

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2010/2011

Proyecto Fin de Carrera

**Producción de Hidrógeno por Descomposición Catalítica de
Metano en un Lecho Fluidizado empleando Catalizadores tipo CMK**

Autor: Alberto Rico Sobrino

Directores: Juan Ángel Botas Echevarría

Gema Gómez Pozuelo

D. **Juan Ángel Botas Echevarría** y Dña. **Gema Gómez Pozuelo**, Profesores del *Departamento de Tecnología Química y Energética* de la Universidad Rey Juan Carlos,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación titulado “**Producción de Hidrógeno por Descomposición Catalítica de Metano en un Lecho Fluidizado empleando Catalizadores tipo CMK**” constituye la Memoria correspondiente al Trabajo Fin de Carrera que presenta el alumno D. Alberto Rico Sobrino para optar al título de Ingeniero Químico y que ha sido realizado bajo nuestra dirección en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental del *Departamento de Tecnología Química y Energética* de la Universidad Rey Juan Carlos.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles a 30 de Junio de 2011.

Fdo. Juan Ángel Botas Echevarría

Fdo. Gema Gómez Pozuelo

“En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento a Juan Ángel Botas y Patricia Pizarro de Oro por su dedicación durante la realización de este trabajo y por los conocimientos y consejos que me han aportado desde que tuve la oportunidad de conocerles”

“De forma especial quisiera hacer mención a Gema Gómez, que aparte de ser una excelente profesional y mi directora de proyecto es una buena amiga”

“Por otro lado, me gustaría agradecer a mi amigo Eduardo la gran ayuda que me prestó para la sistematización del tratamiento matemático de los resultados de los ensayos catalíticos, de tal manera que sin su ayuda el núcleo principal del proyecto no hubiera sido posible”

“Igualmente, no puedo olvidarme de todos aquellos compañeros de clase que por una razón u otra han llegado a ser algo más para mí. Por ello, quiero agradecer a Inés, Raúl, Luis Miguel, Alberto Ríos y sobre todo a Daniel y a Iñaki por los buenos momentos que me han hecho pasar y por los que vendrán”

“Por último, quiero aprovechar esta ocasión para agradecer a mis amigos Alejandro y Gilberto por el apoyo que siempre he recibido de su parte y por las grandes charlas científicas que cada cierto tiempo solemos disfrutar”

"La ciencia será siempre una búsqueda, jamás un descubrimiento real. Es un viaje, nunca una llegada"

Karl Popper

ÍNDICE

Resumen	1
1. Introducción	3
1.1 Hidrógeno como vector energético	3
1.2 Aplicaciones del hidrógeno	4
1.2.1 Usos convenciones del hidrógeno	4
1.2.2 El hidrógeno para la generación de energía	5
1.3 Formas de obtención del hidrógeno	6
1.3.1 Reformado con vapor de agua	6
1.3.2 Oxidación parcial	7
1.3.3 Gasificación	8
1.3.4 Electrólisis del agua	8
1.3.5 Síntesis biológica	8
1.3.6 Pirólisis	9
1.3.7 Ciclos termoquímicos	9
1.3.8 Descomposición térmica de metano	9
1.4 Descomposición catalítica de metano	10
1.4.1 Mecanismo del proceso DCM	11
1.4.2 Catalizadores empleados en DCM	11
1.4.3 Catalizadores basados en carbones mesoestructurados	13
1.4.4 Desactivación de catalizadores carbonosos en DCM	14
1.4.5 Estudios cinéticos en DCM	15
1.4.6 Sistemas de reacción empleados en la DCM	15
1.5 Empleo de reactores de lecho fluidizado para la evaluación del proceso de DCM	18
2. Objetivos	19
3. Procedimiento Experimental	20
3.1 Productos químicos empleados	20
3.1.1 Materiales carbonosos	20
3.1.2 Productos químicos sólidos	20
3.1.3 Productos químicos líquidos	20
3.1.4 Gases	20
3.2 Síntesis del molde silíceo SBA-15 y de los catalizadores CMK-3 y CMK-5	21
3.2.1 Síntesis del molde silíceo SBA-15	21
3.2.2 Síntesis de los materiales mesoestructurados CMK-3 y CMK-5	21
3.2.3 Síntesis de CMK-3 en disolución	23
3.3 Instalación experimental empleada para la producción de hidrógeno por DCM	23
3.4 Ensayos realizados en el reactor de lecho fluidizado	24
3.4.1 Estudios fluidodinámicos	24
3.4.2 Efecto de la temperatura sobre los materiales catalíticos	25
3.4.3 Ensayos de actividad catalítica	25
3.5 Técnicas de caracterización	26
3.5.1 Difracción de Rayos X	26
3.5.2 Adsorción-Desorción de N ₂ a 77 K	27

3.5.3 Microscopía de Transmisión de Electrones.....	28
3.5.4 Análisis Termogravimétrico.....	30
3.5.5 Análisis Elemental.....	30
4. Resultados y Discusión	32
4.1 Caracterización de los materiales carbonosos antes de reacción.....	32
4.1.1 Difracción de Rayos X	32
4.1.2 Adsorción-Desorción de N ₂ a 77 K.....	33
4.1.3 Microscopía de Transmisión de Electrones.....	35
4.1.4 Análisis Termogravimétrico.....	36
4.1.5 Análisis Elemental.....	38
4.2 Ensayos Catalíticos en un reactor de lecho fluidizado	39
4.2.1 Determinación de las condiciones óptimas de fluidización	39
4.2.1.1 Análisis teórico de fluidización.....	40
4.2.1.2 Análisis experimental de fluidización	40
4.2.1.3 Selección de los caudales óptimos de operación.....	41
4.2.2 Cuantificación del efecto de la temperatura en los materiales catalíticos	41
4.2.3 Análisis matemático de los resultados de reacción	42
4.2.4 Evaluación del efecto de la temperatura de reacción	46
4.2.5 Evaluación del efecto de las condiciones fluidodinámicas de reacción	48
4.2.6 Evaluación del efecto de las propiedades texturales de los catalizadores	50
4.2.7 Cumplimiento de los balances de materia de reacción.....	53
4.2.8 Cálculo de la energía de activación	54
4.3 Caracterización de los catalizadores tras su uso en la DCM.....	55
4.3.1 Difracción de Rayos X	55
4.3.2 Adsorción-Desorción de N ₂ a 77 K.....	57
4.3.3 Microscopía de Transmisión de Electrones.....	59
4.3.4 Análisis Termogravimétrico.....	60
4.3.5 Análisis Elemental.....	63
5. Conclusiones	64
6. Recomendaciones.....	66
7. Bibliografía	67
Anexos.....	I
I.1 Calibración del Micro-GC	I
I.1.1 Calibración de CH ₄ , N ₂ e H ₂	I
I.1.2 Calibración de O ₂ , CO ₂ , CO, C ₂ H ₆ y C ₂ H ₄	II
II.1 Estudios de fluidización.....	II
II.1.1 Análisis teórico de fluidización	II
II.1.2 Análisis experimental de fluidización	V
II.1.3 Análisis de fluidización tras reacción	VII
III.1 Resultados de los ensayos catalíticos en términos de caudales molares	VIII
III.1.1 Evaluación del efecto de la temperatura de reacción	VIII
III.1.2 Evaluación del efecto de las condiciones fluidodinámicas de reacción	X
III.1.3 Evaluación del efecto de las propiedades texturales de los catalizadores	X

RESUMEN

En la actualidad se plantea la necesidad de un cambio en el modelo energético mundial debido a la excesiva dependencia de los combustibles fósiles cuyas reservas son limitadas y su uso como fuente de energía agrava el problema del cambio climático por la emisión de gases de efecto invernadero. El empleo de hidrógeno está adquiriendo un gran interés por tratarse de un combustible limpio y versátil. Sin embargo, no es una fuente de energía primaria siendo necesaria su producción a partir de compuestos que lo contienen como el gas natural, hidrocarburos ligeros o el agua. La vía tradicional y más empleada actualmente para la obtención de hidrógeno es el reformado de hidrocarburos con vapor de agua, proceso que presenta, entre otras características, la emisión de cantidades importantes de CO₂ cuyo secuestro y captura suponen un elevado coste adicional.

Una posible alternativa al reformado es la descomposición térmica de metano. Este proceso, aunque permite la producción de hidrógeno sin la emisión de CO₂, requiere de altas temperaturas de operación (> 1100 °C). Sin embargo, utilizando catalizadores se consigue reducir notablemente estos requerimientos energéticos. La descomposición térmica empleando catalizadores se denomina Descomposición Catalítica de Metano (DCM) y los catalizadores más utilizados han sido los basados en metales de transición. En los últimos tiempos se está investigando la aplicación de materiales carbonosos que presentan una actividad inicial más baja que los catalizadores metálicos pero tienen la ventaja de ser más resistentes a la desactivación por deposición del carbono co-producto de la reacción. Además, existe la posibilidad de que el carbono depositado pueda tener una salida comercial o incluso que permita que el proceso sea autocatalítico. De todos los materiales carbonosos estudiados hasta ahora, los carbones mesoestructurados tipo CMK se presentan como una alternativa prometedora. La estructura porosa perfectamente definida, su carácter desordenado y el tamaño de poro medio, superior al de los carbones activos y negros de carbono, le confieren a estos catalizadores una actividad muy superior y una mejora de la resistencia a la desactivación frente a los carbones comerciales habituales.

Siguiendo esta línea de investigación, en el presente proyecto se ha evaluado la actividad catalítica de los carbones mesoporosos CMK-3 y CMK-5 y del negro de carbono Vulcan como catalizadores en la DCM empleando un reactor de lecho fluidizado como sistema de reacción. De esta manera, se ha determinado el efecto de la temperatura de reacción, de las condiciones fluidodinámicas y de las propiedades texturales de los catalizadores empleados. Para ello, se ha realizado el seguimiento de los caudales de los diferentes compuestos que son productos o subproductos de la reacción y de las conversiones de las distintas reacciones implicadas en la DCM.

Mediante estos estudios se comprobó que durante la primera etapa del proceso las condiciones fluidodinámicas en el interior del sistema son las que determinan el rendimiento a hidrógeno de la DCM. Una vez superada esta etapa, los cambios morfológicos y estructurales que sufren los catalizadores por la deposición del carbono co-producto hacen que se pase de

lecho fluidizado a lecho fijo, momento en el que se hace apreciable cómo el CMK-5 presenta mayor actividad catalítica que el CMK-3, pues al tener un doble sistema poroso presenta mayor área superficial, mayor concentración de centros activos y en consecuencia mayor actividad catalítica. Respecto al efecto de la temperatura se observa que un aumento de la misma mejora el rendimiento a hidrógeno del proceso, aunque trabajar a temperaturas demasiado elevadas reduce ligeramente la producción de hidrógeno por los cambios en la densidad y tamaño de las partículas a los que se ven sometidos los catalizadores. Por otra parte, empleando el negro de carbono Vulcan se hizo una comparativa entre lecho fijo y fluidizado concluyéndose que el lecho fijo no es un sistema de reacción adecuado para DCM debido al taponamiento que sufre el lecho por la deposición del carbono co-producto. Finalmente, se determinó la energía de activación de la reacción tanto para el CMK-3 como para el CMK-5 en la DCM observándose que son mucho menores que las correspondientes a las de los carbones comerciales.

Paralelamente a los ensayos catalíticos, los catalizadores tras reacción fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X, análisis de adsorción-desorción de N₂, Microscopía de Transmisión de Electrones, análisis termogravimétrico y análisis elemental con el objetivo de conocer su estructura, sus propiedades texturales y su composición química superficial. De esta manera se pudo concluir que los materiales carbonosos tras reacción son más cristalinos, sufren cambios estructurales y morfológicos, pierden área superficial y su distribución de tamaños de poro original, tienen una temperatura de combustión más elevada, son más estables térmicamente y cuentan con menos grupos superficiales, viéndose todos estos efectos acentuados al aumentar la temperatura de los ensayos catalíticos.

Con la realización del presente trabajo de investigación se ha comprobado que la Descomposición Catalítica de Metano, utilizando como sistema de reacción un lecho fluidizado, es una interesante alternativa para la producción de hidrógeno sin emisiones de CO₂. Además, el empleo de catalizadores basados en materiales mesoestructurados tipo CMK, en concreto el CMK-5, permite llevar a cabo el proceso durante mayores tiempos de reacción debido a que su estructura porosa perfectamente definida y su carácter desordenado hacen que no se produzca el rápido bloqueo de sus poros por la deposición del carbono co-producto de la reacción, mejorando los resultados obtenidos cuando se emplean carbones microporosos como catalizadores.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

El actual ritmo de emisión de gases de efecto invernadero, entre los cuales destaca el dióxido de carbono, ha generado una gran preocupación social provocando que las políticas energéticas se encaminen a una reducción de estos gases contaminantes. Actualmente la mayor parte de la energía se obtiene a partir de combustibles fósiles: carbón, gas natural y petróleo, los cuales contribuyen a estas emisiones y tienen un carácter no renovable. Por ello, su sustitución por otras fuentes de energía es cada vez más necesaria^[1-3].

