

**MÁSTER UNIVERSITARIO DE INICIACIÓN A LA INVESTIGACIÓN
EN INGENIERÍA QUÍMICA Y DEL MEDIO AMBIENTE**

**PROGRAMA OFICIAL DE POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA Y
DEL MEDIO AMBIENTE**

**DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE BIOGÁS.
ESTUDIO TERMODINÁMICO Y CINÉTICO Y
CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL
CARBONOSO PRODUCIDO**

Autor: D. Saúl de Llobet Cucalón

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

Ponente: Dr. D. Antonio Monzón Bescós

Dpto. de Energía y Medioambiente, Instituto de Carboquímica (CSIC)

Curso académico 2010-2011

Septiembre de 2011

En primer lugar, me gustaría agradecer a la Dra. M^a Jesús Lázaro Elorri, directora del Instituto de Carboquímica, al Dr. Luis de Diego Poza, jefe del departamento de Energía y Medioambiente y al Dr. Rafael Moliner Álvarez, responsable del grupo de conversión de combustibles fósiles, la posibilidad de realizar el trabajo fin de máster en el Instituto de Carboquímica.

Además agradezco el apoyo, dirección y dedicación que me han ofrecido a lo largo de todo el proyecto mis dos tutores, la Dra. Isabel Suelves Laiglesia y el Dr. José Luis Pinilla Ibarz. También me gustaría agradecer su contribución al resto del grupo que de una forma u otra han aportado su granito de arena para poder finalizar con éxito este trabajo y al servicio de análisis del ICB, especialmente a Olga. Y a mi ponente, el Dr. Antonio Monzón Bescós por su necesaria ayuda en lo que a aspectos cinéticos se refiere.

Por último, agradecer a todas esas personas ajenas al mundo de la ciencia que me rodean y que me permiten “evadirme” temporalmente, para volver cada día al laboratorio con ganas y aires renovados. Me refiero, por supuesto, a mis amigos, a mi familia y a Ángela.

Descomposición Catalítica de Biogás

- RESUMEN -

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

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

El objetivo del presente proyecto es el estudio de la Descomposición Catalítica de Biogás (DCB) para la obtención de gas de síntesis (H_2 y CO) y material carbonoso nanoestructurado de alto valor añadido. Para ello se propone realizar un estudio termodinámico y cinético del proceso en el rango de temperaturas en el que la formación de carbono esté favorecida, pero además obteniendo elevadas conversiones de los reactivos CH_4 y CO_2 .

Como punto de partida, se ha realizado un estudio termodinámico cuyo objetivo principal es identificar la ventana de temperaturas en las que se cumplen los objetivos del proyecto, es decir, la formación de carbono junto con altas conversiones de los reactivos.

Para la realización de los experimentos cinéticos se ha utilizado un catalizador de níquel, empleado en trabajos anteriores por el grupo de investigación, determinando su actividad catalítica en la descomposición de biogás en distintas condiciones de operación. Además, se han establecido las condiciones de operación en las que no hay influencia de la difusión externa o interna, para asegurar el régimen cinético.

Índice

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	OBJETIVOS Y ALCANCE.....	1
1.2	CONTEXTO.....	2
1.3	CONTENIDO DEL PROYECTO.....	2
2	ANTECEDENTES.....	4
2.1	PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL	4
2.2	BIOGÁS, UN RECURSO DE ORIGEN RENOVABLE	6
2.3	REFORMADO SECO DE CH ₄	7
2.4	ESTUDIOS CINÉTICOS PREVIOS	9
3	SISTEMA EXPERIMENTAL.....	11
3.1	METODOLOGÍA	11
3.2	TÉCNICAS EXPERIMENTALES	14
3.3	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....	14
4	RESULTADOS	15
4.1	ESTUDIO TERMODINÁMICO	15
4.2	ESTUDIO CINÉTICO.....	22
4.3	CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL CARBONOSO	35
5	CONCLUSIONES	39
6	BIBLIOGRAFÍA	41
7	ANEXO I: “DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL”	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
8	ANEXO II: “RESULTADOS”	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivos y alcance

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

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

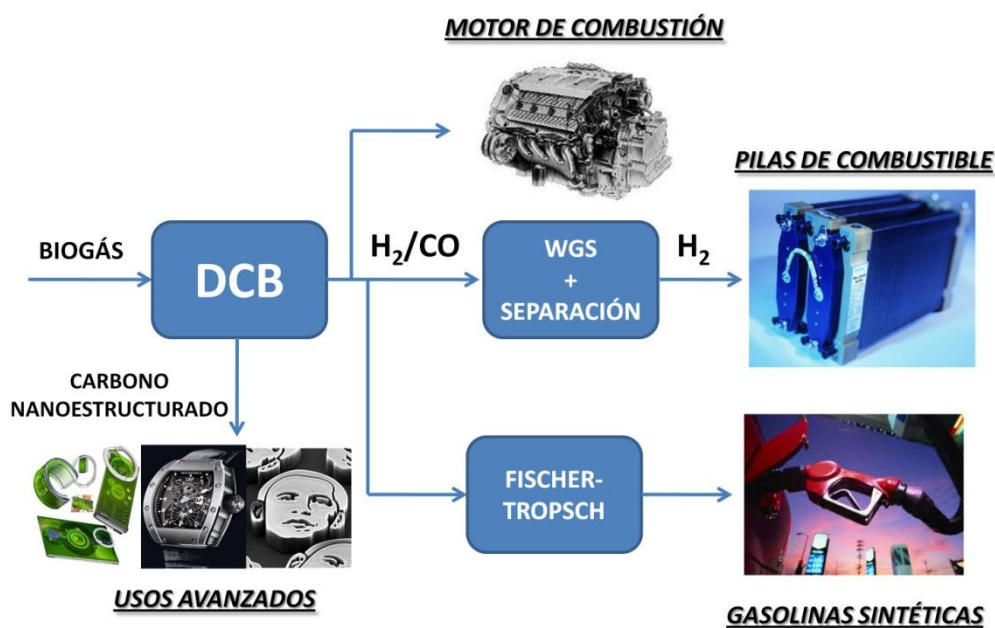


Figura 1- Aplicaciones de la Descomposición Catalítica de Biogás.

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

- ✚ Realizar un estudio bibliográfico de la descomposición catalítica de mezclas $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, prestando especial atención a los estudios cinéticos realizados previamente por otros grupos de investigación.
- ✚ Efectuar un estudio termodinámico de la descomposición de mezclas $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ en función de la temperatura y de la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada al reactor.
- ✚ Determinar las condiciones experimentales que aseguran ausencia de régimen difusional.
- ✚ Desarrollar un estudio cinético para determinar los parámetros cinéticos más importantes de la descomposición catalítica de biogás.
- ✚ Caracterización del carbono producido por diferentes técnicas analíticas como SEM, TEM, XRD y adsorción de N_2 a 77 K.

1.2 Contexto

Este proyecto ha sido realizado en el departamento de Energía y Medioambiente del Instituto de Carboquímica (CSIC), dentro del Grupo de Conversión de Combustibles Fósiles. Este trabajo forma parte de una de las líneas de investigación llevadas a cabo por el grupo y que se centra en la producción de H_2 libre de CO_2 y materiales nanoestructurados de alto valor añadido a partir de gas natural. En este caso, se estudia la viabilidad de emplear otro tipo de combustible con un alto contenido en metano, como es el biogás.

1.3 Contenido del proyecto

El proyecto está formado por una memoria cuyo objetivo es sintetizar la información más importante y dos anexos que complementan la información aportada por la memoria. La memoria del proyecto está formada por seis secciones, las cuales se describen brevemente a continuación:

- ✚ Introducción: descripción del objeto y alcance del proyecto, su contexto y contenido.
- ✚ Antecedentes: la sección comienza con una pequeña introducción que justifica la necesidad medioambiental del proyecto. Por otra parte, se recogen las ideas fundamentales extraídas de la revisión bibliográfica, a partir de las cuales es posible desarrollar el sistema experimental, planificar los experimentos y comparar nuestros resultados con los obtenidos por otros autores.

- ✚ Sistema experimental: en esta sección se describe todo aquello relacionado con el sistema experimental. Se detalla la metodología empleada en cada una de las partes del proyecto, las técnicas experimentales utilizadas y los equipos empleados.
- ✚ Resultados: es la sección principal del proyecto y en ella se incluyen todos los resultados obtenidos a partir de los estudios y experimentos realizados.
- ✚ Conclusiones: en esta sección se muestran las conclusiones más importantes obtenidas a partir de la realización del proyecto. Así mismo, se valora el trabajo realizado y la cumplimentación de los objetivos planteados inicialmente.
- ✚ Bibliografía

2 ANTECEDENTES

2.1 Problemática medioambiental

En la última década, el cambio climático ha pasado de ser un término al que solo hacía referencia la comunidad científica, para convertirse en un problema para todo el conjunto de la sociedad. El incremento global de la temperatura, los cambios drásticos en el ciclo anual de las estaciones y el deshielo de los glaciares son algunos de los parámetros que nos demuestran que algo está cambiando en nuestro planeta. El Panel Intergubernamental del Cambio Climático de la ONU (IPCC) responsabiliza al hombre del calentamiento global y advierte que éste causará más daños y más rápido de lo que se esperaba [2]. Existen una gran cantidad de indicadores que prueban que el cambio climático actual deriva principalmente de la actividad humana, como demuestra un trabajo elaborado por Houghton y Woodwell, que relaciona el incremento de la temperatura con la concentración atmosférica de CH₄ y CO₂ [3]. A partir de este tipo de estudios, se puede afirmar que la causa principal del cambio climático es el aumento de la concentración en la atmósfera de los gases de efecto invernadero (GEI), provocado por la acción del ser humano. De entre todos ellos, el CO₂ y el CH₄ son los más influyentes.

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

Además de la crisis medio ambiental, existe una crisis energética, no menos importante, que deriva principalmente del carácter finito de los combustibles fósiles. Aunque el verdadero problema no reside en la escasez de los combustibles fósiles, sino en el descenso de las tasas de retorno energético (TRE) que presentan estas fuentes de energía debido a que cada vez cuesta más dinero y energía extraerlas de sus yacimientos. Especialmente preocupante es el descenso de la TRE que se prevé para el petróleo. En el caso del gas natural y del carbón las perspectivas son más optimistas, aunque llegará un momento en el que las TRE de los combustibles fósiles llegarán al límite de la rentabilidad económica. Por todo ello, se debe implantar un “mix” energético en el que participen todas las fuentes de energías disponibles, especialmente en aquellos países en los que la

dependencia energética con el exterior es elevada. En el caso de España, el porcentaje de autoabastecimiento de energía primaria en el año 2010 se situaba en torno al 26% [5].

Debido a la situación planteada anteriormente las energías renovables están adquiriendo cada vez un peso más importante en el sector energético. En el año 2009, las energías renovables representaban un 10% del consumo de energía primaria (Figura 2), un dato muy alejado del objetivo marcado por la UE para 2020. Por ello el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), ha confeccionado el Plan de Acción Nacional de Energías Renovables de España 2010-2020 (PANER), en el que se establecen las medidas principales para conseguir dicho objetivo. El PANER prevé que la aportación de las energías renovables al consumo final bruto será en 2020 del 22,7% [6].

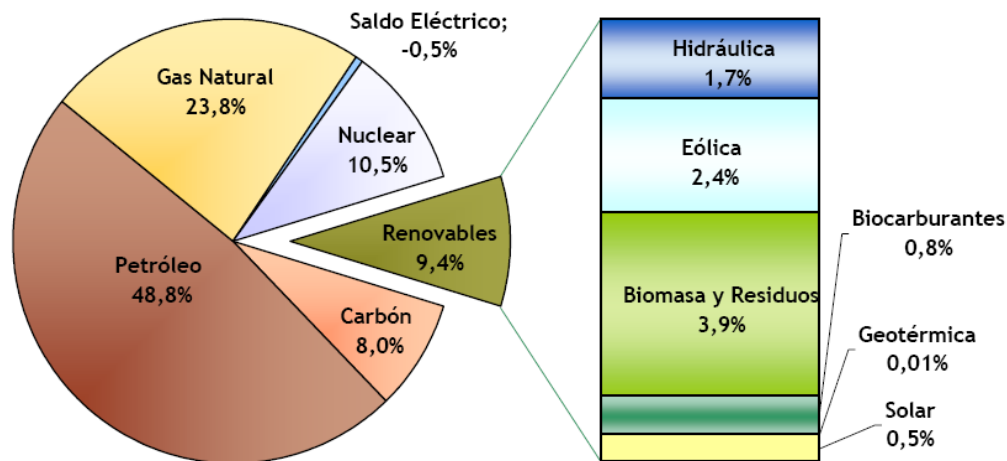


Figura 2- Consumo de energía primaria. Año 2009 [6].

