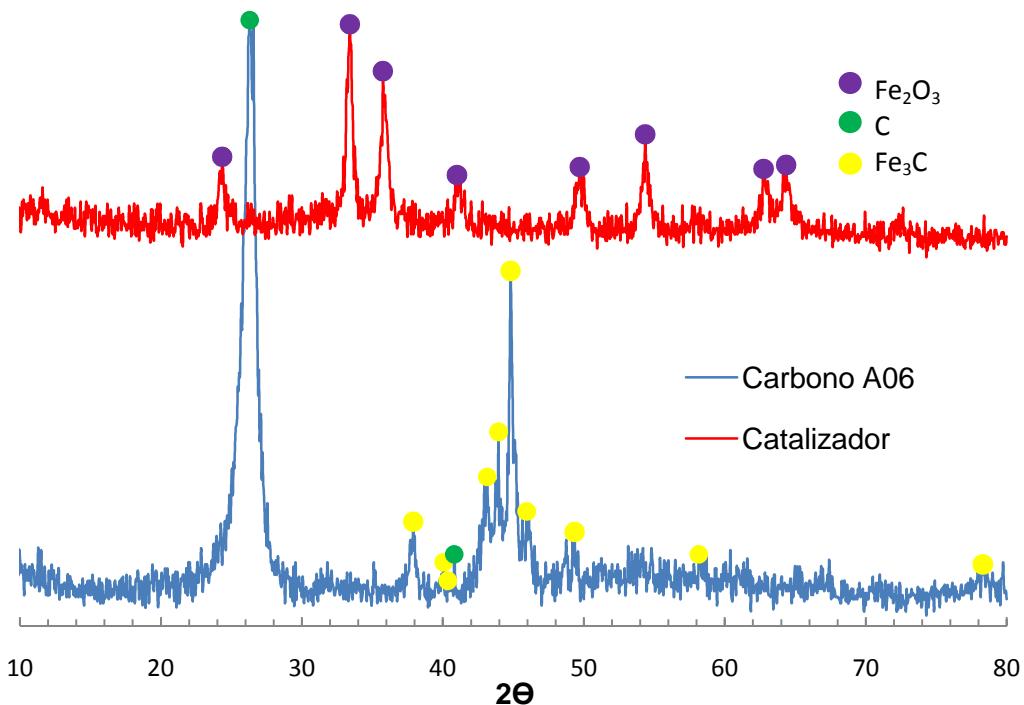
4.3.- Caracterización químico física del carbono producido

4.3.1.- Análisis de Difracción de Rayos X (XRD)

Los difractogramas obtenidos por XRD muestran la presencia de las distintas especies metálicas. Cada especie cristalina produce la reflexión de los rayos X en unos determinados ángulos (2θ), produciéndose un pico en el difractograma de una intensidad (en unidades arbitrarias) proporcional a la cantidad de especie presente en la muestra.

Se comparan los resultados obtenidos de los análisis XRD realizados al catalizador fresco y al producto carbonoso producido una vez concluido el ensayo (Figura 4.14). En este sentido, se ha realizado el análisis XRD al carbono obtenido tras el ensayo

A06:



4.14 - XRD del catalizador fresco y del producto carbonoso tras reacción obtenido en el ensayo A6.

El hierro presente en el catalizador fresco en forma de óxido de hierro (Fe_2O_3) pasa a formar carburo de hierro (Fe_3C) con un tamaño de cristal de 22 nm tras reducción con hidrógeno y DCM. En el difractograma del producto carbonoso se observan las reflexiones características, en los ángulos 26 y 42, correspondientes al carbono grafítico depositado, mientras que los demás picos corresponden al carburo de hierro formado. Finalmente, la muestra de carbono presenta una estructura cristalográfica más ordenada.

4.3.2.- Caracterización superficial. Adsorción con N_2

Mediante fisisorción BET se realiza la caracterización superficial del sólido producido, así como del catalizador fresco. A continuación se recogen los valores de área superficial y de volumen y tamaño de poro obtenidos mediante este análisis:

	Producto carbonoso A06	Catalizador Fresco
Área Superficial (m^2/g)	86,8	143,1
Volumen del poro (cm^3/g)	0,25	0,20
Tamaño del poro (\AA)	117,7	56,2

4.11 - Comparación de los valores de área superficial y volumen y tamaño de poro del catalizador fresco y de un producto carbonoso (A06).