En la búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles el hidrógeno se presenta como el vector energético del futuro dado que presenta numerosas ventajas frente a otros recursos energéticos. Por ejemplo, al reaccionar con oxígeno es capaz de proporcionar una gran cantidad de energía sin la emisión de CO_x , NO_x , SO_x y O_3 . Además, debido a sus propiedades, el hidrógeno tiene prometedoras aplicaciones en transporte y en la generación de energía por tener el mayor contenido energético por unidad de masa de todos los combustibles ($14,4 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$). Su uso proporciona energía de un modo más respetuoso con el medio ambiente gracias a, por ejemplo, su aprovechamiento en células de combustible^[2-4].

Las características generales, así como las ventajas y desventajas, que presenta el hidrógeno se resumen a continuación^[3]:

- Es el elemento más ligero de la naturaleza. Asimismo es una sustancia sin color ni olor, no es tóxico y es un gas que se difunde rápidamente.
- Está ampliamente distribuido en el universo tanto en su forma molecular como combinado.
- El hidrógeno molecular no es reactivo a temperatura ambiente siendo necesarias altas temperaturas para disociar la molécula en sus átomos constituyentes.
- El uso del hidrógeno permite una diversificación en términos de suministro de energía ya que disminuye la dependencia energética que existe con los países que disponen de mayores reservas de combustibles fósiles.
- Es un portador energético de gran calidad al igual que la electricidad y, a diferencia de ésta última, sí es posible su almacenamiento.
- Se puede obtener a partir de muchos procesos tanto a partir de fuentes renovables como no renovables.
- Uno de los problemas que presenta es que la mayoría del hidrógeno en la Tierra está presente en forma oxidada. En consecuencia, es necesario el empleo de energía para su propia generación.
- La baja densidad volumétrica del hidrógeno provoca que su contenido energético por unidad de volumen sea muy bajo ($8,491 \text{ MJ/m}^3$ para hidrógeno líquido).

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, se puede concluir que el hidrógeno presenta características muy importantes que le posicionan como una buena alternativa a los combustibles fósiles. No obstante aún es necesaria una investigación en profundidad con el objetivo de abaratar los costes de su producción, mejorar su almacenamiento y conseguir su implantación en un panorama energético más respetuoso con el medio ambiente.

1.2 APLICACIONES DEL HIDRÓGENO

En la actualidad las aplicaciones del hidrógeno son muy variadas. De forma general se emplea como materia prima en la industria química (sobre todo en la producción de amoníaco) y en la petroquímica. Además, cuenta con un uso importante en el refino, pilas de combustible, etc.^[3].

En la Figura 1.2.1 se muestra un resumen de las principales aplicaciones del hidrógeno donde puede observarse su gran versatilidad. Las aplicaciones del hidrógeno pueden dividirse en dos grupos: usos convencionales y el empleo del hidrógeno para la generación de energía. A continuación se muestran más en detalle estas aplicaciones^[3].

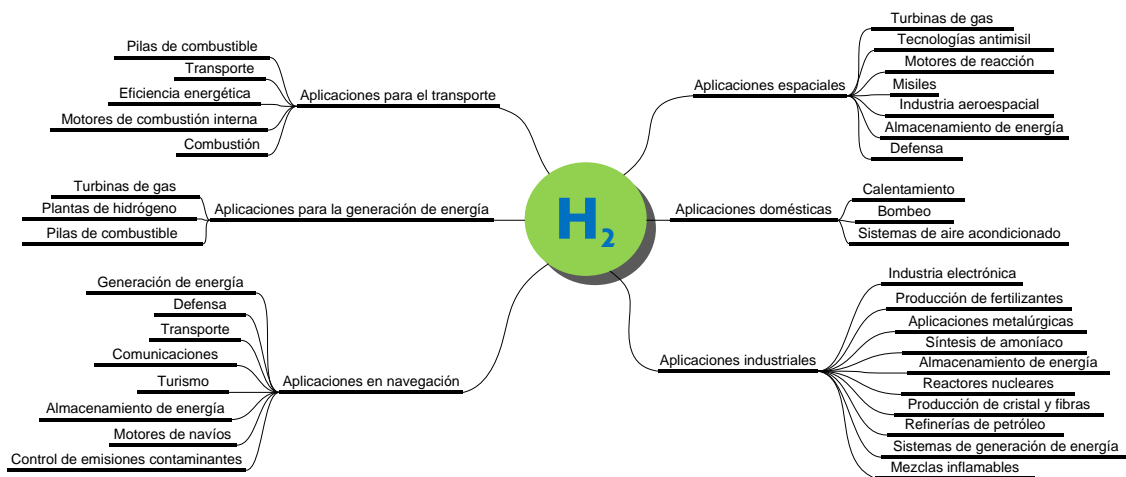


Figura 1.2.1: Esquema de aplicaciones actuales del hidrógeno.

1.2.1 USOS CONVENCIONES DEL HIDRÓGENO

Entre las aplicaciones del hidrógeno destaca su empleo en procesos convencionales como los que se detallan a continuación^[5]:

- Industria química y petroquímica. El hidrógeno es empleado, principalmente, en reacciones de adición en procesos de hidrogenación o como agente reductor en procesos redox. Su uso más extendido es en la síntesis catalítica del amoníaco, así como formando parte del gas de síntesis.
- Industria electrónica. Se usa para la producción de semiconductores dopados.

- Física e ingeniería. Se emplea como refrigerante en generadores eléctricos de estaciones eléctricas y en investigación criogénica, incluyendo el estudio de la superconductividad.
- Industria siderúrgica y metalúrgica. El hidrógeno se emplea como agente reductor para la reducción del mineral de hierro en la industria siderúrgica o bien en la reducción de otros metales no férricos como Ni, Co, Mo, etc., en la industria metalúrgica.
- Refinería. Se emplea hidrógeno en el hidrocracking y en el hidrotratamiento, operaciones empleadas para la rotura de moléculas de hidrocarburos y para la eliminación del azufre, nitrógeno y metales.
- Tratamiento de aguas. Se emplea hidrógeno como fuente de energía de las bacterias que desnitrifican, en biorreactores, el agua para su potabilización.
- Otros. En la industria farmacéutica, en química fina, en la industria agroalimentaria, obtención de peróxido de hidrógeno en síntesis inorgánica, pulido térmico del vidrio, como combustible aeroespacial, plasma de hidrógeno, etc.

1.2.2 EL HIDRÓGENO PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA

Aparte de sus aplicaciones convencionales, la importancia que ha cobrado el hidrógeno en los últimos años es sobre todo debido a que se postula como el combustible del futuro. Aunque existen aún muchos retos tecnológicos, como la seguridad en su producción, almacenamiento y transporte, hay muchas expectativas en su desarrollo para aplicaciones energéticas pues se ha demostrado técnicamente que el hidrógeno puede usarse para transporte, calefacción y generación de potencia y podría reemplazar a los combustibles fósiles empleados actualmente^[1,3,5-7].

Con el objetivo de la generación de energía existen tres variantes posibles^[3,5]:

- Combustión directa. Consiste en la reacción del hidrógeno con oxígeno para dar vapor de agua. Los gases generados son empleados para la generación de electricidad mediante turbinas de gas y ciclos combinados.
- El hidrógeno puede emplearse como combustible de motores, tanto de combustión interna como de combustión externa tipo Stirling. Se puede llegar a conseguir un 20 % más de eficiencia que en los motores de gasolina.
- Por último, destaca la aplicación del hidrógeno en las pilas de combustible. Estos dispositivos son convertidores electroquímicos directos de la energía química de ciertos compuestos en energía eléctrica. Si se emplea hidrógeno como combustible tiene lugar la hidrólisis inversa dando agua y calor como subproductos y sin generar contaminantes.

1.3 FORMAS DE OBTENCIÓN DEL HIDRÓGENO

El hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza sino que está combinado formando, principalmente, agua, hidrocarburos, hidratos de carbono, carbonatos, sulfatos, etc. Esto dificulta su aprovechamiento por ser necesario un proceso de obtención previo a su utilización para la obtención de energía, que implica un gasto energético.

Para la producción de hidrógeno existen multitud de procesos cómo puede verse en la Figura 1.3.1. Los métodos más empleados en la actualidad son el reformado con vapor de agua a partir de diversos hidrocarburos y la oxidación parcial del metano. Los métodos que emplean fuentes de energía renovables para la obtención de hidrógeno necesitan aún tiempo para que sean económicamente competitivos. Además, la posibilidad de obtener el hidrógeno por diferentes vías permite establecer distintas líneas de actuación con el objetivo de proceder a su síntesis a escala industrial. A continuación se describen con mayor detalle los procesos más importantes de obtención de hidrógeno^[2].

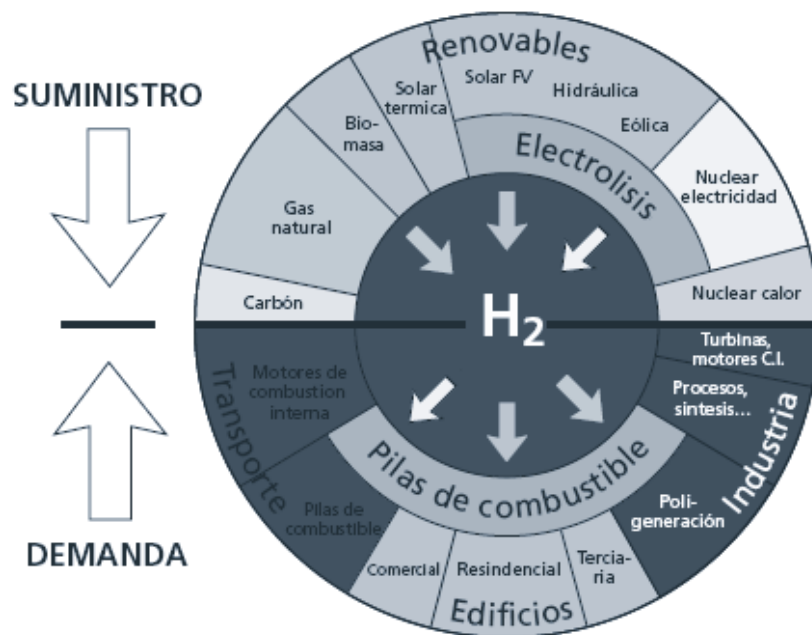


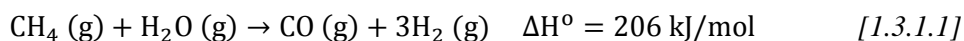
Figura 1.3.1: Formas de producción y aplicaciones del hidrógeno.

1.3.1 REFORMADO CON VAPOR DE AGUA

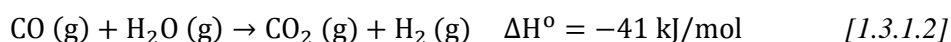
El reformado con vapor de agua tiene amplias aplicaciones industriales, de hecho es el método más utilizado para producir hidrógeno y gas de síntesis. El proceso consiste en la transformación de hidrocarburos ligeros como el metano, el metanol, el etanol o combustibles tipo gasolina o diesel, con vapor de agua, en presencia de un catalizador, para dar como productos una mezcla de H_2 , CO y CO_2 . La reacción está controlada por el equilibrio químico siendo posible obtener conversiones superiores al 90 % cuando las condiciones de temperatura y

presión son las adecuadas. De forma general el proceso consta de dos etapas de reacción y una posterior etapa de separación del hidrógeno producido^[3,8]:

1. La primera reacción es el reformado. En esta etapa el hidrocarburo reacciona con vapor de agua siendo necesario un importante aporte de energía para poder llevar a cabo el proceso de manera adecuada (850-900 °C). Los productos de la reacción son monóxido de carbono e hidrógeno:



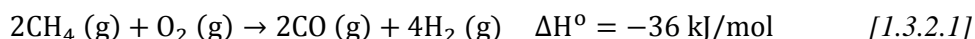
2. La segunda etapa del proceso es la denominada reacción de *Water Gas Shift*. Consiste en la oxidación total del monóxido de carbono a dióxido de carbono con exceso de vapor de agua a alta temperatura. Esta etapa, a diferencia de la anterior, es exotérmica y da lugar a dióxido de carbono y más hidrógeno. A pesar de que ambas reacciones están favorecidas a bajas presiones se llevan a cabo a altas presiones por ser el H₂ producido a alta presión el que tiene un mayor valor comercial. La reacción es la siguiente:



3. Por último, el hidrógeno producido en las dos etapas de reacción se separa de la mezcla gaseosa. En función de la aplicación que vaya a tener el hidrógeno es necesaria la realización de una etapa de purificación. Para ello, se recurre a la metanación y al proceso PSA (*Pressure Swing Adsorption*).

1.3.2 OXIDACIÓN PARCIAL

La oxidación parcial consiste en la reacción entre el combustible y una cantidad inferior a la estequiométrica de oxígeno, aire o aire enriquecido con oxígeno para la realización de una combustión completa. La reacción, la cual se muestra a continuación, da lugar a una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno liberando a su vez energía^[3,8]:

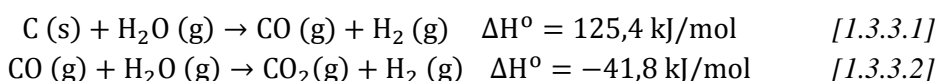


Para llevar a cabo el proceso suele emplearse metano que es precalentado y mezclado con el oxígeno antes de introducirlo al reactor que se encuentra a una temperatura de entre 1.200-1.400 °C. La relación entre el metano y el oxígeno suele estar comprendida entre 0,5 y 1^[3,8].