Dentro de las energías renovables, el biogás es una de las alternativas energéticas con mayor potencial. Los países de la Unión Europea están cada vez más interesados por las características del biogás en términos de medio ambiente y de producción de energía, desarrollando sus canales adecuados de valorización de acuerdo a su potencial. De esta manera, la producción de biogás en la Unión Europea alcanzó casi los 8,4 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) en 2009 [7]. Los países con mayor producción de biogás en Europa son Alemania y Gran Bretaña, aunque países como Suecia han establecido una serie de medidas políticas incentivando su uso. España se sitúa en la sexta posición aunque su nivel de producción es muy inferior al de Alemania. 184 ktep y 4200 ktep, respectivamente [7].

En España, el biogás también ha experimentado un crecimiento importante en los últimos años. Entre 1998 y 2004 se triplicó el aporte del biogás al balance energético nacional, superando los objetivos marcados por el Plan de Fomento de las Energías Renovables en España (1999) [8] para el

año 2010. Dicho plan, previo al Plan de Energías Renovables 2005-2010 (PER) y al PANER, establecía como objetivo que el consumo de biogás en términos de energía primaria debía alcanzar la cifra de 230 ktep en el año 2010. Seis años antes, en 2004, el consumo de biogás en España ascendía a 267 ktep [9]. Un estudio más actual del Centro Tecnológico de Gestión de Residuos Orgánicos (GIRO), estima un potencial accesible en España de 1658 ktep en el horizonte de 2030 para el biogás de origen agroindustrial [10].

2.2 Biogás, un recurso de origen renovable

El biogás se define como un gas compuesto principalmente por CH_4 y CO_2 , obtenido a partir de la digestión anaerobia de residuos biodegradables. Se trata, por lo tanto, de un subproducto cuya composición puede además contener trazas de otros gases como N_2 , H_2 , H_2S , Ar o CO, dependiendo del origen de los residuos [6, 9, 11]. Existen, por lo tanto, diferentes tipos de residuos a partir de los cuales obtener biogás. A continuación se citan los más importantes:

- ✚ Residuos ganaderos
- ✚ Residuos sólidos urbanos
- ✚ Residuos industriales biodegradables
- ✚ Lodos de depuración de aguas residuales

Generalmente cuando se define el término biogás se habla de concentraciones de CH_4 entre 40-70% y concentraciones de CO_2 entre 30-60%, lo cual constituye unos intervalos muy amplios. La concentración de cada gas en la mezcla depende principalmente del residuo tratado, aunque otros aspectos como la temperatura de digestión también pueden ser importantes [11]. Otra de las características del biogás que hay que considerar es la concentración de H_2S . Una alta concentración de H_2S puede provocar una rápida desactivación del catalizador metálico utilizado y por lo tanto se hace indispensable tratar previamente el biogás para retirar el H_2S [12].

El biogás constituye un gran reservorio de metano de origen renovable, por lo que las posibles emisiones generadas tras su valorización directa o tras su conversión a un gas de síntesis, no contribuyen al calentamiento global del planeta. La utilización de metano de origen renovable contenido en el biogás es una alternativa muy interesante a la utilización de metano de origen fósil. Además, se trata de un recurso energético local que haría disminuir la dependencia energética de España con el exterior, podría obtenerse a bajo coste y su distribución no ofrecería problemas técnicos similares a los que presenta el petróleo [13].

Hoy en día, el biogás tiene distintas aplicaciones. Puede utilizarse para obtener energía eléctrica y térmica a partir de plantas de cogeneración, como combustible en vehículos o incluso para producir biometano. Pese a todo, el interés en este tipo de proyectos se basa fundamentalmente en el componente medioambiental. La razón, el relativo bajo poder calorífico que presenta el biogás debido a la presencia de CO_2 [14].

2.3 Reformado seco de CH_4

La descomposición catalítica de metano (DCM) ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) es una alternativa interesante al reformado de metano con vapor de agua ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$) para la producción de H_2 libre de CO_2 [15]. La DCM produce en una única etapa una mezcla de H_2 y CH_4 , que puede ser directamente utilizada como combustible en motores de combustión interna o bien, separar el H_2 para su alimentación en una pila de combustible. Además, el carbono se deposita en forma de nanofibras de carbono (CNF), que poseen un alto valor comercial. Dichas nanofibras tienen una estructura cristalina turboestrática con un elevado grado de ordenamiento que depende fundamentalmente de las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso (temperatura, velocidad espacial, tipo de reactor...). Este ordenamiento otorga a las nanofibras unas propiedades muy interesantes para su utilización en aplicaciones en las que la conductividad térmica y eléctrica de los materiales es un factor determinante [16].

Sin embargo, uno de los problemas que presenta la DCM es la desactivación de los catalizadores a medida que transcurre la reacción. La desactivación de los catalizadores se debe principalmente a que el carbono formado encapsula las partículas metálicas inhabilitando sus centros activos [17]. La co-alimentación junto con el CH_4 de otros compuestos, tales como H_2 , H_2O o CO_2 , puede aumentar la vida útil del catalizador. La co-alimentación con H_2 , inhibe la desactivación del catalizador a expensas de un producto deseado, disminuyendo la eficiencia del proceso. Las otras dos alternativas posibles, H_2O (reformado con vapor) y CO_2 (reformado seco), presentan comportamientos termodinámicos similares, pero en el caso de añadir CO_2 a la alimentación, la cantidad de carbono disponible en el sistema es superior y por lo tanto se favorece la formación de nanofibras de carbono [18]. Otro de los aspectos importantes a tener en cuenta es la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$, ya que determina las futuras aplicaciones del gas obtenido como producto. En el caso del reformado con CO_2 el ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ (1:1) se adapta mucho mejor a los requerimientos del proceso Fischer-Tropsch, que el ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ (3:1) que se obtiene en el reformado con vapor. En dicho proceso se requiere un ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ igual a 2, y por lo tanto, en caso de tener un ratio inferior a dicho valor, es necesario llevar a cabo un proceso Water Gas Shift (WGS) para obtener el ratio óptimo [19]. Los catalizadores comúnmente utilizados para Fischer-Tropsch son catalizadores

basados en Fe o Co. Los catalizadores de Fe son más activos que los de Co en la reacción WGS y por lo tanto su uso podría evitar la instalación de una unidad WGS adicional cuando se trabaja con ratios $H_2:CO$ cercanos a la unidad, manteniendo conversiones elevadas. Sin embargo, es más susceptible a oxidarse en presencia de H_2O que los catalizadores de Co. Por su parte, los catalizadores de Co también permiten trabajar con ratios $H_2:CO$ cercanos a la unidad, pero las conversiones alcanzadas no son altas pese a que la selectividad a hidrocarburos C_{5+} es elevada y a CH_4 baja. Su uso estaría justificado para la producción de energía y combustibles de forma simultánea, aunque para que el proceso fuera económicamente viable, los gastos en purificación del gas de síntesis deberían ser bajos [20].

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

La gran mayoría de los estudios realizados sobre el reformado seco, se centran en el desarrollo de catalizadores que presenten una actividad catalítica elevada. Como se ha comentado anteriormente, se asocia la deposición de carbono a la desactivación del catalizador y por lo tanto, otra propiedad deseada en los catalizadores es que la deposición de carbono sea mínima. A día de hoy, los catalizadores que más se ajustan a las propiedades citadas anteriormente son los metales nobles como el Pt, Pd, Ir o Rh, pero su alto coste ha motivado la búsqueda de otros materiales. Los metales de transición han centrado el interés de los investigadores, ya que los resultados obtenidos son muy similares a los obtenidos con los metales nobles, siendo particularmente el Ni, Co y Fe los más citados en la bibliografía [21].

La implementación práctica del reformado seco de metano afronta numerosos desafíos clave, y uno de los más importantes es la desactivación de los catalizadores basados en metales de transición debido a la formación de carbono durante las reacciones de descomposición de metano y la desproporción del CO. Desde un punto de vista termodinámico, es conveniente trabajar a altas temperaturas y bajos ratios $CH_4:CO_2$ (<1) para minimizar la formación de carbono. Sin embargo, desde el punto de vista industrial resulta mucho más deseable trabajar a temperaturas moderadas y ratios $CH_4:CO_2$ cercanos a la unidad [22], condiciones en las que la formación de carbono sí está favorecida termodinámicamente.

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

asociados a las reacciones comentadas con anterioridad. En el caso de la reacción de descomposición de metano, la rápida desactivación de los catalizadores usados debido a la formación de carbono encapsulante bajo determinadas condiciones de operación, puede inhibirse mediante la co-alimentación de CO_2 y CH_4 , induciendo a la reacción de Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$), provocando así la gasificación de las capas gráficas de carbono que encapsulan las partículas del catalizador. En el caso de la reacción de reformado seco, las condiciones óptimas de operación para evitar la formación de carbono se corresponden con altas temperaturas y bajas relaciones $\text{CH}_4:\text{CO}_2$. Sin embargo, la descomposición catalítica de biogás, que presenta altas relaciones $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, llevada a cabo a moderadas temperaturas puede realizarse utilizando catalizadores típicos de la descomposición catalítica de metano, promoviendo la formación de carbono en forma de nanofibras y así alargando la vida útil de los catalizadores.

2.4 Estudios cinéticos previos

A pesar de que el reformado seco de CH_4 se ha estudiado ampliamente, todavía no están del todo claras las etapas elementales del mecanismo de reacción y ese es el motivo por el cual todavía no existe un mecanismo de reacción generalizado. Los modelos cinéticos presentados en la bibliografía no son muy extensos, aunque hay autores como Bradford y Vannice [23], Abreu y col. [24], Zhang y Verykios [25] y Osaki y col. [26, 27] que han estudiado cinéticamente el reformado seco de CH_4 empleando catalizadores basados en níquel. Sin embargo, los primeros en realizar un estudio cinético del reformado seco de CH_4 empleando catalizadores basados en níquel fueron Bodrov y Apel'baum [28], concluyendo que los resultados se ajustaban correctamente a un mecanismo propuesto anteriormente para el reformado de CH_4 con vapor.

De todos los estudios realizados, la mayoría de ellos proponen ajustar los datos a un modelo del tipo Langmuir-Hinshelwood [23, 25, 26] aunque otra posibilidad es ajustar los datos a un modelo formado por distintas reacciones [24]. A continuación se muestran los modelos planteados por los autores citados anteriormente que utilizan catalizadores basados en níquel:

Bodrov y Apel'baum (1968) [28]

Zhang y Verykios (1994) [25]

Bradford y Vannice (1996) [23]

Osaki y col. (1997)

[26, 27]

En este trabajo fin de máster, se realizará un estudio cinético y en primer lugar se evaluará aplicando un modelo potencial. A continuación y en base a la bibliografía disponible, se ajustarán los datos a un modelo del tipo Langmuir-Hinshelwood y se compararán los resultados con el de otros autores.

3 SISTEMA EXPERIMENTAL

3.1 Metodología

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

Los experimentos catalíticos se han realizado en un reactor tubular de lecho fijo, de 15 mm de diámetro interno y 690 mm de longitud, calentado por un horno eléctrico. A la salida del reactor se instaló un enfriador tipo *Peltier* para condensar el vapor de agua que pudiera formarse durante la reacción. En todos los experimentos realizados, el catalizador fresco fue sometido a un pretratamiento de reducción en atmósfera de H_2 durante 1h a 550 °C. El catalizador basado en Ni y soportado sobre alúmina, designado $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, con una relación molar en sus respectivos componentes Ni y Al de 2:1, se ha preparado por el método de fusión, descrito detalladamente en [1] y en el anexo I “Descripción Experimental”, junto con la caracterización del catalizador.

A lo largo de todo el trabajo fin de máster los caudales están expresados en condiciones normales de temperatura y presión (25 °C y 1 atm). Las variables introducidas en los experimentos fueron:

- ✚ Caudal: para determinar las condiciones de régimen cinético, se realizaron experimentos a distintos caudales: 0,050–0,200 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$
- ✚ Temperatura: para determinar su efecto, se realizaron experimentos en el rango de temperatura comprendido entre 600 y 700°C.
- ✚ Velocidad espacial (V.E.): se obtiene del cociente entre el caudal total alimentado al reactor ($\text{L}_\text{N}\cdot\text{h}^{-1}$) y los gramos de catalizador cargados en él (g_{cat}). Los experimentos relacionados con la difusión interna se realizaron a $240 \text{L}_\text{N}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, con la difusión externa a $120 \text{L}_\text{N}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y con el estudio cinético a $1200 \text{L}_\text{N}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.
- ✚ Composición de la corriente de entrada: para realizar el estudio cinético se ha variado la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada al reactor desde 0,7 a 3.