Inicialmente, el catalizador fresco presenta una mayor área superficial y unos valores de volumen y tamaño de poro menores a los presentados por el producto carbonoso final obtenido (con catalizador contenido). El área superficial de la muestra después de la reacción de $87 m^2/g$, y la forma de la isoterma (véase apdo. 7.1.2. del Anexo I) corresponden a materiales mesoporosos con mesoporos que se encuentran principalmente en el núcleo del nanotubo y en grafenos defectuosos [36].

De acuerdo con Suelves et al. [37], la desactivación del catalizador no puede ser asociada al taponamiento de los poros, ya que el área superficial del catalizador utilizado no se correlaciona con ese estado, activo o inactivo.

Además, no hay ninguna relación entre el área superficial de los catalizadores frescos y la del carbón depositado.

4.3.3.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante SEM se obtiene información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas después de su utilización como catalizadores. La Figura 4.15 muestra la imagen SEM obtenida para el carbono depositado sobre el catalizador Fe/Al₂O₃ en los experimentos llevados a cabo en el reactor de lecho fluidizado (ensayo A06). Se puede observar que los nanotubos aparecen formando largos filamentos de carbono que emergen de las partículas de hierro.

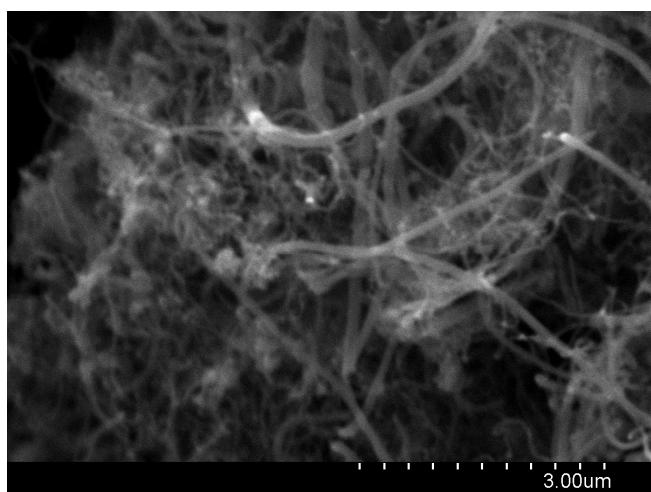


Figura 4.15. - Imagen SEM de nanotubos de carbono (Muestra A06, x15000).

Se obtienen resultados similares a los obtenidos en escala banco [40]. El carbono depositado aparece como largos filamentos de unos pocos nanómetros de diámetro, estructura que provoca un determinado efecto sobre la actividad del catalizador. La formación de este tipo de carbono es lenta y no provoca una desactivación adicional del catalizador.

En los resultados obtenidos se observa esta tendencia en la deposición del carbono. Tras los primeros instantes de la reacción, la formación de carbono es rápida y va acompañada de un alto rendimiento a hidrógeno. Una vez transcurrido este periodo, la velocidad de formación de carbono disminuye hasta alcanzar un valor residual constante.

Como se muestra en la Figura 4.16, usando electrones retrodispersados, se puede observar la alta dispersión del hierro en la muestra (Figura 4.16, dcha.). Éste emite a mayor intensidad debido a su mayor masa atómica [2].

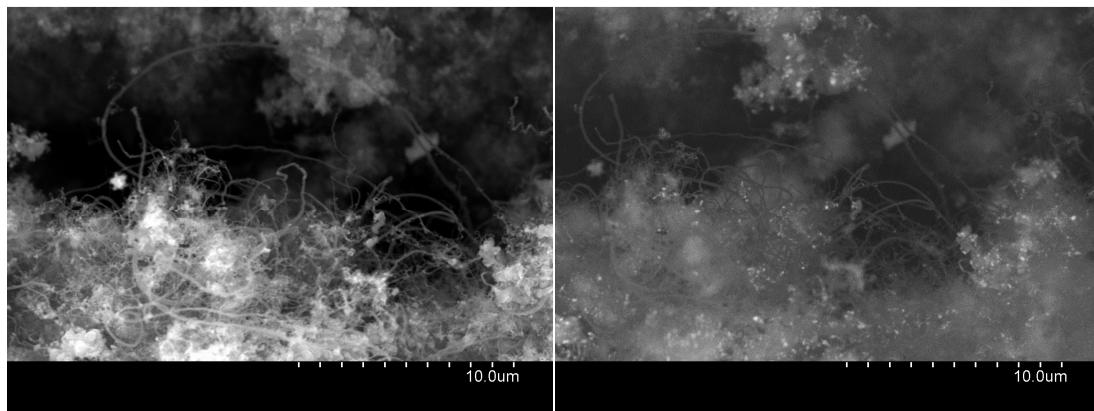


Figura 4.16. Imagen SEM nanotubos de carbono (Muestra A15, x5000). Izq: detección electrones secundarios, dcha: detección electrones retrodispersados.