El hidrógeno producido, al igual que en el proceso de reformado con vapor de agua, se purifica en función de la aplicación que se le vaya a dar. Por otro lado, con el objetivo de reducir los elevados requerimientos de temperatura del proceso, se está investigando el uso de catalizadores de hierro^[3,8].

1.3.3 GASIFICACIÓN

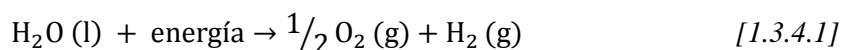
Este proceso consiste en la oxidación parcial con vapor de agua a elevada temperatura (700-1.200 °C) de hidrocarburos para dar gas de síntesis. Es un proceso muy adecuado para el tratamiento de hidrocarburos pesados líquidos y para combustibles sólidos como el carbón, pero presenta como inconvenientes un elevado consumo energético y la generación de grandes cantidades de dióxido de carbono. Las dos reacciones del proceso son las siguientes^[3,8]:



Como alternativa al empleo de hidrocarburos se está investigando el uso de biomasa. En este proceso se genera la misma cantidad de CO₂ que la naturaleza necesita para la obtención de la biomasa que es alimentada a la reacción de gasificación. De esta forma, se consigue cerrar el ciclo del carbono y se evita la emisión de gases de efecto invernadero^[3,8].

1.3.4 ELECTROLÍISIS DEL AGUA

La descomposición electrolítica del agua permite la obtención de hidrógeno de elevada pureza (para su uso por ejemplo en la industria electrónica, farmacéutica o alimentaria). El proceso consiste en el paso de corriente eléctrica a través del agua produciendo su disociación en hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno es recogido en el cátodo y el oxígeno en el ánodo. La reacción del proceso es la siguiente^[3,8]:

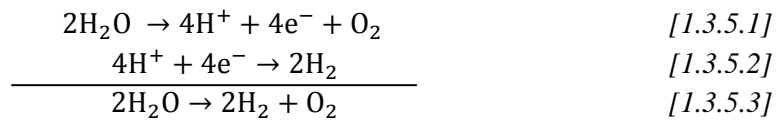


La máxima eficiencia teórica de la reacción se encuentra entre un 80 y un 94 %. Este proceso, a pesar de tener la ventaja de ser modular y de poder adaptarse fácilmente para pequeñas o grandes cantidades de gas, presenta como inconveniente que el gas resultante tiene una menor energía que la requerida para su producción haciendo al proceso global no rentable. Como alternativa está la combinación de la electrólisis con energías renovables, de esta forma se compensa la naturaleza intermitente de las fuentes de energía renovables pudiendo verter la energía generada a la red o almacenarla en forma de hidrógeno. Otra alternativa es la fotoelectrólisis que emplea materiales fotovoltaicos y semiconductores que al ser expuestos a la luz producen una diferencia de potencial eléctrico que disocia la molécula de agua. Esta tecnología está aún en desarrollo teniendo eficiencias energéticas bajas (< 15 %)^[3,8].

1.3.5 SÍNTESIS BIOLÓGICA

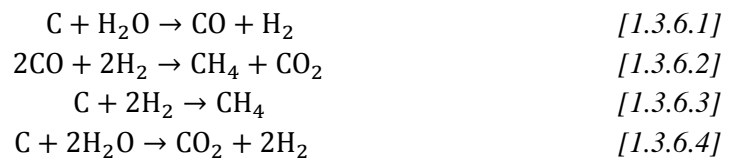
El hidrógeno es un producto de algunos tipos de metabolismos anaeróbicos y es generado por muchos microorganismos a través de reacciones catalizadas por enzimas que contienen hierro o níquel llamadas hidrogenasas. Estas enzimas catalizan la reacción redox

reversible entre el hidrógeno y sus dos protones y dos electrones. El proceso consta de dos etapas que se muestran a continuación^[3,8]:



1.3.6 PIRÓLISIS

Se trata de la combustión incompleta a temperatura elevada (500 °C) de biomasa en ausencia de oxígeno. Por medio de este proceso se obtiene carbón vegetal y una mezcla gaseosa de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos ligeros. Las principales reacciones que ocurren en el proceso son las siguientes^[3,8]:

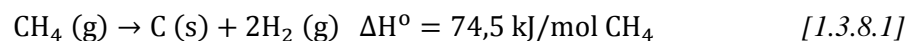


1.3.7 CICLOS TERMOQUÍMICOS

Los ciclos termoquímicos se basan en el empleo de calor para provocar la disociación de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno. La transformación puramente térmica resulta inviable desde un punto de vista práctico por ser necesario alcanzar temperaturas del orden de 3.000 °C. Alternativamente se ha propuesto el desarrollo de las reacciones mediante procesos multietapas en los que participan óxidos sólidos permitiendo una reducción considerable de la temperatura de operación^[3,8].

1.3.8 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE METANO

Dentro de los métodos de producción de hidrógeno una de las alternativas medioambientalmente más atractivas es la descomposición térmica de metano. Este proceso consiste en la rotura de la molécula de metano en carbono e hidrógeno a alta temperatura sin la emisión de gases contaminantes cómo puede verse en la siguiente reacción^[3,8]:



El inconveniente que presenta la descomposición térmica son los grandes requerimientos energéticos dada la endotermicidad de la reacción (son necesarias temperaturas superiores a los 1.200 °C). En este sentido resulta de mayor interés llevar a cabo el proceso mediante el empleo de catalizadores que permiten una disminución de la temperatura. Este proceso se denomina Descomposición Catalítica de Metano (DCM).

1.4 DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE METANO

De entre todos los procesos descritos para la producción de hidrógeno el más empleado a nivel industrial, por ser más viable económicamente, es el reformado con vapor de agua. El gran inconveniente de este proceso son las cantidades de CO₂ que se liberan paralelamente a la producción de hidrógeno. Esto unido al hecho de que los recursos empleados como materia prima tienen carácter no renovable hace que sea necesaria la búsqueda de otras alternativas medioambientalmente más respetuosas para la producción de hidrógeno. Una de las posibles soluciones que se ha propuesto es la captura y secuestro de CO₂. Sin embargo, debido al elevado coste tanto económico como energético de este proceso surge como alternativa el empleo de métodos de producción de hidrógeno que tengan nulas o mínimas emisiones de gases de efecto invernadero. Entre ellos se encuentran los ciclos termoquímicos, los procesos fotoelectrolíticos y la descomposición de hidrocarburos. Uno de los métodos de producción de hidrógeno que está adquiriendo cada vez mayor importancia, debido a sus prometedores resultados, es el proceso de Descomposición Catalítica de Metano (DCM). Este proceso evita la emisión de gases de efecto invernadero mientras que las emisiones de CO₂ por la producción mundial de hidrógeno por reformado con vapor de agua son de 13,7 Kg de CO₂ por kilo neto de hidrógeno producido. La reacción es igual que la descomposición térmica (ecuación 1.3.8.1) pero emplea catalizadores para disminuir la temperatura de la reacción^[2,9]:

La DCM lleva implícitas otras ventajas importantes como una mayor facilidad para el secuestro del carbono co-producto de la reacción en forma sólida frente al CO₂ producido en el proceso de reformado y la eliminación de las etapas de *Water Gas Shift*, así como las de secuestro y posterior almacenamiento de CO₂. Además, es importante destacar el valor añadido del carbono co-producto de la reacción cuyo precio en el mercado puede rentabilizar, en mayor o menor medida, la producción de hidrógeno mediante DCM^[2,4,10].

En lo que se refiere a requerimientos energéticos la DCM requiere un aporte de energía mucho menor que el reformado (las temperaturas necesarias se encuentran por debajo de los 1.000 °C). Si bien es cierto que el reformado produce el doble de moles de hidrógeno por cada mol de metano suministrado (además de tener una eficiencia del 75 % frente al 58 % del proceso DCM), necesita de una gran cantidad de energía dada la endotermicidad del proceso. Además, el hidrógeno producido por reformado no se puede utilizar en pilas de combustible a baja temperatura dado que está contaminado con CO mientras que el producido por DCM es de alta pureza, lo que le hace especialmente recomendable para instalaciones de pilas de combustible pequeñas^[1-3,5-7,9,11].

La producción de hidrógeno por DCM se ha llevado a cabo empleando como fuente de energía plasma, radiación solar, baños de metales fundidos y reactores térmicos sin catalizador. Asimismo, se han empleado tanto catalizadores metálicos como carbonosos mostrando la

versatilidad del proceso y de sus condiciones operativas haciendo al método de producción de hidrógeno por DCM una alternativa de gran interés^[2,11,12].

1.4.1 MECANISMO DEL PROCESO DCM

Para llevar a cabo la producción de hidrógeno mediante DCM se pueden emplear o no catalizadores. En el caso de no utilizar catalizadores el mecanismo del proceso es sencillo pues la descomposición del metano es promovida por el aporte directo de energía que provoca la ruptura de la molécula de metano en sus constituyentes. Sin embargo, a pesar de su sencillez esta alternativa es poco empleada por las altas temperaturas requeridas. Si se emplean catalizadores entra en juego la química superficial de los mismos provocando que el mecanismo por el cual ocurre la reacción de descomposición de metano adquiera una mayor complejidad. Normalmente la producción de otras especies diferentes al hidrógeno (por ejemplo etano) es bastante pequeña^[6,12].

Actualmente, el mecanismo por el que ocurre la reacción de descomposición de metano de manera catalítica aún es objeto de estudio debido al desacuerdo entre algunos investigadores. El proceso comienza en los centros activos o puntos de alta actividad (*High Energy Sites*) que son anomalías energéticas que aparecen donde la disposición regular de los átomos es interrumpida. Las moléculas de metano interactúan con los centros activos rompiéndose los enlaces C-H y formándose estructuras hexagonales de enlaces C-C. La formación del nuevo carbón es el resultado de la combinación simultánea de dos procesos^[10,13]:

- La formación de núcleos de carbón.
- El crecimiento de dichos núcleos formando cristales de carbón.

Dado que la velocidad de formación de núcleos es directamente proporcional a la concentración de sitios de alta actividad se verifica que los catalizadores con mayor área superficial presentan mayor actividad catalítica inicial. Sin embargo, se ha comprobado experimentalmente que la energía de activación del proceso de formación de núcleos es superior a la necesaria para el crecimiento de los cristales lo que provoca que los carbones formados tengan un pseudo-ordenamiento y, en consecuencia, menor actividad catalítica por su menor área superficial y menor concentración de sitios de alta actividad. Además, mediante el control de las condiciones de operación se puede determinar el grado de ordenación y la cristalinidad de los carbones producidos en el proceso DCM^[2,10,12,14].

1.4.2 CATALIZADORES EMPLEADOS EN DCM

A la hora de llevar a cabo la DCM se pueden emplear dos tipos de catalizadores. Los primeros estudios y la mayoría del esfuerzo se ha dedicado al desarrollo de catalizadores metálicos basados en metales de transición (como Ni y Fe). Emplear catalizadores metálicos presenta la ventaja de disponer de altas actividades catalíticas además de la posible obtención de nanofibras de carbono que cuentan con muchas aplicaciones en el campo de la electrónica,

como aditivos de polímeros, catalizadores o soporte de catalizadores. Sin embargo, la traba que presentan estos catalizadores es su rápida desactivación por la deposición del carbono co-producto de la reacción. La solución consiste en quemar o gasificar el carbón para recuperar la actividad catalítica de los metales. El inconveniente es que se emiten cantidades de CO₂ del mismo orden de magnitud a las del reformado y el hidrógeno producido se contamina con óxidos de carbono haciendo necesaria una etapa de purificación adicional^[2,7,10].

Como alternativa a los catalizadores metálicos se han estudiado los materiales carbonosos, empleándolos como catalizadores o como soportes para los catalizadores metálicos. En su empleo como catalizadores presentan, de forma general, las siguientes ventajas^[1,2,4,10]:

- Alta resistencia a elevadas temperaturas.
- Bajo coste en general.
- Tolerancia a azufre y otras impurezas en la alimentación.
- Se genera carbón sólido comercializable como co-producto del proceso permitiendo una disminución de los costes de producción de hidrógeno. Además este material podría ser empleado como precursor del propio catalizador por lo que no sería necesaria la adición de catalizador externo permitiendo realizar el proceso de manera autocatalítica.
- El carbono co-producto no está contaminado por trazas de metales.

Un gran número de materiales carbonosos han sido estudiados como catalizadores en la producción de hidrógeno por DCM. Se han evaluado carbones naturales y artificiales, carbones activos, negros de carbono, nanotubos de carbono, grafito, fullerenos y fibras de carbono. Entre los materiales carbonosos más investigados destacan los carbones microporosos como el carbón activo y el negro de carbono. Los estudios han prestado atención a su composición química, área superficial, porosidad, distribución de tamaños de poro (si es poroso), estabilidad y propiedades mecánicas. El hecho de que se empleen este tipo de materiales carbonosos microporosos radica en que los carbones nanoestructurados y los cristalinos no presentan elevadas actividades catalíticas para el proceso de DCM. Los estudios realizados empleando carbones activos como catalizador han permitido establecer una serie de conclusiones^[2,10,12,14-16]:

- El empleo de este tipo de carbones proporciona una alta velocidad de conversión de metano seguida de una rápida desactivación.
- El carbón activo proporciona un valor máximo de masa de carbono co-producto depositado muy inferior al valor teórico. Esto puede deberse al bloqueo de la cara externa de los poros que conlleva a que la difusión interna de las moléculas de metano se vea impedida.
- Los elementos que forman parte de las cenizas presentes en el carbón activo no son activos en el proceso de DCM. A pesar de ello, su eliminación provoca una reducción de un 20 % en las actividades iniciales del proceso.