En la Tabla 1 y la Tabla 2 se muestran todos los experimentos realizados a lo largo del TFM:

Tabla 1- Diseño de experimentos régimen cinético.

	DIFUSIÓN EXTERNA				DIFUSIÓN INTERNA		
Experimento	1	2	3	4	5	6	7
Composición	CH ₄ :CO ₂ (1:1)	CH ₄ :CO ₂ (1:1)	CH ₄ :CO ₂ (1:1)	CH ₄ :CO ₂ (1:1)	CH ₄ :CO ₂ (1:1)	CH ₄ :CO ₂ (1:1)	CH ₄ :CO ₂ (1:1)
CH ₄	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
CO ₂	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
N ₂	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Temperatura (°C)	600	600	600	600	600	600	600
WHSV (L/(g _{cat} ·h))	120	120	120	120	240	240	240
Caudal (mL/min)	50	100	150	200	200	200	200
Catalizador	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)
Gramos	0,025	0,05	0,075	0,1	0,05	0,05	0,05
dp (micras)	100-200	100-200	100-200	100-200	100-200	40-100	<40

Tabla 2- Diseño de experimentos estudio cinético.

Experimento	ESTUDIO CINÉTICO												
	Presión CO ₂ =cte				Presión CH ₄ =cte				Estudio temperatura				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Compuesto													
CH ₄	0,15	0,25	0,35	0,45	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
CO ₂	0,15	0,15	0,15	0,15	0,1	0,15	0,25	0,35	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
N ₂	0,7	0,6	0,5	0,4	0,65	0,6	0,5	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Temp. (°C)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	625	650	675	700
WHSV (L/(g _{cat} ·h))	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Caudal (mL/min)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Catalizador	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)	Ni:Al (67:33)
Gramos	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
dp (micras)	100-200	100-200	100-200	100-200	100-200	100-200	100-200	100-200	100-200	100-200	100-200	100-200	100-200
CH ₄ /CO ₂	1,00	1,67	2,33	3	2,50	1,67	1,00	0,71	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67

3.2 Técnicas experimentales

La técnica empleada para determinar la concentración de los gases a la salida del reactor fue la cromatografía de gases (CG) a partir de un cromatógrafo HP 5890.

Para caracterizar el catalizador se emplearon las técnicas de difracción de rayos X (XRD), adsorción de N₂ a 77K y reducción a temperatura programada (TPR). Los resultados relativos a la caracterización del catalizador empleado se pueden encontrar en el anexo I “Descripción experimental”. Para caracterizar el carbono depositado en los experimentos de DCB se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), adsorción de N₂ a 77 K, difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia RAMAN. En el apartado de resultados “Caracterización del material carbonoso”, se muestran los resultados obtenidos al aplicar las técnicas anteriormente citadas, exceptuando la microscopía electrónica de barrido (SEM).

El estudio termodinámico y cinético, el trabajo experimental, la puesta a punto del método de análisis cromatográfico así como su manejo y el posterior tratamiento de los datos fueron realizados por el autor del trabajo fin de máster. El análisis de las muestras (catalizador y material carbonoso) ha sido realizado por el servicio de análisis del ICB (SEM, XRD, TPR, adsorción de N₂) y de la Universidad de Zaragoza (TEM).

3.3 Dispositivo experimental

Para realizar los experimentos incluidos en el estudio cinético de la DCB, se utilizó una planta a escala banco. En el anexo I “Descripción experimental”, se expone con más detalle el dispositivo utilizado.

Para analizar la composición de los gases de salida, se empleó un cromatógrafo HP 5890 serie II, equipado con dos columnas empaquetadas. La primera columna es un tamiz molecular, mientras que la segunda es una columna Porapak tipo N. Para cuantificar la concentración de las especies se utilizó un detector TCD. El cromatógrafo está conectado a un ordenador de mesa marca “DELL”, que incluye el software del cromatógrafo (Galaxie Chromatography Workstation 1.9.3.2) que permite calcular el área de los picos, y una vez calibrado, cuantificar la concentración de los compuestos.

4 RESULTADOS

4.1 Estudio termodinámico

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

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

Reacciones involucradas

En la descomposición de biogás tienen lugar numerosas reacciones reversibles, pero siete de ellas son las más importantes [13, 14, 19, 29]:

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

Las reacciones (1) y (4) son las más endotérmicas y están favorecidas a altas temperaturas (>900 K). Por otra parte, las reacciones más exotérmicas se corresponden con la reacción Boudouard y la reacción de metanación, (3) y (7) respectivamente, y están favorecidas a temperaturas por debajo de 900 K. Las reacciones relacionadas con la formación de carbono son las reacciones (2), (3) y (6), de las cuales depende la acumulación de carbono en el sistema. Las reacciones (2) y (6) están favorecidas a altas temperaturas, mientras que la reacción (3) está

favorecida a bajas temperaturas. La reacción (5) consume hidrógeno y, por lo tanto, podría llegar a ser un inconveniente, a menos que el hidrógeno consumido se genere a través de la reacción (6). Otro de los aspectos que puede influir en el equilibrio es la presión. Las reacciones (1), (2) y (4) están favorecidas a bajas presiones mientras que la reacción de metanación (7) está favorecida a altas presiones. El resto de reacciones no depende de la presión.

Efecto de la temperatura

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

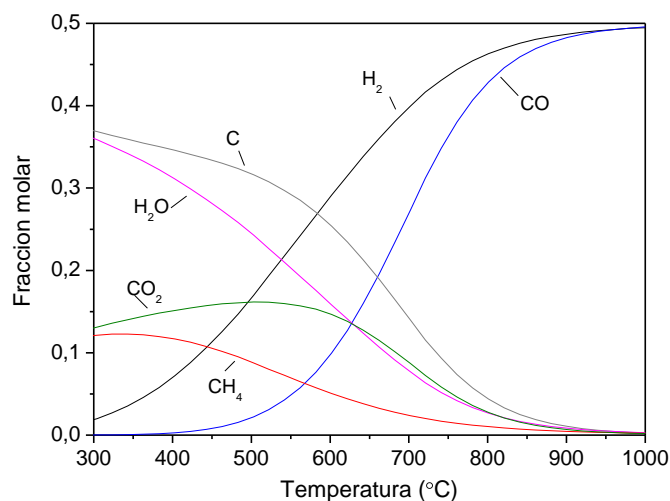


Figura 3- Fracciones molares en el equilibrio termodinámico para $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1$ en función de la T^a ($P = 1 \text{ atm}$).

En la Figura 3 se muestra la variación de las fracciones molares en el equilibrio en función de la temperatura cuando se alimenta al reactor 100 kmol de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ con una ratio 1:1. Se observa claramente como la concentración del carbono varía con la temperatura. Está presente prácticamente en todo el rango de temperaturas, aunque desaparece a temperaturas superiores a 800°C, cuando el H_2 y el CO pasan a ser predominantes y aproximadamente iguales. Por debajo de esa temperatura, la concentración de H_2 es mayor que la de CO y por lo tanto la ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ es siempre ≥ 1 . El CH_4 y el CO_2 presentan un comportamiento similar. Su concentración aumenta inicialmente al aumentar la temperatura, alcanzando un valor máximo (a 350°C para el CH_4 y 500°C para el CO_2) y finalmente disminuyendo para ser despreciable a partir de 800°C. Dado que el objetivo de este trabajo es estudiar la descomposición de mezclas $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ en condiciones en las

que la formación de carbono está termodinámicamente favorecida, obteniendo simultáneamente altas concentraciones de CO e H₂, se ha seleccionado para el estudio cinético mostrado en los siguientes apartados, el rango de temperaturas comprendido entre 600 y 700°C, que ofrece una solución de compromiso que satisface ambas premisas. Dicho rango de temperatura se corresponde con el rango de temperatura empleado por otros autores [30-32].

Ratio CH₄:CO₂ alimentada

Una vez estudiado el comportamiento termodinámico en función de la temperatura, el siguiente paso consiste en estudiar la variación que se produce en el equilibrio al variar la ratio CH₄:CO₂ alimentada al reactor.

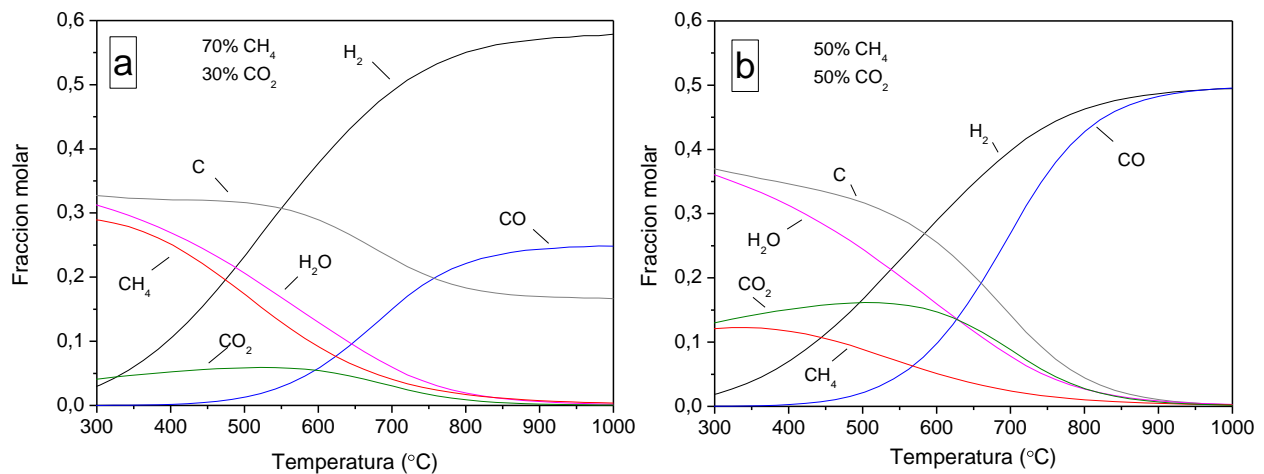


Figura 4- Fracciones molares en el equilibrio termodinámico para (a) CH₄:CO₂ = 2.33:1 y (b) CH₄:CO₂ = 1:1 en función de la T^a (P = 1atm)

En primer lugar, se va a comparar la dependencia con la temperatura de las fracciones molares en el equilibrio para dos relaciones CH₄:CO₂ diferentes. A través de la Figura 4 se muestra la diferencia que existe al alimentar al reactor una relación CH₄:CO₂ igual a 2.33:1 (a) y 1:1 (b). Comparando las gráficas (a) y (b) se puede apreciar que el comportamiento del carbono varía de forma importante, ya que en (a) está presente en todo el rango de temperaturas y su concentración es prácticamente constante, mientras que en (b) desaparece a temperaturas superiores a 800°C. En ambos casos, el valor máximo se presenta a 600°C. Además, en (a), la concentración de H₂ en el equilibrio es superior, mientras que la de CO es inferior. Por ello, cuando se alimenta una mezcla CH₄:CO₂ (2.33:1), la ratio H₂:CO es muy superior a la unidad y entre 600 y 700°C toma valores entre 7 y 3. Por otra parte, la concentración de CO₂ en el equilibrio ha disminuido debido a que se

ha alimentado mucha menor cantidad que en el caso (b), de forma contraria a lo que sucede para el CH_4 .

A continuación, se presenta la variación de la fracción molar en el equilibrio en función de la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ alimentada al reactor a una temperatura fija. En la Figura 5, se varía la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ manteniendo constante e igual a 100 kmol la cantidad total alimentada, es decir la suma de $\text{kmol}_{\text{CH}_4}$ y $\text{kmol}_{\text{CO}_2}$. El rango estudiado varía entre $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 0.11$ ($\text{CH}_4=10$ kmol y $\text{CO}_2= 90$ kmol) y $\text{CH}_4:\text{CO}_2= 9$ ($\text{CH}_4=90$ kmol y $\text{CO}_2= 10$ kmol). Las temperaturas seleccionadas para llevar a cabo las simulaciones fueron 600°C (a) y 700°C (b).