5.- CONCLUSIONES

En el presente Proyecto se muestra la viabilidad de la producción simultánea de hidrógeno sin emisión de CO₂ y nanotubos de carbono, mediante la Descomposición Catalítica de Metano (DCM) en un reactor de lecho fluidizado a escala planta-piloto.

Se han llevado a cabo ensayos de DCM con un catalizador metálico de composición Fe₂O₃:Al₂O₃ (50:50, mol) preparado en el laboratorio mediante el método de fusión, a partir de los respectivos nitratos de Fe y Al. Se han determinado las condiciones óptimas de reacción que maximizan la producción de H₂, la conversión de CH₄ y la estabilidad del catalizador, estudiándose diferentes parámetros de operación tales como la masa de catalizador, la velocidad espacial, la temperatura del reactor o la dilución de la corriente de alimentación con N₂. Además, se ha caracterizado el material carbonoso producido y se ha estudiado su comportamiento fluidodinámico.

De acuerdo a los resultados obtenidos se concluye que:

- Se ha podido llevar a cabo la DCM en un reactor de lecho fluidizado con catalizador Fe₂O₃:Al₂O₃, sin observarse un taponamiento serio del mismo, y obteniéndose valores aceptables en la producción de H₂, lo que evidencia la viabilidad industrial del proceso.
- Se han alcanzado las condiciones óptimas de fluidización para la DCM, pudiendo relacionarse de forma satisfactoria con las calculadas preliminarmente en fluidización con N₂. Las condiciones de mínima fluidización son mayores a las obtenidas mediante cálculo teórico, el cual, no tiene en cuenta la agregación del sólido ni su formación durante el proceso así como efectos de pared, altura de reactor u obstrucción de las perforaciones de la placa porosa; fenómenos todos ellos encaminados a dificultar la fluidización.
- Se ha estudiado la influencia de la carga de catalizador, obteniéndose un óptimo para 20 gr. de catalizador. Cantidad de catalizador mayores a 20 gr. implican mayores caudales de alimentación lo que conlleva al arrastre del lecho y a una desactivación más rápida del mismo. Cantidades

menores producen la rápida desactivación del catalizador o el tratamiento de bajos caudales de alimentación con la consiguiente baja producción de H_2 .

- Se ha establecido una velocidad espacial óptima para el proceso de $6 \text{ l/g}_{\text{Cat}} \cdot \text{h}$, lo que se traduce en una alimentación de 120 l/h de metano para 20 gr. de catalizador. Bajo este régimen se han logrado las mejores condiciones de fluidización y producción de hidrógeno. No obstante sigue observándose un ligero taponamiento del lecho durante el transcurso de la reacción, acentuándose en las últimas horas del mismo. Para evitar el taponamiento del reactor es necesario trabajar a mayores velocidades espaciales, condiciones en las que no es posible evitar el arrastre del lecho durante la fluidización. Menores velocidades espaciales a $6 \text{ l/g}_{\text{Cat}} \cdot \text{h}$ traen consigo la obturación del reactor debido a la pérdida del régimen de fluidización.
- Se ha estudiado el efecto de la temperatura de operación en el comportamiento del catalizador obteniéndose un óptimo a 800°C , como ya se observó para este catalizador en escala banco [2] Este óptimo aúna el compromiso entre la estabilidad del catalizador y la producción de H_2 , ya que a temperaturas mayores se observa la rápida desactivación del catalizador con producciones iniciales de H_2 elevadas; mientras que, a menores temperaturas se obtienen bajas conversiones de metano.
- Se ha estudiado la dilución de la corriente de alimentación con gas inerte, N_2 , con el fin de mejorar la fluidización del lecho. Esta dilución (50%, vol) permite trabajar a menores valores de velocidad espacial, obteniéndose en este caso una mayor conversión de CH_4 y una mejor fluidización.
- Se ha caracterizado el material carbonoso generado, observándose la formación de nanotubos de carbono que confieren al material un valor añadido, lo que rentabilizaría la producción industrial de H_2 .