- Los carbones con mayor área superficial son los más estables para procesos de larga duración.

Aparte de los carbones activos como catalizadores en la DCM también es común el empleo de negros de carbono. A diferencia de los carbones activos cuentan con una superficie interna mucho más accesible por tener un mayor grado de mesoporosidad (así como un mayor grado de desorden de las capas gráficas) y, por tanto, su actividad catalítica se mantiene estable durante mucho más tiempo a pesar de la reducción progresiva que sufre el área superficial a lo largo de la reacción. Sin embargo, por sus diferentes propiedades superficiales este tipo de carbones presenta una velocidad y una actividad catalítica inicial menores que en el caso de los carbones activos^[2,16].

1.4.3 CATALIZADORES BASADOS EN CARBONES MESOESTRUCTURADOS

Los materiales carbonosos empleados como catalizadores en la DCM proporcionan ventajas importantes frente a los catalizadores metálicos. Sin embargo, dentro del conjunto de los materiales carbonosos los carbones más desordenados estructuralmente presentan mayores actividades catalíticas. Además, el uso de materiales carbonosos con estructuras con un mayor tamaño de poro mejora la actividad catalítica debido a que se minimizan los efectos de desactivación provocados por la deposición del carbono co-producto de la reacción. Por esto, han sido estudiados en la DCM carbones mesoporosos altamente ordenados o OMC (*Ordered Mesoporous Carbon*) que presentan un rango de poros entre 2 y 50 nm. Estos materiales poseen una estructura carbonosa amorfa, tamaños de poro controlables, elevadas áreas superficiales y un gran volumen de poros, características que los convierten en excelentes candidatos para ser empleados como catalizadores en la DCM^[16-20].

Los OMC se clasifican en dos grupos según el proceso empleado en su síntesis^[18-20]:

- Síntesis por exo-nanomoldeo o hard-templating. Este método de síntesis se basa en la utilización del sólido inorgánico SBA-15 como plantilla. Se obtienen de esta forma los materiales carbonosos CMK-3 y CMK-5.
- Síntesis por endo-nanomoldeo o soft-templating. Este método, a diferencia del anterior, se basa en la utilización de un compuesto orgánico en disolución como agente director de la estructura. Permite la síntesis de materiales como el FDU-15 y el FDU-16.

De toda esta familia de carbones muchos han sido evaluados con el objetivo de encontrar el mejor material catalítico con el que llevar a cabo el proceso de DCM. En este sentido, los carbones tipo CMK, en concreto CMK-3 y CMK-5, han presentado resultados prometedores. Serrano y col.^[4] llevaron a cabo ensayos de DCM con distintos catalizadores con el objetivo de evaluar su comportamiento. En la Figura 1.4.3.1 se muestran los resultados de dicho estudio, representándose la evolución del carbón depositado (W) por gramo de catalizador

(W_0) en función del tiempo de reacción. Con este estudio se obtuvieron las siguientes conclusiones del comportamiento catalítico del CMK-3 y del CMK-5^[13,17]:

- Presentan actividades superiores a los negros de carbono y carbones activos comerciales debido a su carácter más desordenado, su mayor tamaño de poro medio y una proporción elevada de superficie externa.
- Tienen una estructura porosa perfectamente definida.
- La temperatura umbral a partir de la cual estos materiales empiezan a mostrar actividad catalítica es menor que para otros materiales carbonosos.
- El carbono co-producto se deposita tanto en el exterior como en el interior de las partículas de catalizador permitiendo obtener cantidades de carbón en relación a la cantidad inicial de catalizador muy elevadas. Además, la existencia de una mesoporosidad interconectada, aparte de un mayor tamaño de poro que los carbones microporosos, evita el bloqueo excesivo de los centros activos explicando la gran resistencia a la desactivación que presentan estos materiales.
- El CMK-5 presenta un doble sistema de poros que hace que no se desactive incluso con condiciones de reacción severas y que proporcione las mayores cantidades de hidrógeno producido.

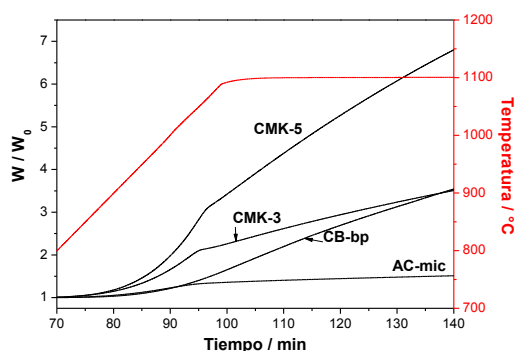


Figura 1.4.3.1: Evolución de la relación W/W_0 por DCM para diferentes catalizadores.

1.4.4 DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES CARBONOSOS EN DCM

La desactivación de los catalizadores carbonosos empleados en la DCM provoca que la velocidad de descomposición de metano disminuya progresivamente. La desactivación es debida a la deposición del carbón formado en la reacción sobre los sitios activos bloqueándolos y disminuyendo el área superficial del catalizador. El bloqueo se produce inicialmente por el llenado de las aperturas de los poros o de sus inmediaciones y por la formación de núcleos lo que da lugar a un importante descenso de la accesibilidad de las moléculas de metano a los centros activos. Según sea la estructura de los cristales del catalizador su actividad será mayor o menor. Dado que en la mayoría de los casos su estructura es muy similar a la gráfica la formación de estos cristales es la que ocasiona el descenso de la actividad catalítica de los

centros activos. Este proceso ocurre rápidamente si el tamaño de poro del catalizador es pequeño^[2,10,21].

Otros parámetros determinantes en la desactivación de los catalizadores carbonosos son^[2]:

- Según aumenta el área superficial y sobre todo el volumen de poros, la resistencia de los catalizadores a la desactivación aumenta.
- Para catalizadores con partículas de mayor tamaño la desactivación es más lenta permitiendo una mayor masa de carbón depositado al final de la reacción.
- Al aumentar la temperatura los cristales de carbón formados en el interior de los poros reducen su tamaño provocando una desactivación más lenta y una mayor producción de hidrógeno. Además, el aumento de temperatura mejora la difusión de las moléculas de metano en el interior de los poros.

1.4.5 ESTUDIOS CINÉTICOS EN DCM

La cinética de la producción de hidrógeno por DCM ha sido también ampliamente estudiada. Muradov y col.^[10] concluyeron que, independientemente de la naturaleza del material carbonoso empleado, el orden de la reacción era de 0,5 (típico de reacciones heterogéneas catalíticas donde los reactivos se adsorben y se disocian gracias a la acción de dos centros activos). Este mismo valor del orden de reacción de DCM ha sido reportado por otros autores^[2].

La velocidad del proceso puede expresarse de la siguiente forma^[2]:

$$-r_{\text{CH}_4} = k \cdot P_{\text{CH}_4}^{0,5} \quad [1.4.5.1]$$

Donde:

- r_{CH_4} : velocidad de descomposición de metano ($\text{mmol CH}_4 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).
- k : constante cinética ($\text{mmol CH}_4 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0,5} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).
- P_{CH_4} : presión parcial de metano (atm).

En cuanto a los valores de la energía de activación, existe discrepancia no sólo para diferentes tipos de carbón sino también para diferentes familias de carbones, encontrándose los valores en torno a 141 kJ/mol para carbones activos y en torno a 238 kJ/mol para negros de carbono. En cualquier caso, todos estos valores son inferiores a la energía de enlace C-H de la molécula de metano (440 kJ/mol)^[2,10].

1.4.6 SISTEMAS DE REACCIÓN EMPLEADOS EN LA DCM

Con el objetivo de llevar a cabo el proceso de DCM se pueden emplear muchos sistemas de reacción distintos. Entre los tipos de reactores más típicos se encuentran los reactores de lecho fijo y los de lecho fluidizado. En la Tabla 1.4.6.1 se resumen las

características de todos los tipos de reactores que se han empleado en la DCM. Se puede observar cómo los reactores de lecho fluidizado y rotatorios son las mejores alternativas para el desarrollo de este proceso a gran escala^[2,9,22-24].

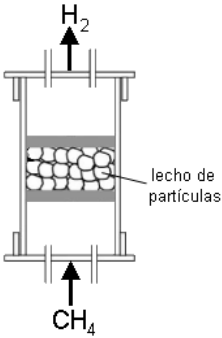
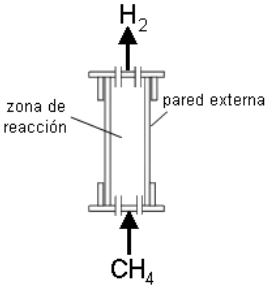
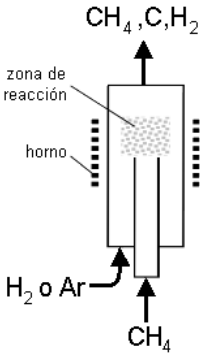
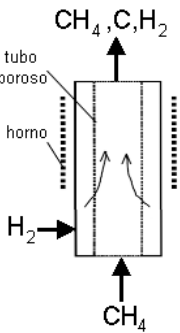
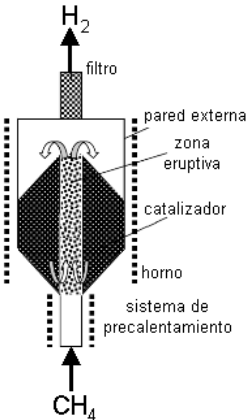
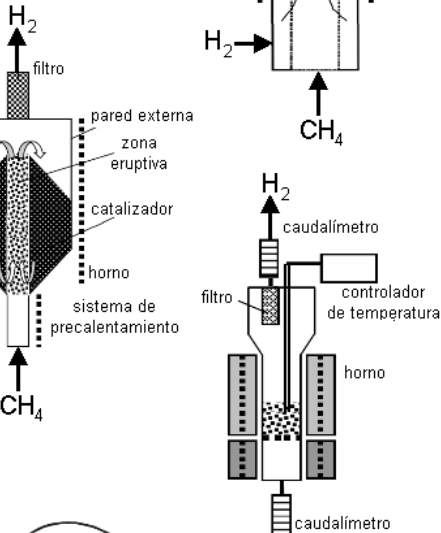
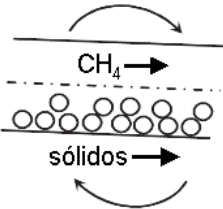
Una alternativa para la realización de la reacción de DCM es el empleo de una termobalanza. Ésta permite medir la ganancia de masa debida a la deposición del carbono que se va formando en el proceso y obtener el hidrógeno producido según la estequiometría de la reacción^[2].

En lo que se refiere a los materiales de construcción del reactor es importante que no desarrollen actividad catalítica en la descomposición del metano. En este sentido, se han utilizado sobre todo reactores de cuarzo o de acero^[2].

Las fuentes de calor que se pueden emplear para llevar a cabo el proceso son diversas: horno eléctrico, energía solar concentrada, plasma (como el plasma generado a partir de microondas), etc. Aparte de las distintas fuentes de calor también se puede hacer una clasificación según sea la localización del sistema de generación de calor^[2,9]:

1. Se puede emplear una tubería caliente, un intercambiador de calor o un quemador catalítico en el interior del propio reactor (utilizando gas natural o una porción del propio hidrógeno producido como combustible).
2. Otra alternativa es introducir el catalizador caliente mediante un dispositivo externo de forma similar a cómo trabaja un equipo de *Fluid Catalytic Cracking*. Para ello, es necesario dos equipos de contacto fluido-sólido entre los que el catalizador circula en un estado de fluidización.
3. Una tercera alternativa es la pirólisis autotérmica (ATP). Consiste en el empleo de una pequeña cantidad de oxígeno junto con el metano para generar el calor requerido para la reacción endotérmica de DCM. Esto provoca que el proceso sea parecido a la oxidación parcial y provoque la emisión de gases de efecto invernadero.

Tabla 1.4.6.1: Sistemas de reacción empleados para el proceso DCM.

Tipo de reactor	Características básicas	Esquema
Lecho fijo	<ul style="list-style-type: none"> Facilidad para estudios de influencia de distintas variables. Se produce el taponamiento del reactor en ensayos de larga duración, aumentando la presión, el tamaño de las partículas, así como su superficie y densidad según la reacción avanza. Finalmente se produce el bloqueo del flujo del metano gas alimentado al reactor por su parte inferior. Como alternativa, se puede proceder a retirar el carbón depositado periódicamente. 	
Tubular	<ul style="list-style-type: none"> Fácil control de la temperatura y del tiempo de residencia. Se deben emplear temperaturas elevadas y materiales adecuados para evitar la deposición del carbón en las paredes. 	
Volumen libre	<ul style="list-style-type: none"> El carbón producido no se deposita en las paredes del reactor. Es necesaria una etapa de separación adicional en el caso de que se emplee un inerte como fuente de calor del sistema. 	
Pared fluida	<ul style="list-style-type: none"> El carbón producido no se deposita en las paredes del reactor. Posibilidad de escalarse. 	
Lecho eruptivo	<ul style="list-style-type: none"> Los tiempos de residencia en el núcleo eruptivo del reactor son difícilmente controlables y pequeños por lo que se obtienen bajas conversiones. 	
Lecho fluidizado	<ul style="list-style-type: none"> Altos coeficientes de transferencia de masa y de energía. Fluidización controlable, operativa muy versátil y sencillo de manejar. Apto para reacciones a gran escala pues es posible la adición y retirada continua de las partículas de catalizador. 	
Rotatorio	<ul style="list-style-type: none"> Permite mantener la actividad del catalizador en ensayos de larga duración. Permite la adición y retirada continua de partículas de sólidos del sistema. Excelente contacto gas-sólido. 	