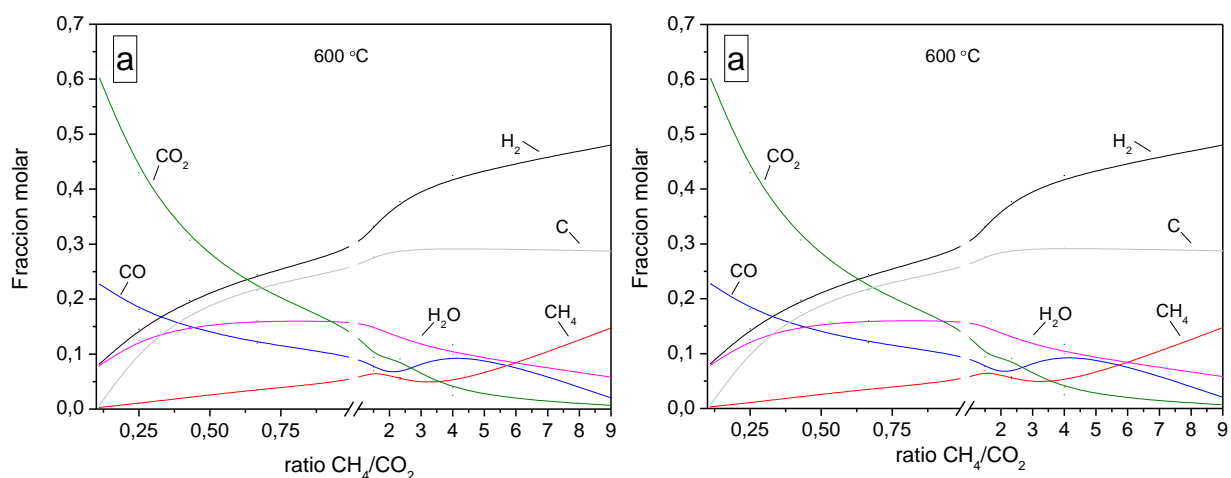


Figura 5- Efecto de la ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ en las fracciones molares de equilibrio para (a) $T^a= 600^\circ\text{C}$ y (b) $T^a=700^\circ\text{C}$ a $P=1$ atm.

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

último se puede observar cómo el comportamiento del carbono es muy similar al del H_2 . Cuando la ratio $CH_4:CO_2$ aumenta, la concentración de carbono aumenta debido a la descomposición de metano, hasta que para valores de la ratio $CH_4:CO_2 > 2$ la concentración de carbono permanece constante.

Comparando la Figura 5 (a) con la (b), podemos observar como el H_2 y el carbono presentan comportamientos prácticamente idénticos. Las únicas diferencias residen en la concentración de los compuestos y en la nula formación de carbono para ratios $CH_4:CO_2$ bajas. En el caso del CO_2 , CH_4 y H_2O sus comportamientos son también muy similares. La diferencia en la concentración de todos los compuestos citados anteriormente puede ser debida a que la mayoría de las reacciones que intervienen en el RSM son endotérmicas y por lo tanto están favorecidas a altas temperaturas. De esta forma, se explicaría el aumento de la concentración de H_2 y C y la disminución de CO_2 y CH_4 con respecto a la gráfica (a). El comportamiento del CO varía considerablemente al aumentar la temperatura $100^\circ C$. En este caso para ratios $CH_4:CO_2$ bajas es el compuesto mayoritario, pero a partir de $CH_4:CO_2 = 0.5$ su presencia disminuye rápidamente.

Conversión

Otro aspecto importante desde el punto de vista termodinámico son las conversiones de CH_4 y CO_2 para la descomposición de biogás (DB), en función de la temperatura. La conversión de CH_4 aumenta al aumentar la temperatura. Con lo que respecta a la conversión de CO_2 se aprecia que es en todo momento inferior a la de CH_4 y que conforme aumenta la temperatura, su valor también aumenta, exceptuando un pequeño descenso a bajas temperaturas. En la Figura 6 se han representado dos gráficas (a y b). En la Figura 6(a) se muestra la variación de la conversión de CH_4 con respecto a la temperatura para distintas ratios $CH_4:CO_2$ alimentadas, mientras que en la Figura 6(b), la conversión representada es la del CO_2 . En ambos casos se puede observar el mismo comportamiento de las curvas. Cuanto mayor es la concentración del reactivo en la alimentación, menor es su conversión. En la gráfica (a) la curva que presenta la menor conversión es la correspondiente a un 70% de CH_4 , mientras que en la gráfica (b) coincide con la de 60% de CO_2 .

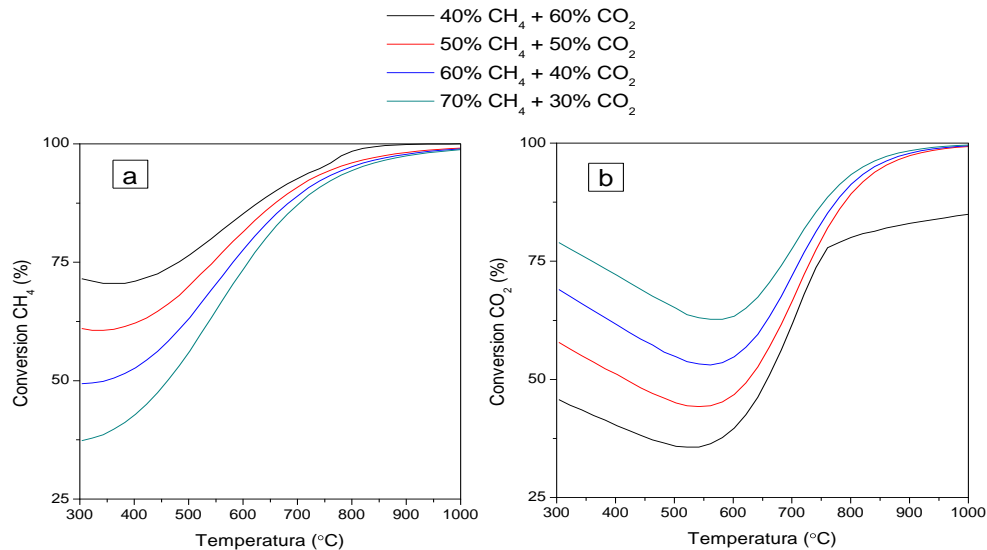


Figura 6- Conversión de CH₄ (a) y CO₂ (b) en función de la T^a y de la ratio CH₄:CO₂ alimentado (P = 1atm).

Ratio H₂:CO

Por último, se va a comentar la dependencia de la ratio H₂:CO con la temperatura y las concentraciones de CH₄ y CO₂ alimentadas al reactor. La ratio H₂:CO es un aspecto importante relacionado con el proceso pues, en base a su valor, la corriente de salida o productos tienen una utilidad u otra en la industria. Para ello se ha representado en la Figura 7 cuatro curvas en las que se ha variado las concentraciones de CH₄ y CO₂ incrementando el porcentaje en un 10% para el CH₄ y reduciéndolo para el CO₂, desde CH₄ = 40% y CO₂ = 60% hasta CH₄ = 70% y CO₂ = 30%. Se puede observar claramente como, independientemente de la relación CH₄:CO₂ alimentada al reactor, el valor de la ratio H₂:CO disminuye al aumentar la temperatura y se estabiliza a temperaturas superiores a 700°C. Por otra parte, para una temperatura fija, la ratio H₂:CO decrece al disminuir la concentración de CH₄ alimentada. Así pues, la curva con un 40% de metano presentará para cualquier temperatura una ratio H₂:CO inferior que cualquier curva cuya concentración de metano sea superior. Esto puede ser debido a que la cantidad de H₂ formado debido a la descomposición de CH₄ es menor cuanto menor es la cantidad de CH₄ alimentado. A bajas temperaturas, la cantidad de H₂ y CO formada es casi despreciable y son las pequeñas diferencias entre uno y otro las que provocan valores tan elevados de la ratio. Sólo es posible obtener valores cercanos a la unidad cuando se alimenta al reactor mezclas con un 40% o un 50% de CH₄ y a temperaturas superiores a los 700°C.

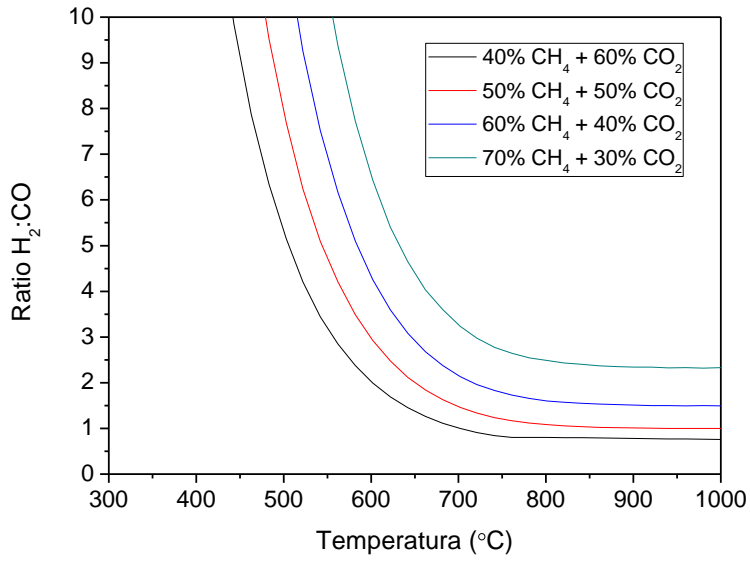


Figura 7- Ratio H₂:CO en el equilibrio en función de la temperatura y de la relación CH₄:CO₂ alimentada (P = 1atm).

4.2 Estudio cinético

Distribución de tiempos de residencia (DTR)

En primer lugar se estudió la distribución de tiempos de residencia (DTR) para poder calcular el tiempo medio de las moléculas de trazador en el reactor (t_m) y el volumen muerto del mismo (V). Para tal fin, se utilizó como corriente principal N_2 y como trazador CH_4 . El estudio se realizó a $600^\circ C$ para imitar las condiciones experimentales empleadas en el estudio cinético. En dichas condiciones, ambos gases se comportaron como sustancias inertes. Arbitrariamente se consideró $t=0$ el momento de la entrada en escalón del trazador (CH_4). Se analizó mediante cromatografía de gases la corriente de salida para así poder estudiar la evolución de la concentración de trazador con el paso del tiempo (Figura 8). El experimento se dio por concluido cuando la concentración de trazador a la salida se igualó a la concentración a la entrada (50% CH_4 v/v).

Para calcular V y t_m se emplearon las siguientes ecuaciones:

Donde,

C_0 = Concentración de trazador inicial (mol/L)

m= Caudal volumétrico de trazador (L/min)

q= Caudal molar de trazador (mol/min)

A= Área por encima de la curva = Área total – Área bajo la curva

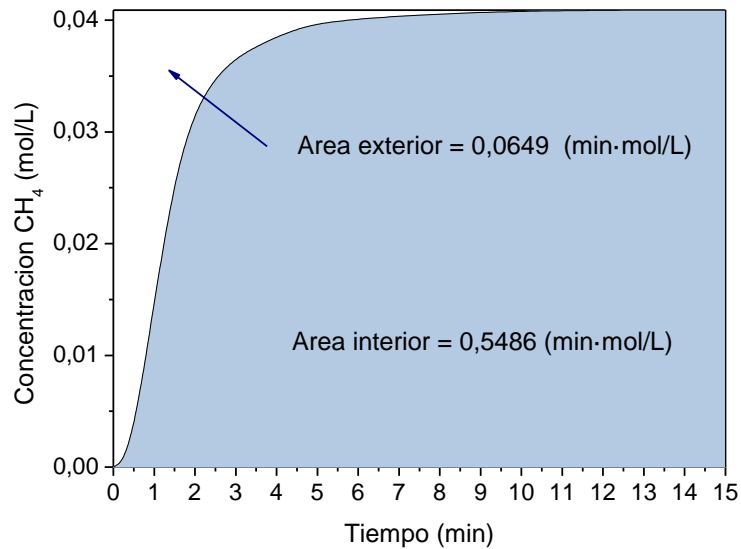


Figura 8- Distribución de tiempos de residencia (DTR)

Tabla 3- Tiempo medio de las moléculas en el reactor (t_m) y volumen (V) del mismo.

Presión	1	atm
Temperatura	25	°C
q	0,05	L/min (c.n.)
m	0,0020	mol/min (c.n.)
Co	0,0409	mol/L (c.n.)