6.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Steinberg M.; Cheng H.C. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 14, Nº 11, 1989; pp. 797 - 820.
- [2] J.L. Pinilla, R. Utrilla, R.K. Karn, I.Suélves, M.J. Lázaro, R. Moliner, A.B. García, J.N. Rouzaud. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011; pp. 7832 - 7843.
- [3] Zamora Marín F. *El cambio climático, una amenaza para nuestra vitivinicultura*. Facultad de Enología de Tarragona, Universidad Rovira i Virgili. 2006.
- [4] Administración Nacional de la Aeronáutica y el Espacio (NASA). Goddard Institute for Space Studies: www.giss.nasa.gov
- [5] Informe del Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2001: www.ipcc.ch
- [6] Asociación de Productores de Energías Renovables: <http://www.appa.es>
- [7] Jeremy Rifkin. *La economía del hidrógeno. La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la tierra*. Editorial Paidós 2002.
- [8] Asociación Española del Hidrógeno: www.aeh2.org
- [9] Steinberg M. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 24, 1999; pp. 771 - 777.
- [10] Lowenstein F.A.; Moran M.K. *Faith, Keys, Clark's, Industrial Chemicals*, 4th edition, Wiley, NY, 1975; p 77.
- [11] Muradov N.Z.; Veziroğlu T.N. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 2005; pp. 225 - 237.
- [12] Pohleny J.; Scott N.; – U.S. Patent nº 3,284,161 (UOP), 1996.
- [13] Callahan M.; *Proceedings of 26th Power Sources Symposium*; PSC Publishers: Red Bank, NJ, 1974; p 181.
- [14] Pourier M.; Sapundzhiev C. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 22, 1997; pp. 429 - 433.

- [15] Parmon V.; Kuvshinov G.; Sobyanin V.; *Proceedings of 11th World Hydrogen Energy Conference*, 1996; pp 2439 - 2448.
- [16] Muradov N.Z.; *Energy and Environmental Progress*; NY, 1991; pp 93 - 103.
- [17] Muradov N.Z.; *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 18, 1993; pp. 211 - 215.
- [18] Muradov N.Z.; *Proceedings of 11th World Hydrogen Energy Conference*, 1996; pp 697 - 702.
- [19] Wang S.; Lu G.Q.; Tang H.S.; *Energy & Fuels*, Vol. 10, 1996; pp. 896 - 904.
- [20] Weimer A.W.; Dahl J.; Tamburini J.; Lewandowski A.; Pitts R.; Bingham C.; Glatzmaier G.C.; *Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review*, 2000.
- [21] Muradov N.Z. *CO₂-Free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel*. *Energy & Fuels*, Vol. 12, 1998; pp. 41 - 48.
- [22] Muradov N.Z.; *Proceedings of DOE Hydrogen Program Annual Meeting*, CA, 2000.
- [23] Muradov N.Z.; *Catalysis of methane decomposition over elemental carbon*, 2001; pp. 2 - 89.
- [24] Muradov N.Z.; Smith F.; *Proceedings of Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium (HYPOTHESIS)*, 2003.
- [25] Lee K.; Han G.; Yoon K.; Lee G.; *Proceedings of Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium (HYPOTHESIS)*, 2003.
- [26] Shah N.; Panjala D.; Huffman G.; *Hydrogen production by catalytic decomposition of methane*. *Energy & Fuels*, 2001; pp. 1165 - 1175.
- [27] Aiello R.; Fiscus J.; Loya H.; Amiridis M.; *Hydrogen production via direct cracking of methane over Ni/SiO₂: Catalyst deactivation and regeneration*, 2000; pp. 192 - 227.

- [28] Palacio Betancur L.E.; *Caracterizacion de propiedades fluidodinamicas de lechos fluidizados en frio con mezclas de carbón-biomasas usadas en procesos de co-gasificacion*. Universidad Pontificia Bolivariana; 2005.
- [29] Jesús M. Santamaría; Javier Herguido; Miguel Á. Menéndez; Antonio Monzón -*Ingeniería de reactores*, Editorial Síntesis 1999.
- [30] Kunii D; Levenspiel. *Fluidization Engineering*. Butterworth-Heinemann. Second edition, 1991.
- [31] Juan A. Conesa Ferrer. *Reactores de lecho fluidizado. Diseño de reactores heterogéneos*. Universidad de Alicante, Cap. 6, 2001.
- [32] J.I Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, L.C. Sawyer, J.R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer. 2003.
- [33] Eduardo J. Bottani & Juan M.D. Tascón. *Adsorption by Carbons*, Ed. Elsevier, 2008.
- [34] Adánez J.; Abanades J.C. *Powder Technology*, Vol. 67, Nº 2, 1991; pp. 113 - 119.
- [35] Geldart. *Gas Fluidization Technology*. Ed. Wiley. 1986.
- [36] J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, J.M. Palacios. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156, pp. 170 - 176.
- [37] I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, B.M. Corbella, J.M. Palacios, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 30, 2005; pp. 1555 – 1567.