1.5 EMPLEO DE REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO PARA LA EVALUACIÓN DEL PROCESO DE DCM

Cómo ya se ha comentado, el empleo de reactores de lecho fluidizado para llevar a cabo el proceso de DCM presenta interesantes ventajas frente al uso de lecho fijo. El objetivo de emplear este tipo de sistemas de reacción es evitar los problemas que ocasiona la deposición del carbono co-producto de la reacción y que impide el desarrollo adecuado de la DCM en continuo^[25].

En un lecho fluidizado el lecho de partículas del catalizador se comporta como un cuerpo mixto entre sólido y líquido favoreciéndose la transferencia de calor entre el gas y las partículas sólidas, así como la transferencia de masa. En este sentido, la vigorosa mezcla que provocan los reactores de lecho fluidizado permite mantener la temperatura constante en el interior del reactor con gran facilidad. Otra de las ventajas de estos sistemas es que se puede tener un caudal constante de sólidos, permitiendo añadir catalizador fresco y retirar de forma continua el catalizador gastado así como el carbón producido^[12,25].

Sin embargo, son muchos los parámetros y procesos que deben tenerse en cuenta para un control adecuado de la reacción. Suelves y col.^[25] hicieron estudios con este tipo de reactores de donde obtuvieron varias conclusiones^[2]:

1. Se debe tener en cuenta que tras cierto tiempo se bloquea el paso de los reactantes por la acumulación progresiva de carbón en el interior del reactor. La solución a este problema pasaría por implementar un reactor que permitiera la retirada continua del carbón formado para así mantener la actividad catalítica y asimismo separar el carbón producido del medio de reacción.
2. Las velocidades de fluidización más adecuadas deben ser elegidas para tener una buena fluidización y una producción de hidrógeno óptima. Por ende, para la elección de dichas velocidades se deben tener en cuenta todos los fenómenos que ocurren en el interior del reactor como la transformación del material catalítico durante el proceso o el efecto del aumento de volumen durante la reacción. Si las partículas son pequeñas tienen mejores propiedades para la fluidización y muestran una velocidad catalítica inicial más alta y una mayor conversión de metano debido a que presentan una mayor área interfacial.
3. Si se emplean caudales demasiado elevados el gas sobrante pasa a través del lecho como burbujas empeorando el contacto gas-sólido. Además, provoca que el tiempo de residencia de los gases en el interior del reactor sea menor disminuyendo la producción de hidrógeno del proceso.
4. Para evitar la pérdida de fluidización es necesario emplear altas velocidades. Por este motivo es necesario encontrar un óptimo operativo entre la conversión de metano deseada y las condiciones de fluidización.

2. OBJETIVOS

La vía tradicional y más empleada actualmente para la obtención de hidrógeno es el reformado de hidrocarburos con vapor de agua, proceso que presenta, entre otras características, la emisión de cantidades importantes de gases de efecto invernadero cuyo secuestro y captura suponen un elevado coste adicional. En esta línea de estudio, el Departamento de Tecnología Química y Energética de la Universidad Rey Juan Carlos propone como alternativa la producción de hidrógeno por descomposición catalítica de metano empleando catalizadores basados en materiales carbonosos. Este tipo de catalizadores presenta ventajas respecto a los catalizadores metálicos como, por ejemplo, una mayor resistencia a altas temperaturas y a alimentaciones contaminadas por azufre.

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo el estudio del comportamiento de los carbones mesoporosos CMK-3 y CMK-5 y del negro de carbono Vulcan como catalizadores en la descomposición catalítica de metano empleando un reactor de lecho fluidizado como sistema de reacción. Para ello, en primer lugar se sintetizarán los dos materiales carbonosos CMK-3 y CMK-5 a partir del molde silíceo SBA-15 y se caracterizarán junto con el negro de carbono Vulcan, empleado con fines comparativos. Tras esto, se evaluará el efecto de la temperatura de reacción (915, 940 y 965 °C), las condiciones fluidodinámicas de operación y las propiedades texturales y morfológicas de los catalizadores en la producción de hidrógeno por DCM en un reactor de lecho fluidizado. Finalmente, se determinará la energía de activación de dicha reacción con cada catalizador y se comparará con los valores bibliográficos encontrados.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS

El presente trabajo de investigación consta de dos partes: la síntesis y caracterización de materiales carbonosos y la realización de ensayos catalíticos en un reactor de lecho fluidizado con el objetivo de evaluar el comportamiento de dichos materiales en la producción de hidrógeno por DCM.

Los materiales carbonosos, así como los distintos productos químicos y gases utilizados, se describen a continuación:

3.1.1 MATERIALES CARBONOSOS

- CMK-3. Carbón mesoporoso altamente ordenado sintetizado por exo-nanomoldeo.
- CMK-5. Carbón mesoporoso altamente ordenado con doble sistema poroso sintetizado por exo-nanomoldeo.
- Vulcan. Negro de carbono Vulcan XC72, de Cabot Corporation.

3.1.2 PRODUCTOS QUÍMICOS SÓLIDOS

- Hidróxido sódico en escamas, NaOH, Scharlau, pureza 90 %.
- Tetraetilortosilicato, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS, Aldrich, pureza 98 %.
- Pluronic P123, $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Aldrich.

3.1.3 PRODUCTOS QUÍMICOS LÍQUIDOS

- Etanol absoluto, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, EtOH, pureza 96 %.
- 1,3,5-Trimetilbenceno o mesitileno, C_9H_{12} , TMB, Aldrich, pureza 98 %.
- Ácido oxálico, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, OA, Acros Organics, pureza 98 %.
- Alcohol furfurílico, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, FA, Fluka, pureza 98 %.
- Ácido clorhídrico, HCl, Scharlau, pureza 35 %.
- Ácido nítrico, HNO_3 , Scharlau, pureza 65 %.
- Agua destilada MiliQ.
- Acetona.

3.1.4 GASES

- Aire, procedente de un compresor.
- Nitrógeno, Air Liquide, pureza 99,99 %.
- Metano, CH_4 , Praxair, pureza 99,995 %.
- Helio, He, Air Liquide, pureza 99,999 %.
- Argón, Ar, Air Liquide, pureza 99,999 %.
- Hidrógeno, H_2 , Air Liquide, pureza 99,998 %.

- En la calibración del cromatógrafo de gases (ver Anexo I.1) se emplearon dos botellas de mezclas de gases multicomponentes de la casa comercial *Matheson Tri-Gas* con las siguientes composiciones:
 - Botella de gases 1 (% concentración volumétrica): dióxido de carbono (5 %), monóxido de carbono (5 %), nitrógeno (5 %), oxígeno (4 %), metano (4 %), hidrógeno (4 %), todos estos diluidos hasta el 100 % en helio.
 - Botella de gases 2 (% concentración volumétrica): dióxido de carbono (1 %), monóxido de carbono (1 %), metano (1 %), etano (1 %), etileno (1 %), acetileno (1 %), todos estos diluidos hasta el 100 % en nitrógeno.

3.2 SÍNTESIS DEL MOLDE SILÍCEO SBA-15 Y DE LOS CATALIZADORES CMK-3 Y CMK-5

3.2.1 SÍNTESIS DEL MOLDE SILÍCEO SBA-15

La preparación del molde inorgánico SBA-15 se realiza a partir de una fuente de sílice, tetraetilortosilicato (TEOS) y un copolímero no iónico que actúa como agente director de la estructura, Pluronic P123 (P123). Esta síntesis se basa en el procedimiento descrito por Zhao y col.^[27]. En primer lugar se disuelven lentamente 4 g de P123 en 104 mL de agua destilada. A continuación se añaden 21 mL de ácido clorhídrico (HCl) que sirve para ajustar la velocidad de hidrólisis, condensación y de formación de micelas. En este proceso se extraen los grupos etilo y son sustituidos por los grupos hidroxilo formando SiOH que se hidroliza mediante puentes de hidrógeno. La disolución formada por el agua, el P123 y el HCl se agita lentamente durante 30 min a 40 °C. Tras pasado ese tiempo se procede a la adición lenta de 8,5 g de TEOS, se aumenta la velocidad de agitación y se deja durante 6 horas a 40 °C. En este momento tiene lugar la sustitución de los grupos etilo por SiOH (favorecido por el HCl añadido). Para finalizar la síntesis se realiza el envejecimiento del material en estufa a 90 °C durante 3 días en condiciones de autoclave, se filtra en caliente sin lavado y se seca en estufa 2 h a 90 °C. Por último se realiza una calcinación en aire estático (rampa de 1,8 °C/min hasta 550 °C) y se deja isoterma a 550 °C durante 300 minutos.

3.2.2 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MESOESTRUCTURADOS CMK-3 Y CMK-5

La síntesis de carbones mesoporosos ordenados tipo CMK mediante la técnica de exo-nanomoldeo fue desarrollada por Ryoo y Col.^[18]. Consiste en la nano-replicación de moldes inorgánicos mediante la impregnación de un sólido inorgánico altamente ordenado con un precursor de carbono y la posterior polimerización del precursor de carbono a mayor temperatura. Tras someter el conjunto a una etapa de carbonización bajo atmósfera inerte, el molde inorgánico es eliminado por tratamiento con ácido fluorhídrico (HF) o con una disolución

de hidróxido sódico (NaOH), generándose el material carbonoso mesoestructurado correspondiente.

Empleando SBA-15 como molde inorgánico, el proceso de síntesis comienza usando alcohol furfúrico (FA) como precursor, ácido oxálico (OA) como catalizador de la polimerización y mesitileno (TMB) como disolvente, aunque también se pueden emplear como precursores del carbono sacarosa, acenafteno y acetileno. En función del material CMK que se quiera sintetizar la impregnación del molde silíceo se realiza de manera diferente^[18]:

- Durante el proceso de síntesis del CMK-3 los poros de la SBA-15 son ocupados por una disolución compuesta por 0,012 g de OA y 3 mL de FA.
- En el caso del CMK-5 además del precursor de carbono y del catalizador de polimerización se añade TMB como disolvente que es eliminado junto con el molde silíceo. En función de la proporción precursor/disolvente empleada se obtienen diferentes tipos de CMK-5 (de tal manera que, cuanto mayor sea la concentración de precursor empleada en la impregnación del molde silíceo, el material carbonoso será más similar al CMK-3). En el presente proyecto se ha sintetizado CMK-5 al 60 % por lo que se debe añadir adicionalmente 2 mL de TMB.

Para llevar a cabo la impregnación a humedad incipiente se emplean 0,5 g de SBA-15 utilizando para ello 0,75 cm³ de disolución precursora para impregnar los 0,5 cm³ de poros que tiene esa masa de SBA-15 (se impregna 1,5 veces el volumen de poro), realizándose la impregnación de ese volumen en cuatro fases con el objetivo de conseguir la mejor homogeneidad en el material final. La polimerización del precursor de carbono se realiza con un tratamiento térmico de 50 °C durante un día, 70 °C durante 12 horas y 90 °C durante dos días. La carbonización del material se realiza mediante calcinación en atmósfera inerte de nitrógeno en una mufla tubular con el siguiente programa de temperaturas: rampa a 90 °C a 5 °C/min, rampa a 150 °C a 1 °C/min, isoterma durante 180 min, rampa a 300 °C a 1 °C/min, isoterma 5 min, rampa a 850 °C a 5 °C/min y finalmente una etapa isoterma durante 3 horas. Por último, se procede a la eliminación del molde silíceo. Esta etapa se realiza con una disolución etanol-agua 1M de sosa cáustica (partiendo de 1 g de SBA-15 se necesita de 3 g NaOH, 50 ml H₂O y 20 ml EtOH). Una vez esta disolución ha estado 24 h a 50 °C se procede a su lavado (con agua destilada, etanol, ácido nítrico diluido, agua de nuevo y acetona) y posterior filtrado. Finalizado el proceso, los rendimientos de síntesis son de aproximadamente 0,38 g de CMK-3 y 0,19 g de CMK-5 por 0,5 g de SBA-15^[18].

En la Figura 3.2.2.1 se observan las estructuras de los materiales CMK sintetizados, apreciándose cómo constituyen una réplica de la estructura hexagonal de la SBA-15. El CMK-3 presenta un único sistema poroso mientras que el CMK-5 presenta un doble sistema poroso debido al empleo de TMB durante las etapas iniciales de su síntesis^[18].