Área total	0,61354	min·mol/L
Área bajo curva	0,54863	min·mol/L
Área encima	0,06491	min·mol/L

tm	1,5869	min
V	0,0793	L

En el estudio de la DTR se ha calculado el tiempo medio de las moléculas en el reactor. En nuestro caso, se trabaja en un reactor de lecho fijo catalítico y dicho valor no tiene mucho sentido, pero nos puede servir para calcular el volumen muerto del reactor antes del lecho catalítico y como referencia para decidir a qué tiempo se va a medir la velocidad de reacción inicial.

La concentración de metano a la salida del reactor no se iguala a la concentración de entrada hasta los 10 minutos de la entrada del escalón. El lecho fijo catalítico se encuentra situado justo en medio del reactor y por lo tanto en los siguientes apartados (estudio difusional y cinético) se

presentarán los resultados de velocidad de reacción de CH_4 (r_{CH_4}) tras 5 minutos de entrada de los reactivos (entrada en escalón).

Difusión interna y externa

Para realizar el estudio cinético es necesario trabajar en condiciones en las que no tenga lugar difusión interna y/o externa. Existen cálculos teóricos (Criterio de Weisz) que permiten determinar, en base a una serie de parámetros característicos del catalizador (tamaño de partícula y diámetro de poro), del lecho catalítico (porosidad y tortuosidad) y de la mezcla gaseosa alimentada (coeficientes de difusión), si existe o no control difusional de algún tipo. En este trabajo fin de máster, se ha preferido determinar la existencia o no de resistencias difusionales en base a un criterio práctico denominado Madon-Boudart.

Para determinar la influencia de la difusión interna, se llevan a cabo diferentes experimentos en los que se mantienen fijas las condiciones de operación (temperatura, presión parcial de los reactivos, gramos de catalizador empleado, caudal alimentado, etc.) y se varía exclusivamente el tamaño de partícula del catalizador. Conforme aumenta el tamaño de partícula del catalizador, la difusión interna empieza a ser la etapa controlante y se produce una caída de la velocidad de reacción como puede observarse en la Figura 9.

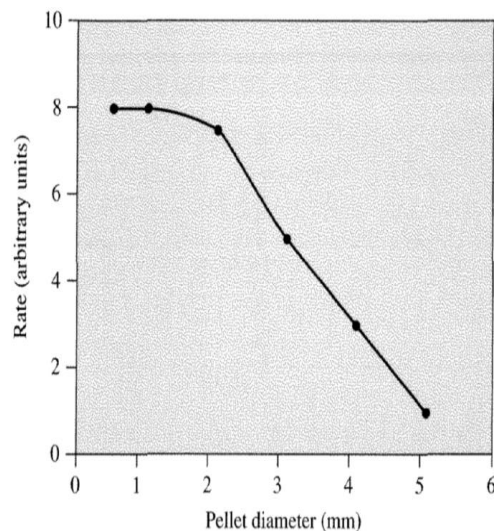


Figura 9- Esquema ilustrativo de la influencia del tamaño de partícula del catalizador en la velocidad de reacción.

Para asegurar, que en nuestro caso, la difusión interna no es la etapa controlante, se realizaron tres ensayos en los que se mantuvieron constantes las condiciones de operación, pero se varió el tamaño de partícula: $>40 \mu\text{m}$, $40\text{-}100 \mu\text{m}$ y $100\text{-}200 \mu\text{m}$. En la Figura 10, se muestran los resultados obtenidos tras el estudio de la difusión interna. Como puede observarse la velocidad de reacción se mantiene prácticamente constante independientemente del tamaño de partícula de catalizador. Si

bien es cierto que se observa una ligera disminución de la velocidad de reacción a tamaños de partícula comprendidos entre 100-200 μm , las diferencias son tan pequeñas que se puede asegurar que en el rango de tamaños de partícula estudiado no existe control de la difusión interna.

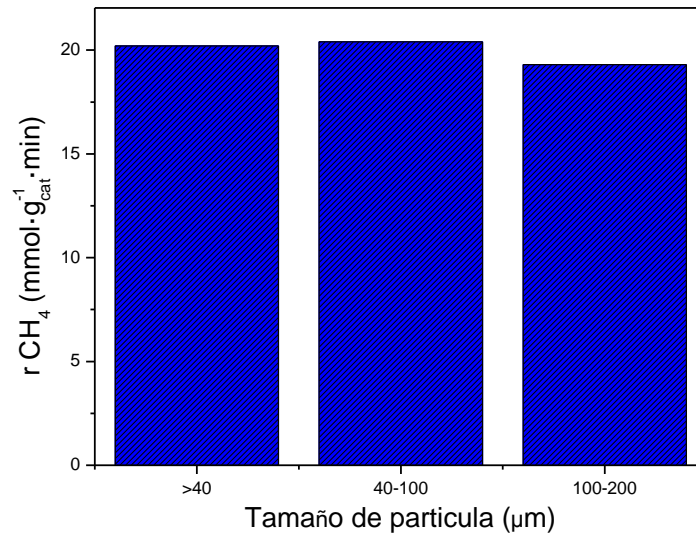


Figura 10- Velocidad de reacción de CH_4 en función del tamaño de partícula del catalizador. $T^a = 600^\circ\text{C}$ y V.E.= $240 \text{ L}_N\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Para determinar la influencia de la difusión externa, como en el caso anterior, se llevan a cabo una serie de experimentos en los que se mantienen constantes un determinado número de parámetros (temperatura, velocidad espacial, tamaño de partícula de catalizador y presión parcial de los reactivos) y se varía el caudal total alimentado al reactor. Sin embargo, para poder mantener constante la velocidad espacial al variar el caudal total alimentado, es necesario variar a su vez los gramos de catalizador cargados en el reactor. Conforme disminuye el caudal alimentado (*stirring speed*), la difusión externa empieza a ser la etapa controlante y se produce una caída brusca de la velocidad de reacción, como puede observarse en la Figura 11.

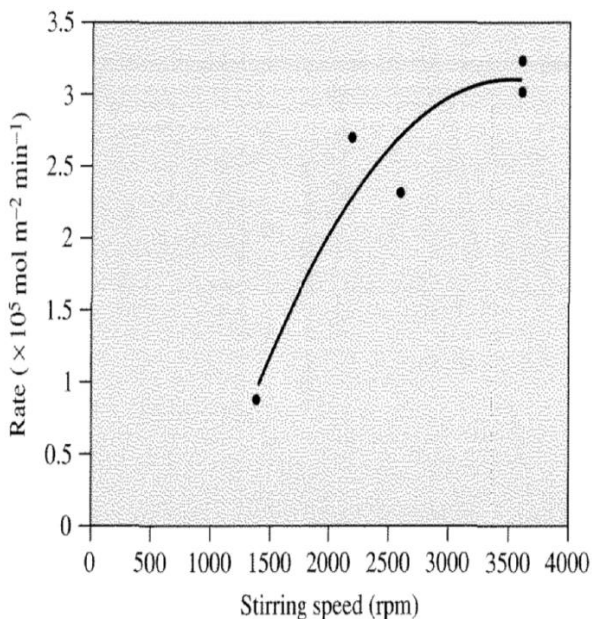


Figura 11- Esquema ilustrativo de la influencia de la velocidad del flujo en la velocidad de reacción.

Para determinar la influencia de la difusión externa, se realizaron cuatro ensayos en los que se varió el caudal total alimentado al reactor: 50, 100, 150 y 200 mL/min. En la Figura 12, se muestran los resultados obtenidos tras el estudio de la difusión externa. Como puede observarse la velocidad de reacción se mantiene prácticamente constante independientemente del caudal alimentado, aunque se observa una ligera disminución de la velocidad de reacción conforme aumenta el caudal alimentado. Dicha tendencia se contradice con el comportamiento esperado y en nuestro caso la relacionamos con las variaciones propias de los equipos de medida y del error experimental.

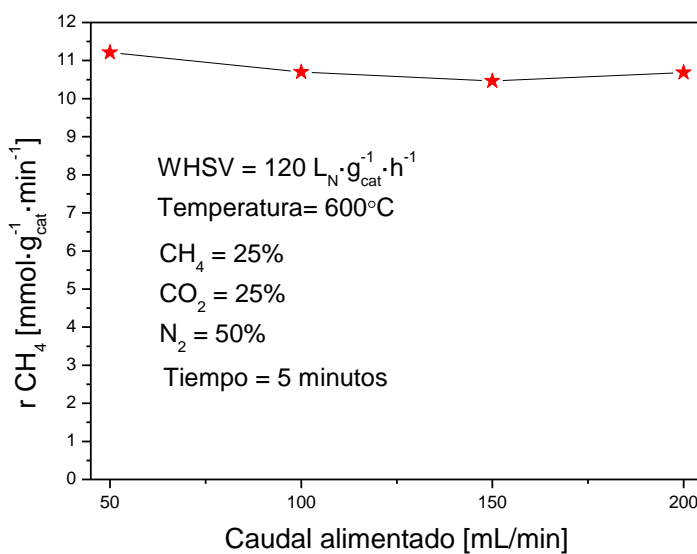


Figura 12- Velocidad de reacción de CH_4 en función del caudal alimentado.

Una vez realizado el estudio de la influencia de la difusión tanto interna como externa, para los siguientes experimentos, a partir de los cuales se realizará el estudio cinético, se ha decidido utilizar un tamaño de partícula comprendido entre 100-200 μm y un caudal total alimentado igual a 200 mL/min. De esta forma podemos asegurar que a la hora de realizar el estudio cinético, no hay control difusional de ningún tipo y que la etapa controlante es la cinética.

Modelo tipo potencial

Para poder llevar a cabo el estudio cinético es necesario trabajar en condiciones diferenciales. Para trabajar en dichas condiciones, las conversiones obtenidas no deberían superar el 20%. Además, el ratio entre el diámetro interno del reactor (d_{reactor}) y el diámetro de partícula (d_p) debe ser superior a 10 para evitar que los efectos de la pared sean importantes, pero tampoco puede ser muy elevado para evitar efectos radiales. Por otra parte, es importante evitar gradientes de temperatura en el eje longitudinal.

La velocidad de desaparición de CH_4 en función de las presiones parciales de los reactivos, CH_4 y CO_2 , se estudió a 600°C bajo condiciones diferenciales sobre un catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2:1 v/v). En el apartado 3.1, se muestran la Tabla 1 y la Tabla 2 en las que aparecen las condiciones de operación de los diferentes experimentos llevados a cabo. Los valores experimentales obtenidos se muestran en la Tabla 4:

Tabla 4- Valores experimentales en función de las presiones parciales de los reactivos. $T^a=600^\circ\text{C}$

Efecto CH_4 ($P_{\text{CO}_2} = 0,15 \text{ atm}$)					Efecto CO_2 ($P_{\text{CH}_4} = 0,25 \text{ atm}$)				
P_{CH_4} (atm)	\ln P_{CH_4}	r_{CH_4}	\ln r_{CH_4}	Conv. CH_4	P_{CO_2} (atm)	\ln P_{CO_2}	r_{CH_4}	\ln r_{CH_4}	Conv. CH_4
0,15	-1,9	35,2	3,6	26,3	0,1	-2,3	36,8	3,6	16,5
0,25	-1,4	40,3	3,7	18,1	0,15	-1,9	40,3	3,7	18,1
0,35	-1,0	45,7	3,8	14,6	0,25	-1,4	47,6	3,9	21,3
0,45	-0,8	46,5	3,8	11,6	0,35	-1,0	49,9	3,9	22,4

Para determinar los órdenes de reacción, se linealizó una ecuación de tipo potencial como la que se muestra a continuación:

En condiciones diferenciales, la concentración de otros compuestos como el H₂, CO y H₂O es despreciable y es razonable, para una primera aproximación, excluirlas de la ecuación cinética propuesta. En la Figura 13, se representa la variación de la velocidad de desaparición de CH₄ (Ln [-r_{CH4}]) frente a la presión parcial de CH₄ y CO₂ (Ln P_{CH4} y Ln P_{CO2}), para posteriormente poder determinar el valor de los parámetros cinéticos.