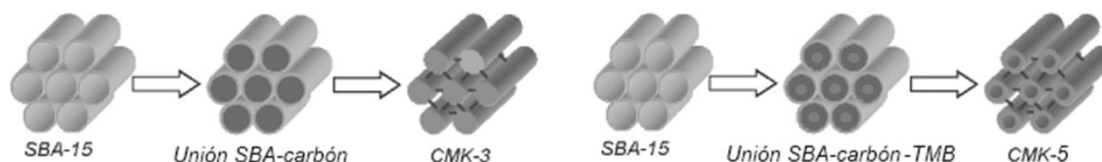


Figura 3.2.2.1: Síntesis del CMK-3 y del CMK-5.

3.2.3 SÍNTESIS DE CMK-3 EN DISOLUCIÓN

De forma alternativa al método descrito anteriormente, parte de las muestras de CMK-3 empleadas fueron sintetizadas por un método alternativo. Este método, denominado método en disolución, consiste en la adición en exceso de precursor de carbono. Partiendo de 3 g de SBA-15 se prepara la disolución precursora disolviendo 0,12 g de OA en 30 mL de FA. Manteniendo agitada esta disolución a 300 rpm se añade lentamente la SBA-15 y se mantiene la agitación durante 2 h. Pasado este tiempo se procede al filtrado y lavado con TMB. A partir de este momento se lleva a cabo la polimerización del precursor y el resto de etapas de síntesis cómo se ha comentado en el apartado 3.2.2.

3.3 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL EMPLEADA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR DCM

Las reacciones de DCM se llevaron a cabo en el reactor automatizado e informatizado para la realización de ensayos de microactividad catalítica *Microactivity-Reference* modelo *MAXGXM4* (suministrado por *Process Integral Development Eng. & Tech.*). Este sistema está constituido por una unidad integrada en cuyo interior se encuentran alojados el sistema de reacción de lecho fluidizado fabricado en cuarzo, el horno, un ciclón, así como todos los elementos de control y valvulería asociados.

En la Figura 3.3.1 se pueden observar dos imágenes de la instalación empleada. El sistema de reacción está formado por un reactor de lecho fluidizado de cuarzo con un diámetro interno y externo de 1,98 cm y 2 cm, respectivamente (espesor de 1 mm), un plato poroso de cuarzo sobre el que se deposita el lecho del catalizador y una altura total de 400 mm. El flujo que tiene lugar en el interior del reactor es ascendente de manera que los productos de reacción salen en forma de un efluente gaseoso por la zona superior. Las corrientes de gases reactivos pasan a través de una válvula de corte, alimentándose posteriormente al reactor a través de un sistema de controladores de flujo másico que permiten tener un flujo de gases conocido y controlado en todo momento.



Figura 3.3.1: Fotografías de la instalación de reacción empleada para la DCM.

Acoplado al reactor se encuentra un cromatógrafo de gases (*Micro-GC* modelo *CP-4900* de la marca *Varian Inc.*) que permite un análisis casi continuo de los productos gaseosos del reactor. Para la realización del análisis cromatográfico el equipo dispone de dos canales con las siguientes características:

- Canal A. Está equipado por una columna tipo tamiz molecular, en concreto *Molsieve 5Å PLOT*, y un detector de conductividad térmica (TCD). El gas portador es Ar. Permite la identificación de las señales características de He, H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO.
- Canal B. El tipo de columna es *ParaPLOT U/Q*, con un detector TCD y con He como gas portador. Permite la identificación de las señales características de CO₂, C₂H₄ y C₂H₆.

3.4 ENSAYOS REALIZADOS EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

De forma general, en el presente proyecto de investigación se llevaron a cabo estudios tanto fluidodinámicos como catalíticos que son descritos a continuación.

3.4.1 ESTUDIOS FLUIDODINÁMICOS

Con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de funcionamiento del reactor de lecho fluidizado es necesario establecer, para cada material catalítico empleado, los caudales de trabajo. Para ello se realizó tanto un análisis teórico como experimental de las velocidades de

mínima fluidización y de arrastre para los CMK y únicamente experimental para el caso del negro de carbono Vulcan.

Los ensayos de fluidización experimentales consistieron en la realización de las curvas de fluidización mediante el empleo de 0,5 g de catalizador para los CMK, 1 g para el Vulcan y empleando en todos los casos nitrógeno puro como gas portador. De esta forma, aumentando progresivamente el caudal de gas, se pudo determinar, a temperatura ambiente, los valores de las velocidades de mínima fluidización y de arrastre, valores que, considerando la ley de los gases ideales y los estudios teóricos, permitieron determinar las condiciones óptimas de funcionamiento del reactor para cada tipo de material.

3.4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS MATERIALES CATALÍTICOS

Los catalizadores empleados en el presente proyecto de investigación al estar en contacto con el aire son capaces de incorporar en su superficie distintos grupos químicos que son desorbidos por efecto de la temperatura. Por esto la masa de los catalizadores empleados en los ensayos catalíticos se ve modificada con respecto a la cantidad pesada antes de la introducción de la misma en el reactor. Con el objetivo de cuantificar dicha pérdida de masa se sometió a los materiales carbonosos mesoestructurados CMK-3 y CMK-5 a tratamiento térmico en atmósfera inerte de nitrógeno a las temperaturas de 915 °C y 965 °C, registrando en ambos casos, mediante pesada, las pérdidas de masa que sufrían ambos catalizadores. Para el caso de la temperatura de 940 °C la pérdida de peso fue interpolada a partir de los resultados obtenidos para 915 °C y 965 °C, mientras que para el material carbonoso Vulcan el estudio se realizó únicamente a 940 °C.

3.4.3 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

En el presente proyecto se realizaron diversos ensayos catalíticos, con una duración de 10 h, a tres valores diferentes de temperatura de reacción (915, 940 y 965 °C) y empleando los materiales carbonosos CMK-3 (0,5 g), CMK-5 (0,5 g) y Vulcan (1 g). Los ensayos catalíticos tuvieron como objetivo la realización de los siguientes estudios:

- Evaluación del efecto de la temperatura de reacción mediante la comparación entre los ensayos realizados a 915 °C, 940 °C y 965 °C para el mismo material catalítico (CMK-3 y CMK-5).
- Evaluación del efecto de las condiciones fluidodinámicas de reacción mediante la comparación de los ensayos realizados con el negro de carbono Vulcan tanto en lecho fijo como lecho fluidizado.
- Evaluación del efecto de las propiedades texturales del catalizador mediante comparación entre CMK-3 y CMK-5 (mesoporosos) y Vulcan (microporoso).

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se describen detalladamente las diferentes técnicas de caracterización que se emplearon para obtener toda la información relativa a los materiales carbonosos empleados en el presente proyecto de investigación tanto antes como después de haber sido sometidos a la reacción de DCM. De esta forma, se determinaron sus propiedades texturales y estructurales y se pudo comparar las diferencias existentes entre los mismos.

3.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) proporciona información cualitativa y cuantitativa de la cristalinidad del material. Permite determinar también su ordenamiento mesoscópico debido a que los materiales mesoporosos producen reflexiones a bajos ángulos de difracción por tener una disposición ordenada en sus poros.

La DRX se basa en la interacción de un sólido con una fuente de rayos X de una determinada longitud de onda. Cuando el 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. El resto del haz no dispersado puede dar lugar al fenómeno de Difracción de Rayos X que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg. Esta ley permite calcular los espaciados interplanares correspondientes a las principales señales de difracción detectadas mediante la siguiente ecuación:

$$d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \text{sen} \theta} \quad [3.5.1.1]$$

Donde:

- d_{hkl} : distancia interplanar entre los planos de la red cristalina (los planos cristalinos están representados por los índices de Miller h, k y l).
- n: orden de difracción
- λ : longitud de onda del haz incidente.
- θ : ángulo al que aparece el máximo de difracción.

Empleando la ley de Bragg es posible obtener un espectro de difracción en el que se recogen las características del catalizador empleado en función de la posición, intensidad, forma y anchura de las señales. La intensidad de cada una de las señales depende de la concentración de la fase cristalina existente en la muestra puesto que ésta es la que genera la reflexión. Por otro lado, cada fase cristalina tiene un diagrama característico de rayos X, lo que permite identificarlo de forma adecuada.

Los espectros de Difracción de Rayos X se obtuvieron mediante un difractómetro modelo *Philips X'Pert Mpd* equipado con un detector *X'Accelerator*, empleando una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1,54 Å. Los programas de barrido utilizados fueron:

- **Bajo ángulo.** Barrido de 0,5 a 5 °, con un paso de 0,2 ° y un tiempo por paso de 2 s. Con este análisis se determinó el ordenamiento mesoscópico del material.
- **Alto ángulo.** Barrido de 5 a 75 °, con un paso de 0,01 ° y un tiempo por paso de 10 s. Este análisis proporcionó información de las fases cristalinas.

En la Figura 3.5.1.1 se muestra, a modo de ejemplo, el difractograma típico a alto y bajo ángulo del material carbonoso tipo CMK-3:

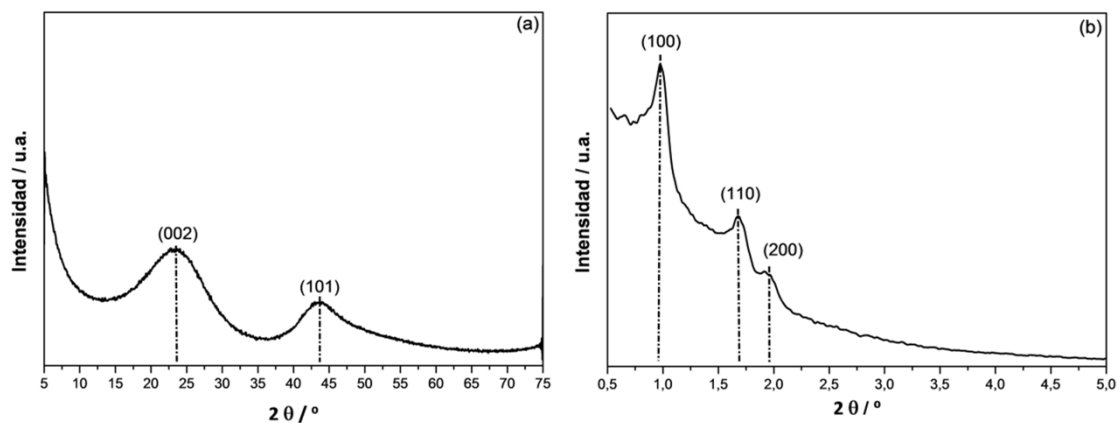


Figura 3.5.1.1: Análisis DRX del CMK-3 a (a) alto ángulo y (b) bajo ángulo.

3.5.2 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N_2 A 77 K

La técnica de adsorción-desorción de N_2 sobre un sólido poroso permite la obtención de sus propiedades texturales: superficie específica, volumen de poros y distribución de tamaños de poro. La técnica consiste en la fisisorción de gases, en este caso de nitrógeno a 77 K, sobre un sólido adsorbente a presiones crecientes con su posterior desorción del adsorbato mediante la reducción de su presión parcial alcanzándose, en todos los casos, el equilibrio de adsorción. Realizando el ensayo de manera isoterma y representando la cantidad de soluto adsorbida frente a la presión relativa (P/P_0) se obtienen las denominadas isotermas de adsorción-desorción. Mediante tratamiento matemático pueden estimarse los parámetros texturales de los sólidos adsorbentes empleando diferentes modelos:

- Brunauer, Emmet y Teller (BET) para la obtención de la superficie específica.
- Harkins y Jura para determinar el espesor de la capa de nitrógeno adsorbida y la superficie correspondiente a microporos.
- Barret, Joyner y Halenda (BHJ) para determinar la distribución de tamaños de poro.

Los equipos experimentales empleados fueron *Micromeritics Tristar 3000* y *ASAP 2010*. Antes de realizar el análisis las muestras se desgasificaron en atmósfera inerte empleando el siguiente programa de temperatura:

- Calentamiento hasta 90 °C a 20 °C/min, manteniéndose isoterma durante 30 minutos.
- Calentamiento hasta 300 °C a 20 °C/min, manteniéndose isoterma durante 30 minutos.

Posteriormente, se dosificaron cantidades adecuadas de nitrógeno cubriendo todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximadamente la saturación ($P/P_0 = 0,95$). Una vez alcanzada la saturación, la desorción se llevó a cabo a vacío reduciendo la presión relativa escalonadamente. En la Figura 3.5.2.1 se muestran, a modo de ejemplo, la isoterma de adsorción, así como la distribución de tamaños de poro BJH, del material carbonoso CMK-3:

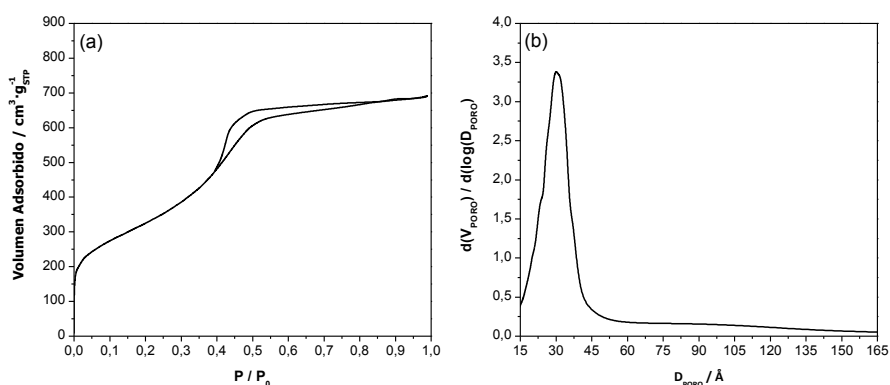


Figura 3.5.2.1: (a) *Isoterma de adsorción-desorción de N₂* y (b) *distribución de tamaños de poro BJH para CMK-3.*

3.5.3 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES

La Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM) se emplea para poder determinar la ordenación, morfología y dimensiones de las partículas contenidas en una muestra. Esta técnica está indicada para aquellos materiales que presenten un tamaño de cristal reducido ($< 1 \mu\text{m}$). Se basa en la interacción entre la materia y un haz de electrones en función de la que se generan diferentes tipos de emisiones.

En la Figura 3.5.3.1 se representan los diferentes tipos de dispersión electrónica, siendo los electrones transmitidos y los difractados los que generan la imagen TEM. La información que proporciona cada una de las dispersiones es la siguiente:

- Electrones difractados. Proporcionan información acerca de la cristalinidad del material y sobre la orientación.
- Electrones transmitidos. Generan las imágenes TEM.
- Fotones. Determinan el tipo de enlace y composición.
- Electrones secundarios. Proporcionan información acerca de la superficie. Son generados cuando se trabaja a grandes aumentos y bajos voltajes.

- Electrones retrodispersados. Se generan por interacción con electrones internos. Informan de la composición química interna del material. Son generados cuando se trabaja a altos voltajes.

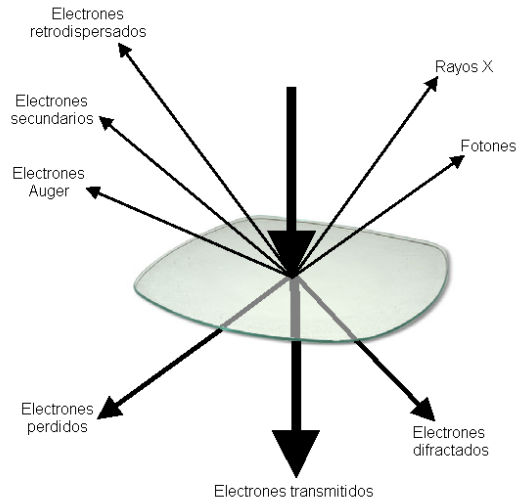


Figura 3.5.3.1: Interacciones de los electrones con la materia.

Para la preparación de las muestras se realizó una dispersión de las partículas sólidas en acetona empleando un baño de ultrasonidos. A continuación, se añadió una gota de la suspensión sobre una rejilla de cobre que contenía un polímero carbonoso como soporte del material. El equipo utilizado fue un microscopio de transmisión de electrones modelo *Philips Technai 20T*, provisto de un cañón de electrones de emisión termoiónica (filamento de LaB_6) y con una tensión nominal aceleradora de 200 kV que permite alcanzar resoluciones de hasta 2,7 Å. En la Figura 3.5.3.2 se muestra, a modo de ejemplo, la imagen TEM del material carbonoso CMK-3:

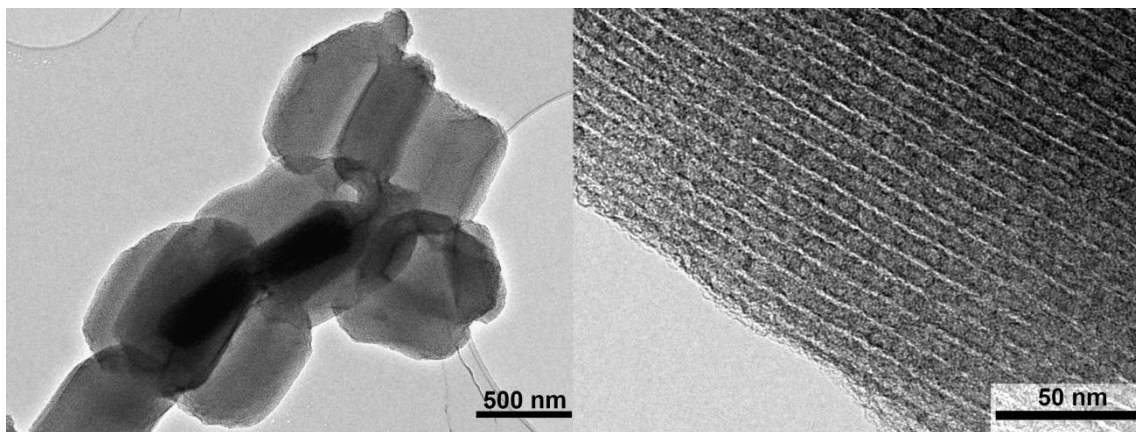


Figura 3.5.3.2: Imágenes TEM del material carbonoso CMK-3.

3.5.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico permite la determinación de cambios en las características químicas o físicas de los materiales en función de la temperatura en una atmósfera controlada. Aporta información acerca de la estabilidad térmica de la muestra y permite determinar el peso de muestra asociado a moléculas fisisorbidas o quimisorbidas. Para llevar a cabo este análisis se empleó tanto atmósfera oxidante de aire como inerte de nitrógeno. Los análisis se realizaron en una termobalanza *Thermal Analysis TGA/DCS1*, de la casa comercial *Mettler-Toledo*, con crisoles de 70 μL y que se encuentra unida al robot *TSO80IRO*, de la misma casa, que permite el procesamiento automático de las muestras. En el análisis se procede al seguimiento y evaluación de la variación de peso que experimenta la muestra en función de la temperatura (curva TG). Adicionalmente, para poder observar mejor los diferentes eventos térmicos se realiza la derivada de dicha curva (curva DTG). Los programas de temperatura que se emplearon para la realización de los análisis termogravimétricos fueron los siguientes:

- Termogravimetría en aire. Rampa de temperatura de 40 a 800 $^{\circ}\text{C}$ a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con un caudal de 100 mL/min.
- Termogravimetría en nitrógeno. Rampa de temperatura de 40 a 1000 $^{\circ}\text{C}$ a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con un caudal de 100 mL/min.

A modo de ejemplo, se presentan en la Figura 3.5.4.1 las termogravimetrías realizadas tanto en atmósfera oxidante como inerte para el material carbonoso CMK-3:

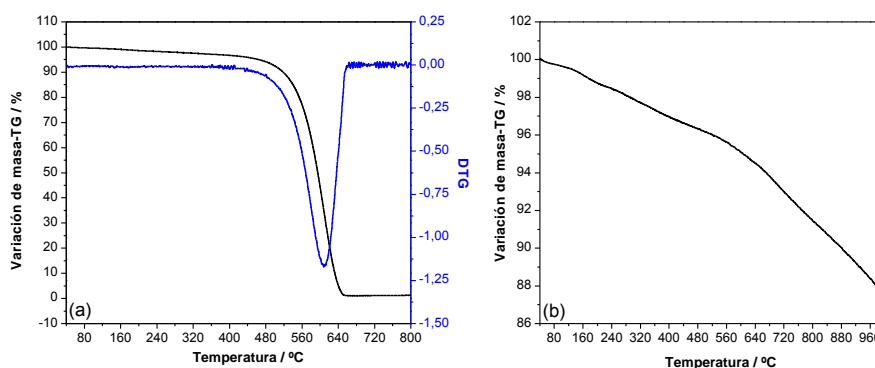


Figura 3.5.4.1: Análisis termogravimétrico de CMK-3 en (a) aire y en (b) nitrógeno.

3.5.5 ANÁLISIS ELEMENTAL

Mediante el análisis elemental se obtiene información cuantitativa del contenido de C, H, N y S de muestras orgánicas e inorgánicas, tanto sólidas como líquidas, que no posean calcio ni fósforo. Esta técnica de caracterización se basa en la volatilización de una muestra por combustión catalítica completa en atmósfera de oxígeno puro y a elevadas temperaturas para convertirla en gases simples (SO_2 , H_2O , CO_2 y N_2). Estos gases, después de ser separados con distintas técnicas, son analizados teniendo en consideración el peso de la muestra y los datos

proporcionados por una muestra patrón obteniéndose el contenido porcentual de cada elemento en la muestra.

El equipo donde se realizaron los análisis fue un *Elementar Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH)*. Los componentes obtenidos son separados con la ayuda de columnas de adsorción y el C, H, N y S son medidos con un detector TCD. Como gas portador se empleó helio.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras la introducción y el procedimiento experimental en este apartado se exponen los resultados más relevantes de los ensayos catalíticos realizados para la producción de hidrógeno por DCM empleando un reactor de lecho fluidizado, así como la caracterización de las muestras carbonosas CMK-3, CMK-5 y Vulcan antes y después de su uso como catalizadores en la reacción de DCM.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CARBONOSOS ANTES DE REACCIÓN

4.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Aplicando la técnica de DRX a alto ángulo se obtuvo información de la cristalinidad de los materiales carbonosos objeto de estudio. En la Figura 4.1.1.1 se presentan los difractogramas del CMK-3, CMK-5 y Vulcan antes de emplearlos en reacción junto al del grafito con objetivo de poder comparar las señales más relevantes. En el difractograma de un material ordenado o cristalino las señales de difracción se presentan en forma de picos de elevada intensidad y muy estrechos. En cambio para un material amorfo las señales son de menor intensidad y más anchas. La intensidad de las señales es un indicativo de la concentración y el grado de cristalinidad mientras que la anchura es una medida del tamaño de los cristales. Por esto se puede concluir que el grafito se trata de un material de elevada cristalinidad y los materiales tipo CMK y Vulcan presentan un difractograma típico de materiales amorfos.

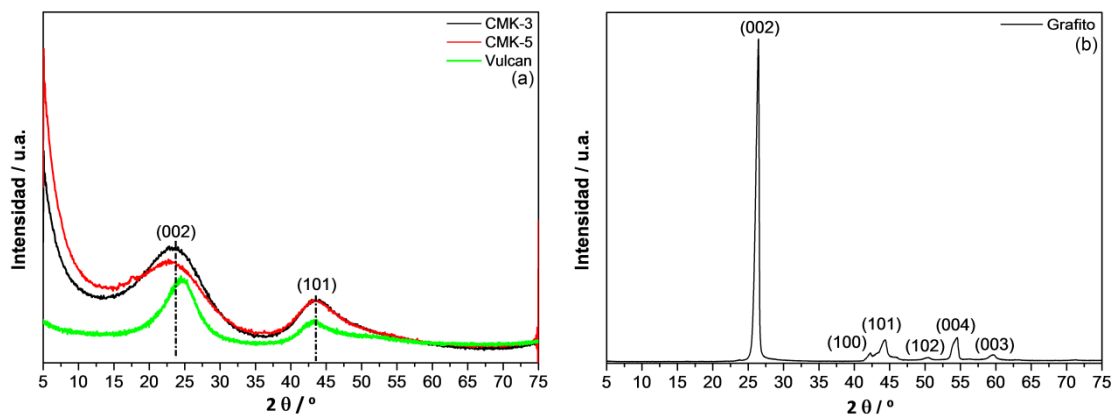


Figura 4.1.1.1: Análisis DRX a alto ángulo del (a) CMK-3, CMK-5, Vulcan y (b) grafito.

Las señales de los planos (101) y (002) son características de los materiales gráfiticos. La relación de intensidades $I(101)/I(002)$ es una medida inversamente proporcional al porcentaje de láminas de grafito existentes en el material. Por ende, los materiales altamente ordenados del tipo grafito, en los que se encuentran sus láminas perfectamente alineadas en la misma dirección, presentan un bajo valor de esta relación de intensidades mientras que, los materiales altamente desordenados (con los planos cristalinos desplazados y solapados entre sí) y con elevadas áreas superficiales, presentan una relación con valores próximos a la unidad. En

la Tabla 4.1.1.1 se resumen las intensidades de las señales I(101), I(002) así como la relación entre ellas para los tres materiales carbonosos estudiados y para el grafito. Se confirma que tanto los carbonos tipo CMK como el Vulcan son materiales amorfos por tener una relación de intensidades próxima a la unidad.

Tabla 4.1.1.1: Intensidades de las señales DRX a alto ángulo del grafito, CMK-3, CMK-5 y Vulcan.

Tipo de carbón	Intensidad / u.a.		I(101)/I(002)
	I(101)	I(002)	
Grafito	5301	73975	0,07
CMK-3	969	1780	0,54
CMK-5	969	1581	0,61
Vulcan	649	1299	0,50

Mediante DRX a bajo ángulo se puede determinar el ordenamiento mesoscópico de los materiales (en el caso del Vulcan al ser un carbón constituido principalmente por microporos no se obtiene señal a bajo ángulo). En la Figura 4.1.1.2 se muestran los difractogramas a bajo ángulo de los materiales carbonosos tipo CMK junto con el del molde inorgánico SBA-15 empleado en su síntesis. Se observa cómo se trata de materiales mesoporosos y que las señales de los materiales carbonosos y el molde silíceo coinciden indicando que se conserva la simetría 2D-hexagonal de la SBA-15.