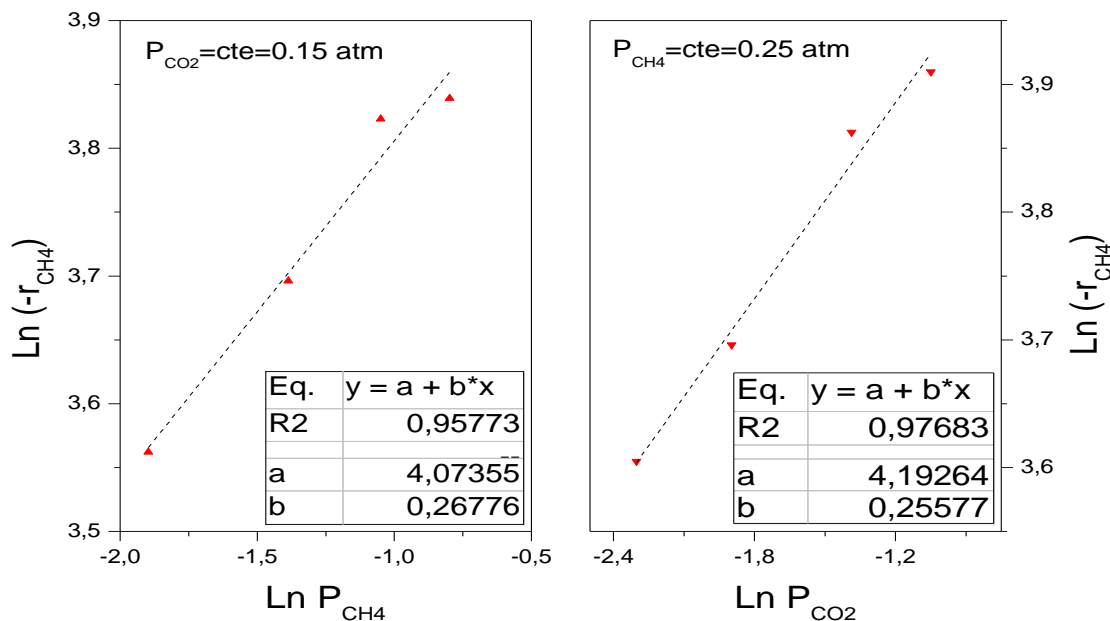


Figura 13- Variación de la velocidad de desaparición de CH₄, Ln (-r_{CH4}) frente a la presión parcial de CH₄ y CO₂ (Ln P_{CH4} y Ln P_{CO2}). T^a=600°C.

A partir de los datos obtenidos y tras ajustarlos a una función de tipo potencial linealizada, es posible calcular los parámetros cinéticos:

P_{CO2} = constante (0.15 atm):

P_{CH4} = constante (0.25 atm):

Una vez se han calculado los parámetros α y β , es posible calcular la constante cinética k . Sin embargo, se puede calcular o a partir de los datos obtenidos en los experimentos en los que la presión de CO_2 se mantuvo constante o a partir de los datos obtenidos en los experimentos en los que la presión de CH_4 se mantuvo constante. En la Tabla 5, se muestran los valores obtenidos. Se observa que, independientemente del camino escogido para calcular la constante cinética, los resultados son muy similares.

Tabla 5- Parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo potencial. $T^a = 600^\circ\text{C}$.

	α	β	k ($\text{mmol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{atm}^{0.53}$)
$P_{\text{CO}_2} = \text{cte}$	0,27	-	95,5
$P_{\text{CH}_4} = \text{cte}$	-	0,26	96,0

A continuación, para poder calcular el factor pre-exponencial (k_0) y la energía de activación (E_a), se llevaron a cabo una serie de experimentos en los que únicamente se varió la temperatura, en el rango comprendido entre 600 y 700°C . Una vez realizados los experimentos a las diferentes temperaturas, se calculó la constante cinética a cada temperatura a partir de la velocidad de desaparición de CH_4 , las presiones parciales de los reactivos y los órdenes de reacción calculados anteriormente.

Para poder calcular k_0 y E_a , se ajustaron los datos a la ecuación de Arrhenius.

Tras linealizar la ecuación de Arrhenius, es posible calcular el factor pre-exponencial (k_0) y la energía de activación (E_a), representando la constante cinética, $\text{Ln } k$, frente al inverso de la temperatura (Figura 14).

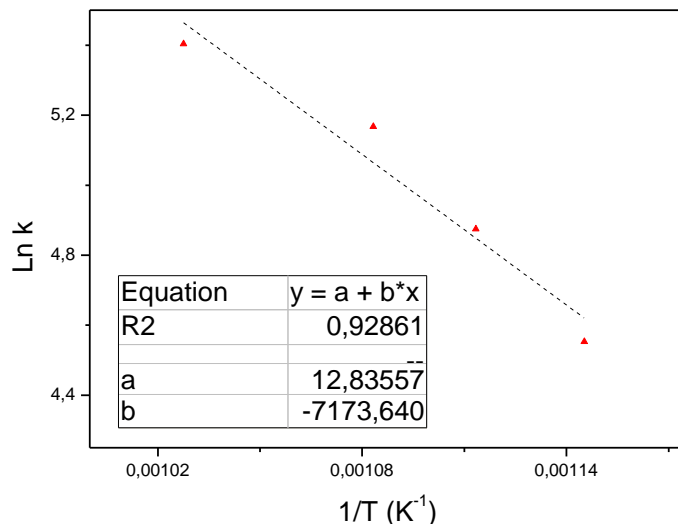


Figura 14- Constante cinética, Ln k, frente al inverso de la temperatura. P_{CH4}=0.25 atm y P_{CO2}=0.15 atm.

En la Tabla 6, se resumen los principales parámetros cinéticos calculados a partir de una ecuación de tipo potencial.

Tabla 6- Parámetros cinéticos obtenidos con un catalizador de Ni/Al₂O₃ (2:1 v/v), en el rango de temperatura comprendido entre 600-700°C. WHSV=1200 L_N·g_{cat}⁻¹·h⁻¹.

alpha	beta	k ₀ (mmol/min·g _{cat} ·atm ^{0.53})	E _a (kJ/mol)	E _a (kcal/mol)
0,27	0,26	3,75E+05	59,64	14,27

Como se observa en la Figura 13 y en la Figura 14, el ajuste de los datos a una función de tipo potencial no es bueno, dado que los valores R² se alejan notablemente de 1. Este comportamiento se debe a que el mecanismo de reacción propuesto por diferentes grupos [23, 25], se ajusta a un modelo de tipo Langmuir-Hinshelwood y no a un modelo de tipo potencial.

A pesar de que el reformado seco de CH₄ ha sido ampliamente estudiado utilizando catalizadores de Ni /Al₂O₃, no es fácil encontrar en la bibliografía parámetros cinéticos obtenidos por otros grupos. Sin embargo, en una revisión realizada por Bradford and Vannice [29], es posible encontrar valores experimentales. Los órdenes de reacción obtenidos no coinciden con los obtenidos por otros grupos de investigación. Sin embargo, si comparamos el valor de la energía de activación (14.27 kcal/mol), sí que existen coincidencias. Además, el valor obtenido se asemeja a la energía de activación de disociación de CH₄ en las caras Ni (110) y Ni (111), 13.3±1.5 y 12.6±1.2 kcal/mol, respectivamente.

Modelo tipo Langmuir-Hinshelwood

En este apartado, se han ajustado los datos experimentales a modelos de tipo Langmuir-Hinshelwood. En primer lugar, se ajustan los datos a un modelo Langmuir-Hinshelwood básico y posteriormente se compararán los resultados a los obtenidos tras ajustar los datos a los modelos propuestos por Zhang y Verykios [25] y por Osaki y col. [26, 27].

Langmuir-Hinshelwood básico: _____

Zhang y Verykios: _____

Osaki y col. _____

Para ajustar los datos, se ha calculado, a partir de las ecuaciones cinéticas propuestas anteriormente, la velocidad de reacción teórica en función de los parámetros cinéticos. Posteriormente se han comparado la velocidad de reacción medida experimentalmente, con la calculada teóricamente y se ha minimizado la diferencia (error) variando los parámetros cinéticos con la ayuda de la función “SOLVER” del programa Microsoft Excel. A continuación, se muestran las gráficas tras el ajuste de los datos. Para cada serie de experimentos, se ajustaron por un lado los resultados obtenidos al variar la presión de CH₄ y por otro los obtenidos al variar la presión de CO₂. Por ello, para cada modelo los resultados aparecen por duplicado. En cada gráfica se pueden observar los valores experimentales (cruces) y los valores teóricos (curvas rojas).

Langmuir-Hinshelwood básico:

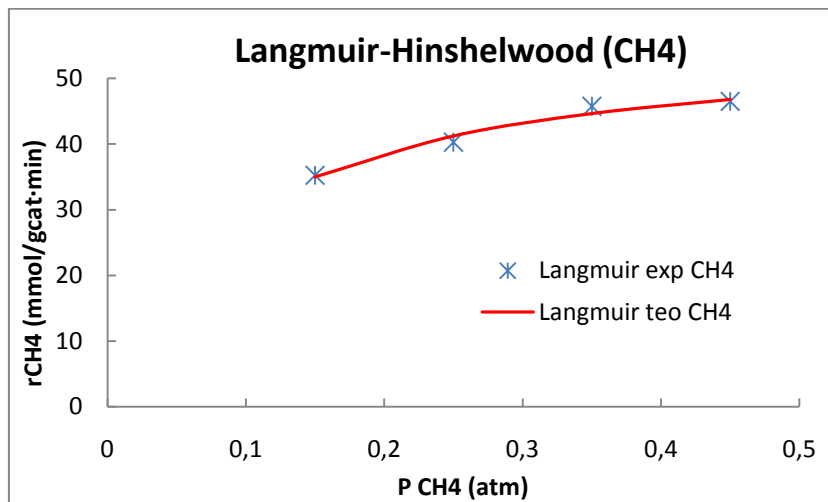


Figura 15- Ajuste de los datos obtenidos al variar la P_{CH4} al modelo LH básico. T^a=600°C.

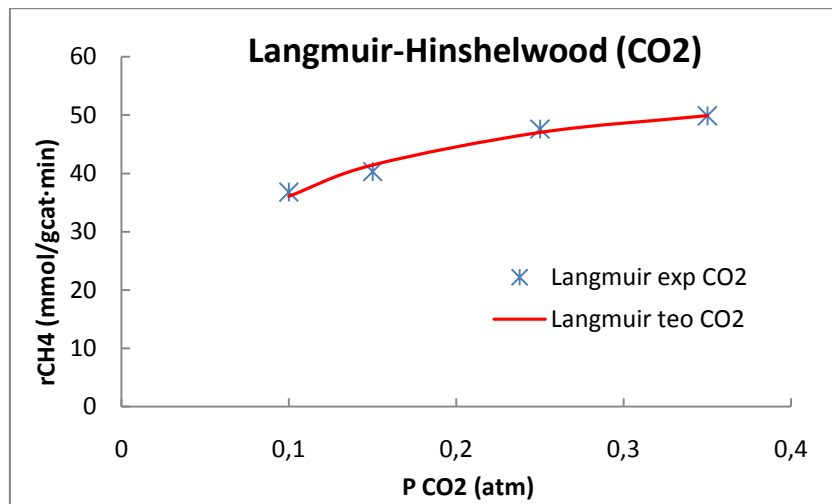


Figura 16- Ajuste de los datos obtenidos al variar la P_{CO_2} al modelo LH básico. $T^a=600^{\circ}C$.

Zhang y Verykios:

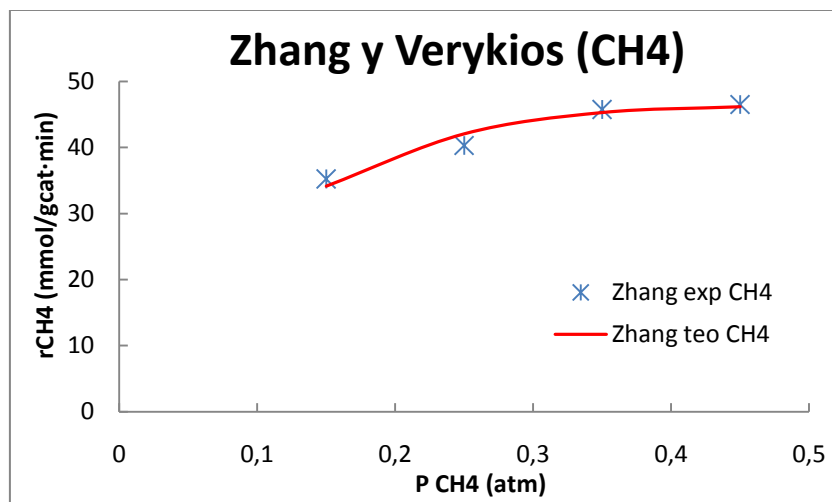


Figura 17- Ajuste de los datos obtenidos al variar la P_{CH_4} al modelo LH Zhang. $T^a=600^{\circ}C$.

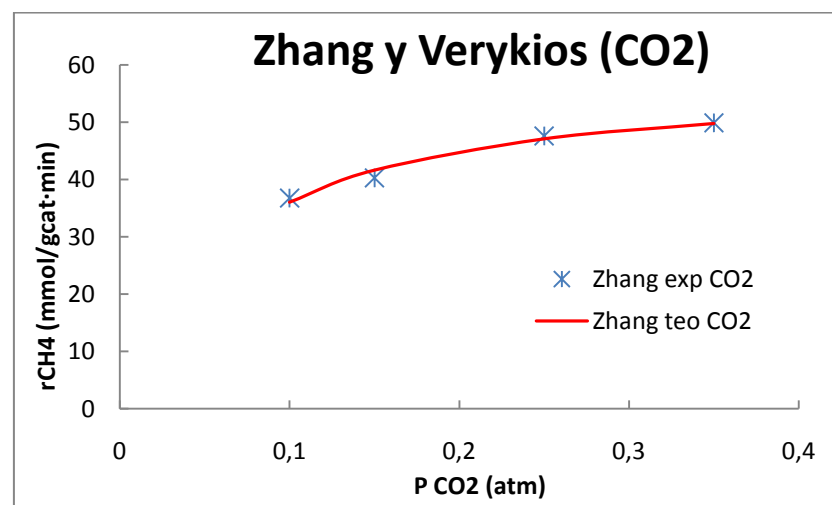


Figura 18- Ajuste de los datos obtenidos al variar la P_{CO_2} al modelo LH Zhang. $T^a=600^{\circ}C$.

Otsaki y col:

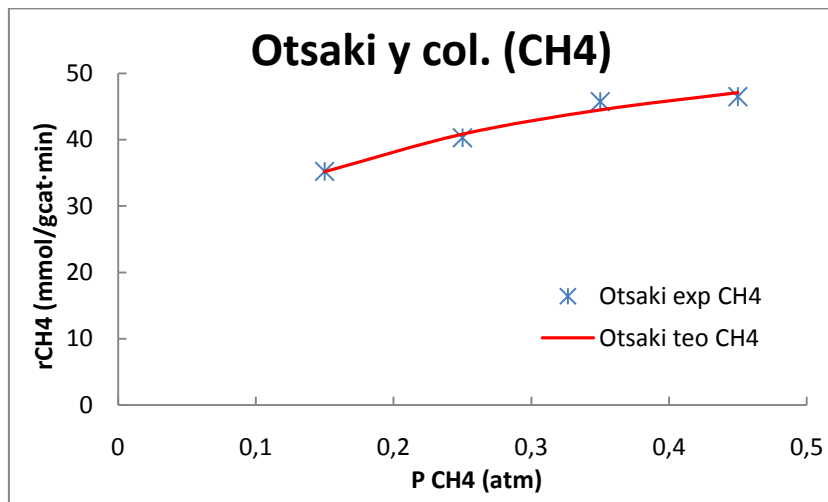


Figura 19- Ajuste de los datos obtenidos al variar la P_{CH_4} al modelo LH Otsaki. $T^a=600^{\circ}C$.

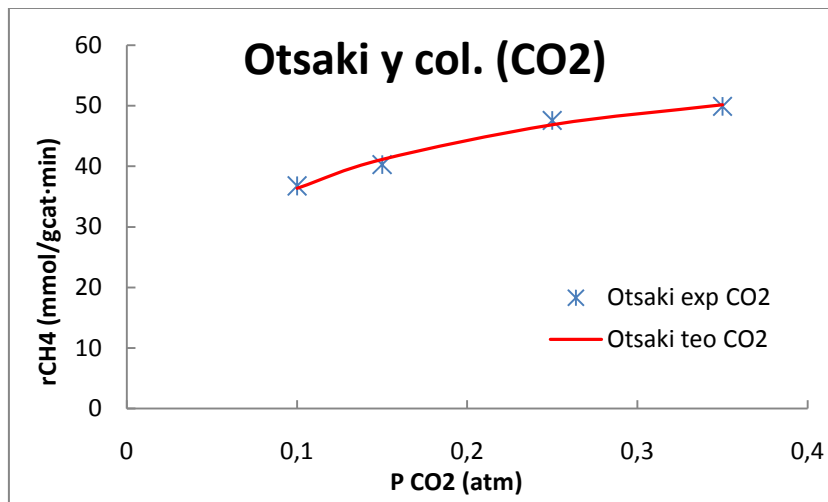


Figura 20- Ajuste de los datos obtenidos al variar la P_{CO_2} al modelo LH Otsaki. $T^a=600^{\circ}C$.

Tabla 7- Parámetros cinéticos de la DCB. $T^a=600^{\circ}C$.

CH4 ($P_{CO_2}=cte$)							
	k		K_{CH_4}		K_{CO_2}		SCR
LH básico	4109	mmol/gcat·min·atm ²	10,91	1/atm	0,06	1/atm	2,2
Zhang	502	mmol/gcat·min·atm	0,36	[-]	0,81	1/atm	4,6
Otsaki	257	mmol/gcat·min	0,78	1/atm	11,84	1/atm	2,2

CO2 ($P_{CH_4}=cte$)							
	k		K_{CH_4}		K_{CO_2}		SCR
LH básico	4611	mmol/gcat·min·atm ²	0,95	1/atm	19,55	1/atm	2,1
Zhang	230	mmol/gcat·min·atm	0,11	[-]	0,00	1/atm	2,6
Otsaki	286	mmol/gcat·min	169,19	1/atm	14,06	1/atm	1,5

En las Figuras 15-20 se observa que los datos se ajustan mucho mejor a los modelos de tipo Langmuir-Hinshelwood que a un modelo de tipo potencial. Además, en la Tabla 7 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos tras ajustar los datos a los modelos propuestos. Como puede observarse existen grandes diferencias entre los valores obtenidos. Estas diferencias se deben a los diferentes mecanismos de reacción propuestos por los autores a partir de los cuales se obtuvo la ecuación cinética.

Los datos presentados anteriormente solo son validos a 600°C y no ha sido posible compararlos con los de los autores, pues los articulos correspondientes solo planteaban la ecuación cinética, pero sin mostrar resultados. Como se ha dicho anteriormente, los resultados presentados solo son válidos a 600°C. No ha sido posible determinar las energías de activación (E_a) ni los factores pre-exponenciales (k_o), pues para tal fin habría sido necesario realizar más experimentos y no hubo tiempo suficiente.

4.3 Caracterización del material carbonoso

Parámetros texturales y estructurales

Los materiales carbonosos (carbono depositado + catalizador usado) obtenidos tras las DCB presentan una estructura gráfica como se deduce de los difractogramas de las muestras (difractogramas en los anexos). Aproximadamente a 26° se observa claramente un pico intenso y simétrico que se corresponde con el plano 002 del grafito. Además también se observa la presencia de Ni, mientras que no se detectan picos relativos al NiO, por lo que se puede concluir que la fase activa está totalmente reducida. En la Tabla 8 se muestran los parámetros texturales y estructurales de las muestras obtenidas tras DCB. En ellas se muestran los valores del dominio cristalino (L_C), la distancia interplanar (d_{002}), el diámetro de partícula del catalizador tras la reacción (d_p), la superficie específica BET (S_{BET}) y el ratio Raman I_D/I_G .

Tabla 8- Dominio cristalino (L_C), distancia interplanar (d_{002}), diámetro de partícula del catalizador tras reacción (d_p), superficie específica BET (S_{BET}) y ratio Raman (I_D/I_G) de las muestras carbonosas obtenidas tras DCB (carbono + catalizador). V.E. igual a $120 \text{ L}_{N_2} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($\text{CH}_4:\text{CO}_2$ ratio 1:1) y $60 \text{ L}_{N_2} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (1.5:1 and 2.33:1).

Parámetros texturales y estructurales

CH₄:CO₂ ratio	T (°C)	L_C (nm)	d₀₀₂ (nm)	dp Ni (nm)	S_{BET} (m²/g)	I_D/I_G
1:1	600	5,54	0,3393	42	105	1.25
	700	5,75	0,3387	38	94	1.11
1.5:1	600	5,48	0,3389	40	97	1.23
	700	5,72	0,3404	38	95	0.91
2.33:1	600	5,54	0,3383	37	100	1.27
	700	5,67	0,3389	34	93	1.26

El material carbonoso depositado tras DCB muestra un alto grado de ordenamiento estructural como revela el valor de la distancia interplanar (d_{002}) de las muestras analizadas. Este tipo de estructuras se corresponde con una estructura carbonosa de tipo turbostrático según la clasificación de Franklin [33]. A pesar de que el valor del dominio cristalino no varíe significativamente, se observa un ligero aumento de L_c al incrementar la temperatura. En el caso de la distancia interplanar

no es posible determinar una dependencia clara con la temperatura o la velocidad espacial, sin embargo todos los valores se aproximan a la distancia interplanar del grafito ($d_{002} = 0,3354$ nm).

El diámetro de partícula del catalizador fresco es de 15 nm, mientras que el diámetro del catalizador reducido y pasivado es de 17,8 nm. Sin embargo el diámetro de partícula del catalizador tras la reacción está comprendido entre 34,5 y 43,3 nm como se muestra en la Tabla 8. Se observa un aumento del diámetro de partícula. La temperatura alcanzada durante la reacción (600-700°C) es mayor que la alcanzar durante la fase de reducción (550°C) y pasivación (T^a_{ambiente}) y posiblemente las altas temperaturas induzcan a un reagrupamiento de los “clusters” del catalizador.

La superficie específica (S_{BET}) se asocia tanto a los mesoporos que se encuentran en el interior de las nanofibras a lo largo de su eje como a los espacios que se forman entre los diferentes filamentos [34]. Se observa una disminución del valor S_{BET} conforme aumenta la temperatura independientemente del ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$. A altas temperaturas, las nanofibras de carbono adquieren un carácter más grafitico y por consiguiente su superficie es más ordenada. De todas formas, todos los valores se encuentran muy próximos entre sí y las diferencias no son muy altas.

Finalmente, las muestras fueron analizadas por espectroscopia Raman. En dichos ensayos, se observaron dos bandas bien definidas: la banda G (~ 1350 nm) y la banda D (~ 1580 nm). La banda G se asocia a vibraciones elásticas carbono-carbono de las capas grafiticas, mientras que la banda D se asocia a los defectos grafiticos. Una forma de comparar el grado de grafitización de dos muestras consiste en comparar los ratios $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$. Cuanto menor sea dicho ratio, mayor carácter grafitico presentará la muestra.

Como se esperaba, un aumento de la temperatura favorece la formación de nanofibras de carbono más ordenadas, como revelan los valores de L_c , S_{BET} y el ratio $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$. A partir de la distancia interplanar d_{002} , no se pudo determinar ninguna relación, pero los valores obtenidos permiten afirmar que el material carbonoso obtenido presenta un elevado orden estructural.

Estudio TEM

A partir de los resultados obtenidos anteriormente se puede concluir que existe una cierta relación entre las propiedades de las nanofibras de carbono y la temperatura. Sin embargo, las micrografías TEM permiten determinar claramente diferencias entre las muestras en función de la temperatura.

En la Figura 21, se muestran algunas micrografías representativas de las muestras obtenidas tras la DCB. En ellas se puede observar el efecto de la temperatura. Mientras que a 600°C (Figura 21A y

C) se obtienen nanofibras tipo *fishbone*, que se caracterizan porque sus planos grafíticos se disponen formando un cierto ángulo de inclinación con respecto al eje de la nanofibra; a 700°C se obtiene una mezcla de nanofibras tipo *fishbone* y nanofibras tipo *ribbon* (Figura 21B), que se caracterizan porque los planos de grafenos son paralelos al eje de la nanofibra [35].

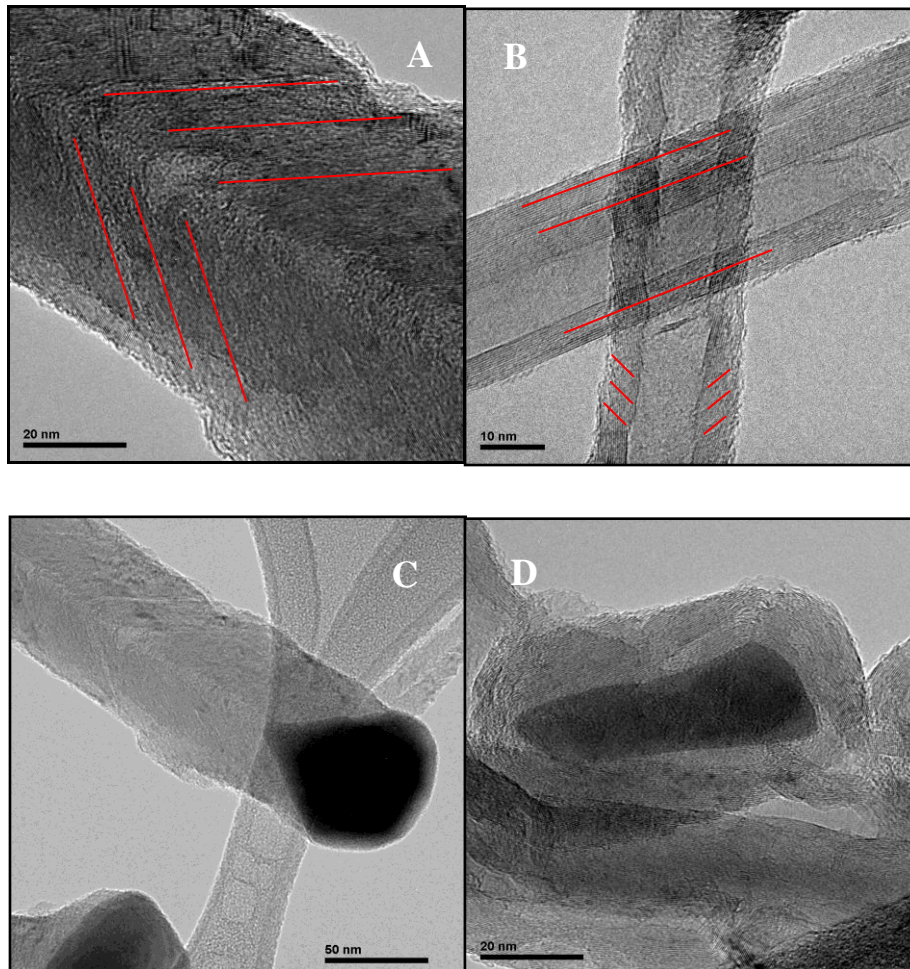


Figura 21 - Micrografías TEM de las muestras carbonosas obtenidas tras DCB. “A” y “C”: 600 °C, $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1$ y $120 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; “B”: 700 °C, $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1.5:1$ y $60 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; “D”: 700 °C, $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1$ y $120 \text{ L}_N \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

La estructura de la nanofibra depende de la forma de la partícula de catalizador. A 600°C (Figura 21C), la cara posterior de la partícula presenta una forma tipo flecha que provoca que se formen nanofibras tipo *fishbone*. A 700°C (Figura 21D), la partícula de catalizador presenta una forma más alargada y poco definida y como resultado se obtiene una mezcla de nanofibras tipo *fishbone* y nanofibras tipo *ribbon*.

El diámetro interno de las nanofibras también depende de la temperatura. A 600°C y debido a la forma bien definida de la partícula de catalizador (tipo diamante), no se observa hueco interno (Figura 21C). Sin embargo a 700°C se obtienen nanofibras huecas cuyo diámetro interno depende del diámetro de la cara posterior de la partícula de catalizador (Figura 21B).

Otro de los aspectos claves que se pueden observar a partir de las micrografías TEM es el recubrimiento o no de las partículas de catalizador por capas gráficas. Este fenómeno depende de la temperatura, pero también de la concentración de CH_4 en la corriente de alimentación. Mientras que a 600°C no se observa recubrimiento de las partículas catalíticas (Figura 21C), a 700°C se observa una partícula de catalizador totalmente encapsulada por capas gráficas (Figura 21D). El grado de recubrimiento depende además de la concentración de CH_4 en la alimentación. Cuanto mayor es el CH_4 alimentado, mayor es el grado de recubrimiento de las partículas catalíticas. Este comportamiento está relacionado con la velocidad de formación de carbono en la cara activa del catalizador. Cuanto mayor es la temperatura o la concentración de CH_4 en la alimentación, mayor es la velocidad de formación de carbono y consecuentemente el grado de encapsulamiento.

5 Conclusiones

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

El estudio termodinámico realizado ha permitido determinar la influencia de la temperatura y de la relación CH₄:CO₂ en la distribución de productos. Se puede concluir que conforme aumenta la temperatura, tanto la conversión de CH₄ como la de CO₂ aumentan. Por otra parte, solo es posible obtener valores de la ratio H₂:CO cercanos a la unidad cuando se alimentan al reactor mezclas con un 40 o 50 % de CH₄ y a temperaturas superiores a los 700°C.

El estudio de la distribución de tiempos de residencia permitió determinar el tiempo medio de las moléculas en el reactor y el volumen muerto del mismo. A continuación, se estudió la influencia de la difusión interna y externa. Tras dicho estudio, se decidió trabajar con caudales de alimentación iguales a 200 mL/min y tamaños de partícula entre 100-200µm, condiciones en las que se asegura régimen cinético.

El ajuste de los datos obtenidos en el estudio cinético a una función de tipo potencial no es bueno, dado que los valores R² se alejan notablemente de 1. Los órdenes de reacción obtenidos no coinciden con los obtenidos por otros grupos de investigación. Sin embargo, si comparamos el valor de la energía de activación (14.27 kcal/mol), sí que existen coincidencias. Además, el valor obtenido se asemeja a la energía de activación de disociación de CH₄ en las caras Ni (110) y Ni (111), 13.3±1.5 y 12.6±1.2 kcal/mol, respectivamente. El mal ajuste de los datos se debe a que el mecanismo de reacción propuesto por diferentes grupos [23, 25], se ajusta a un modelo de tipo Langmuir-Hinshelwood y no a un modelo de tipo potencial. Finalmente, se ajustaron los datos a distintos modelos de tipo Langmuir-Hinshelwood, comprobando una notable mejoría de la concordancia con los valores experimentales. Sin embargo, los resultados obtenidos entre los distintos modelos propuestos en bibliografía difieren unos de otros. Los diferentes mecanismos de reacción sugeridos por los autores puede ser la razón de dicho comportamiento.

A partir de la caracterización de las muestras carbonosas obtenidas tras DCB se puede concluir que se obtiene un material carbonoso nanoestructurado con un elevado orden estructural como revelan los valores de d₀₀₂ obtenidos. Como se esperaba, un aumento de la temperatura favorece la formación de nanofibras de carbono más ordenadas, como revelan los valores de L_c, S_{BET} y el ratio

I_D/I_G . Las micrografías TEM permiten observar la formación de nanofibras de carbono. A 600°C se obtienen nanofibras tipo *fishbone*, mientras que a 700°C se obtiene una mezcla de nanofibras tipo *fishbone* y *ribbon*. Tanto el tipo de estructura como el diámetro del hueco interno están directamente relacionados con la forma de la partícula de catalizador. A 600°C la partícula de catalizador presenta una forma bien definida en forma de diamante, mientras que a 700°C la forma de la partícula es más bien alargada, favoreciendo la formación de nanofibras tipo *ribbon*.

Todo el trabajo desarrollado en el proyecto ha sido realizado por el autor, bajo la supervisión de sus tutores, el Dr. José Luis Pinilla y la Dra. Isabel Suelves, a excepción de los análisis derivados de la caracterización del carbono y del catalizador, que fueron realizados por profesionales del Instituto de Carboquímica (SEM, XRD, TPR y adsorción de N₂) y de la Universidad de Zaragoza (TEM), en presencia del autor.

6 Bibliografía

1. Suelves, I., et al., *Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane*. Catalysis Today, 2006. **116**(3): p. 271-280.
2. Core Writing Team, P., R.K and Reisinger, A. (eds.), *IPCC, 2007: Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* IPCC, Geneva, Switzerland, 104 pp., 2007.
3. Houghton, A. and G.M. Woodwell, *Global climate change*. Scientific American 1989. **260**: p. 36-44.
4. Europeo, P. and C.d.l.U. Europea, *Directiva 2009/28-CE*. Diario oficial de la Unión Europea, 2009.
5. Ministerio de Industria, T.y.C., *Boletín trimestral de coyuntura energética 2º trimestre 2010*. 2010.
6. Gobierno de España. Ministerio de industria, t.y.c., *Plan de Acción Nacional de Energías Renovables de España (PANER) 2011-2020*. 2010.
7. EurObservER, *Biogas Barometer*. Le journal des énergies renouvelables, 2010. **200**.
8. (IDAE), I.p.l.D.y.A.d.l.E., *Plan de fomento de las energías renovables en España*. 1999.
9. Gobierno de España. Ministerio de industria, t.y.c., *Plan de Energías Renovables de España (PER) 2005-2010*. 2005.
10. Pascual, A., *Energías Renovables*, 2008. **71**: p. 91.
11. Edition, U.s.E.o.I.C.t. **A 12**: p. 175.
12. Sehested, J., *Four challenges for nickel steam-reforming catalysts*. Catalysis Today, 2006. **111**(1-2): p. 103-110.
13. Muradov, N., F. Smith, and A. Traissi, *Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(8): p. 2023-2035.
14. Edwards, J.H. and A.M. Maitra, *The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications*. Fuel Processing Technology, 1995. **42**(2-3): p. 269-289.
15. Muradov, N.Z., *How to produce hydrogen from fossil fuels without CO2 emission*. International Journal of Hydrogen Energy, 1993. **18**(3): p. 211-215.
16. Rodriguez, N.M., *A review of catalytically grown carbon nanofibers*. Journal Name: Journal of Materials Research; (United States); Journal Volume: 8:12, 1993: p. Medium: X; Size: Pages: 3233-3250.
17. Nagayasu, Y., et al., *Influence of catalyst support and reaction gas on decomposition of CH4 over Ni catalysts*. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2005. **48**: p. 301-307.
18. Ago, H., et al., *Gas analysis of the CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal-supported catalysts*. Carbon, 2006. **44**(14): p. 2912-2918.
19. Haghghi, M., et al., *On the reaction mechanism of CO2 reforming of methane over a bed of coal char*. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(2): p. 1983-1990.
20. Tristantini, D., et al., *The effect of synthesis gas composition on the Fischer-Tropsch synthesis over Co/[gamma]-Al2O3 and Co-Re/[gamma]-Al2O3 catalysts*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(7): p. 643-649.
21. Hu, Y. and E. Ruckenstein, *Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO2 Reforming*. 2004. **48**: p. 297-345.

22. White, G., T. Roszkowski, and D. Stanbridge, *The RMProcess*. Hydrocarbon Process 1975. **54**: p. 130.
23. Bradford, M.C.J. and M.A. Vannice, *Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics*. Applied Catalysis A: General, 1996. **142**(1): p. 97-122.
24. Cesar Abreu, D.S., José Pacífico and Nelson Lima Filho, *Kinetic Evaluation of Methane-Carbon Dioxide Reforming Process Based on the Reaction Steps*. Industrial and Engineering Chemistry research, 2008. **47**: p. 4617-4622.
25. Zhang, Z.L. and X.E. Verykios, *Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts*. Catalysis Today, 1994. **21**(2-3): p. 589-595.
26. Osaki, T., et al., *Catalyst performance of MoS₂ and WS₂ for the CO₂-reforming of CH₄ Suppression of carbon deposition*. Applied Catalysis A: General, 1997. **155**(2): p. 229-238.
27. Horiuchi, T., et al., *Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst*. Applied Catalysis A: General, 1996. **144**(1-2): p. 111-120.
28. Bodrov, I.M. and L.O. Apelbaum, *Kinetics of the reaction of methane with CO₂ over nickel*. Journal of Catalysis, 1968. **10**(1): p. 99-99.
29. Bradford, M.C.J. and M.A. Vannice, *CO₂ reforming of CH₄*. Catalysis Reviews, Science and Engineering, 1999. **41**(1): p. 1-42.
30. San-José-Alonso, D., et al., *Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane*. Applied Catalysis A: General, 2009. **371**(1-2): p. 54-59.
31. Asai, K., et al., *Decomposition of methane in the presence of carbon dioxide over Ni catalysts*. Chemical Engineering Science, 2008. **63**(20): p. 5083-5088.
32. Murata, K., et al., *Methane Decomposition over Iron-based Catalysts in the presence of O₂ and CO₂*. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2003. **46**(3): p. 196-202.
33. Franklin, R., *The structure of graphitic carbons*. Acta Crystallographica, 1951. **4**(3): p. 253-261.
34. Fenelonov, V.B., et al., *Structure and texture of filamentous carbons produced by methane decomposition on Ni and Ni-Cu catalysts*. Carbon, 1997. **35**(8): p. 1129-1140.
35. Martingullon, I., et al., *Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor*. Carbon, 2006. **44**(8): p. 1572-1580.