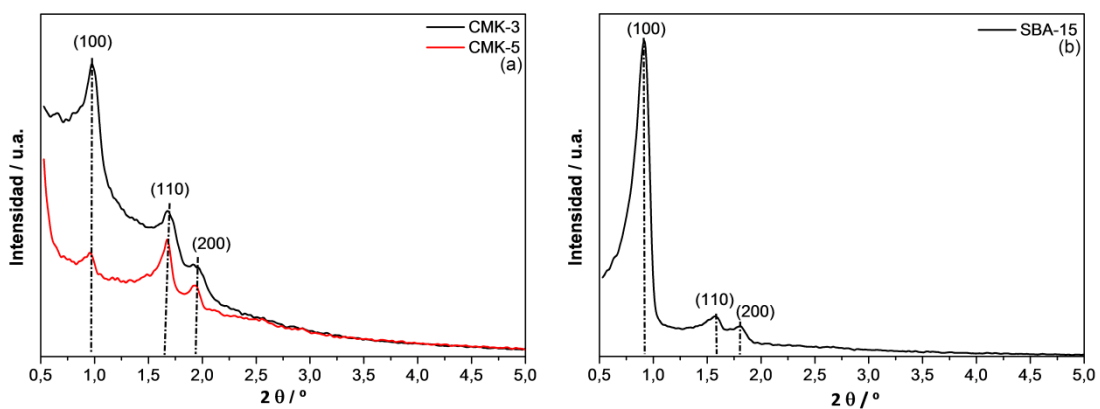


Figura 4.1.1.2: Análisis DRX a bajo ángulo del (a) CMK-3, CMK-5 y (b) SBA-15.

4.1.2 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂ A 77 K

En la Figura 4.1.2.1 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para los materiales carbonosos tipo CMK y Vulcan y la distribución BJH de tamaños de poro únicamente para los CMK. Se observa que las isotermas de los CMK son tipo IV según la clasificación de la IUPAC, típica de materiales mesoporosos en los que se produce un aumento importante del volumen adsorbido a presiones relativas intermedias. Además, el CMK-3 presenta un solo salto de adsorción mientras que el CMK-5 muestra dos. Estos saltos son provocados por la existencia de distintos diámetros de poro, cómo se confirma con la

distribución BJH. El CMK-3 tiene una estructura de cilindro sólido con un único tamaño de poro mientras que, en el CMK-5, los poros se rellenan parcialmente en forma de películas o capas obteniéndose un material formado por tubos de diferente grosor (los cuales dependen de la cantidad de precursor de carbono infiltrada). Por este motivo es de esperar que el CMK-5 presente una mayor capacidad de adsorción que el CMK-3, debido a su doble porosidad, que provoca un aumento del área superficial accesible. En el caso del material carbonoso Vulcan, al tratarse de un material constituido principalmente por nanopartículas microporosas, se puede observar cómo la adsorción ocurre únicamente a bajas presiones relativa consecuencia de la adsorción en los microporos. Comparando esta isoterma con la clasificación de la IUPAC se observa que es una mezcla de la isoterma de tipo I y II indicando que se trata de un sólido microporoso con una pequeña contribución de mesoporosidad. Además, no presenta una distribución de tamaños de poro definida.

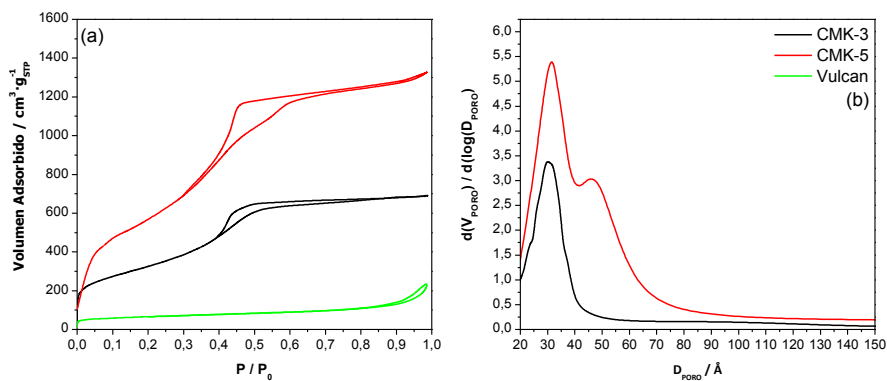


Figura 4.1.2.1: (a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para CMK-3, CMK-5 y Vulcan y (b) distribución de tamaños de poro BJH para CMK-3 y CMK-5.

En la Tabla 4.1.2.1 se recogen los parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 . De estos valores se obtienen una serie de conclusiones:

- El CMK-3 tiene un único valor de tamaño de poro (30,9 Å) consecuencia del tamaño de la expared de la SBA-15 mientras que para el CMK-5 se tienen dos valores. El valor más grande (48,5 Å) se corresponde con el tamaño de poro de la SBA-15 no ocupado con el precursor de carbono y el más pequeño (31,7 Å) se corresponde, al igual que en el CMK-3, con la expared del molde silíceo.
- Los materiales carbonosos tipo CMK presentan únicamente superficie mesoporosa mientras que el Vulcan, a pesar de ser mayoritariamente microporoso, presenta una pequeña proporción de mesoporosidad.
- El CMK-5 presenta la mayor superficie específica así como el mayor volumen de poros. Esto provoca que disponga de un mayor número de centros activos convirtiendo al CMK-5 es un potencial catalizador para su utilización en la producción de hidrógeno por DCM.

Tabla 4.1.2.1: Parámetros texturales de los catalizadores CMK-3, CMK-5 y Vulcan.

Tipo de carbón	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$A_{\text{microporos}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$A_{\text{mesoporos}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{total}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_{\text{poro}} / \text{Å}$
CMK-3	1165	-	1165	1,06	30,9
CMK-5	2160	-	2160	2,02	31,7 / 48,5
Vulcan	231	134	97	0,31	-

4.1.3 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES

Mediante Microscopía de Transmisión de Electrones se obtiene información de la ordenación morfológica y dimensiones de las partículas de los materiales. En las Figuras 4.1.3.1 y 4.1.3.2 se muestran las imágenes TEM de los materiales carbonosos CMK-3 y CMK-5. El CMK-3 presenta una estructura con canales de forma y tamaño homogéneos, los cuales se corresponden con las paredes de la SBA-15 desaparecida tras la eliminación del molde inorgánico (canales blancos) mientras que, el carbón, se encuentra en el espacio ocupado por el precursor de carbono en los poros de la SBA-15 durante la síntesis (canales negros). En el caso del CMK-5 la estructura presenta una doble porosidad con canales de distintos tamaños como resultado de la infiltración parcial del alcohol furfurílico en los poros del molde inorgánico. Para ambos carbones los pequeños tamaños de partícula observados justifican las elevadas áreas superficiales que se obtuvieron en las isotermas de adsorción-desorción de N_2 .

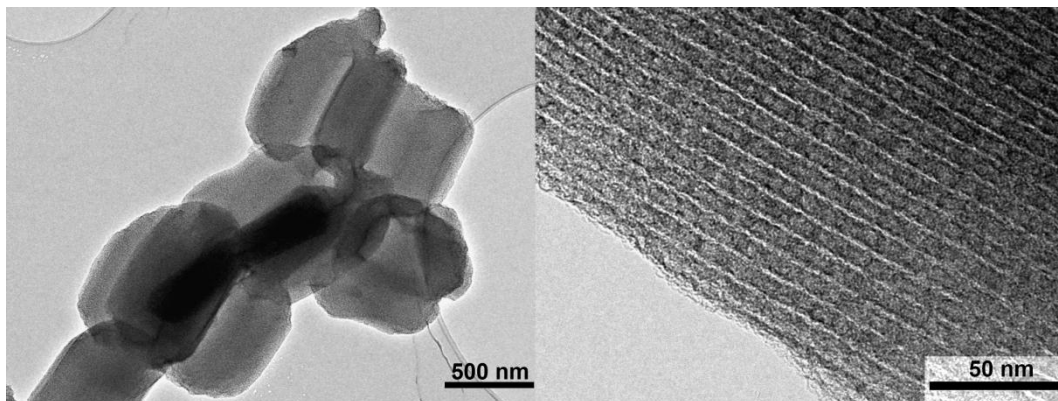


Figura 4.1.3.1: Imágenes TEM del material carbonoso CMK-3.

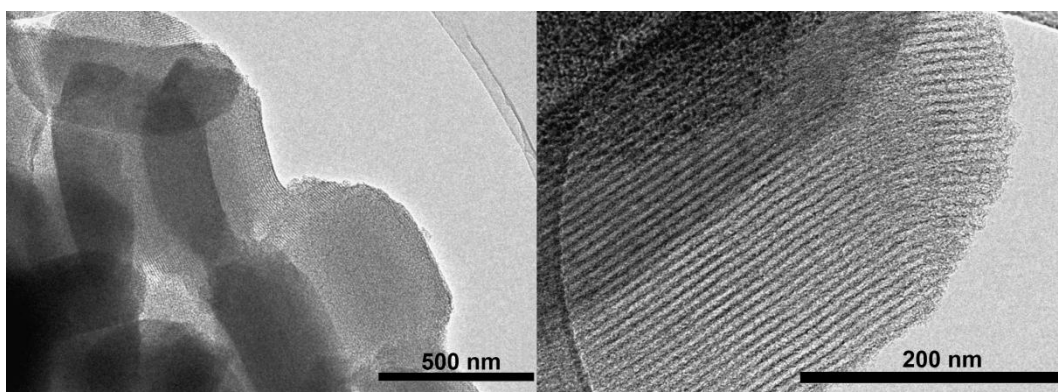


Figura 4.1.3.2: Imágenes TEM del material carbonoso CMK-5.

En la Figura 4.1.3.3 se muestran las imágenes TEM del negro de carbono Vulcan. En la primera imagen, a un menor número de aumentos, se puede apreciar el pequeño tamaño de partículas que constituyen este tipo de carbón debido a que este material se compone de una agregación de micropartículas. En la segunda imagen realizada a un mayor número de aumentos se confirma la ausencia de ordenamiento poroso. La media del tamaño de partícula es de aproximadamente 50 nm justificando que el carbón Vulcan presente un área superficial mucho menor que los materiales carbonosos tipo CMK.

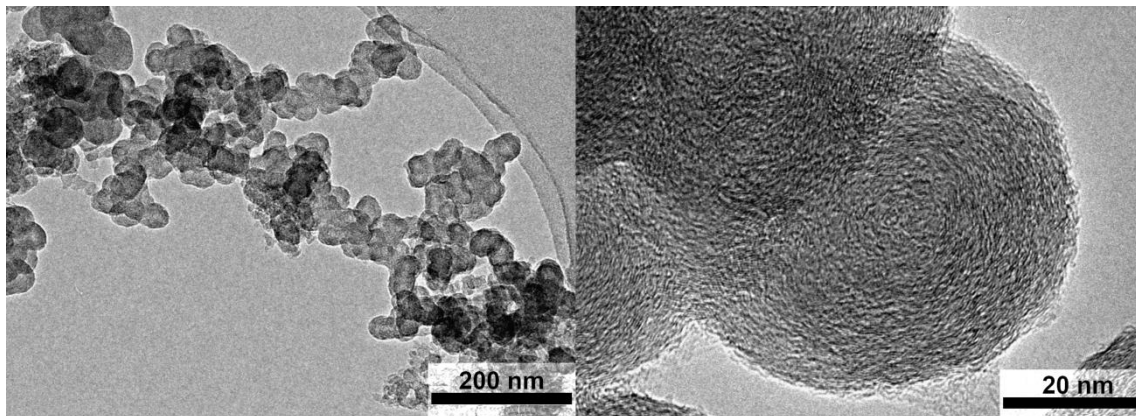


Figura 4.1.3.3: Imágenes TEM del material carbonoso Vulcan.

4.1.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico puede ser realizado en atmósfera oxidante e inerte. En atmósfera de aire se aplica para determinar la homogeneidad y pureza de las fases del carbón, mientras que, si se realiza en nitrógeno, se obtiene información sobre la estabilidad térmica del material y de los grupos funcionales que forman parte de su superficie en función de la temperatura a la que son desorbidos.

En la Figura 4.1.4.1 se presentan las gráficas de variación de masa (TG), así como sus derivadas (DTG), en atmósfera oxidante para el CMK-3, CMK-5 y Vulcan. En las TG puede observarse cómo todos muestran una significativa pérdida de masa a partir de los 500 °C según va incrementándose la temperatura de tal forma que, en torno a los 750 °C, todos han sufrido una pérdida de masa superior al 95 % consecuencia de su combustión con el oxígeno presente en el ensayo. Por otro lado, en las DTG, la intersección entre la primera y la segunda zona lineal constituye la temperatura de combustión de la muestra. El carbón CMK-3 tiene una temperatura de combustión de 525 °C, prácticamente equivalente a la del CMK-5 (512 °C), ya que ambos materiales, a pesar de su diferente estructura mesoporosa, están constituidos a partir del mismo precursor de carbono. El carbón Vulcan presenta una temperatura de combustión mucho más alta (614 °C). La temperatura de combustión de los materiales depende de dos variables: la cristalinidad y el área BET. Cuanto mayor es el área BET de un material más fácil es iniciar su combustión. Por otro lado, cuanto más cristalino y más puro es un material menos contenido de

heteroátomos posee y, por tanto, más se retrasa la aparición de su temperatura de combustión. Esto concuerda con los valores de temperatura de combustión anteriormente comentados puesto que los materiales CMK presentan las mayores áreas BET, así como el mayor carácter amorfo, mientras que, las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y los análisis por DRX, han demostrado que el Vulcan es el carbón con menor área externa y carácter amorfo de todos los estudiados y por esto es el material carbonoso más estable térmicamente.

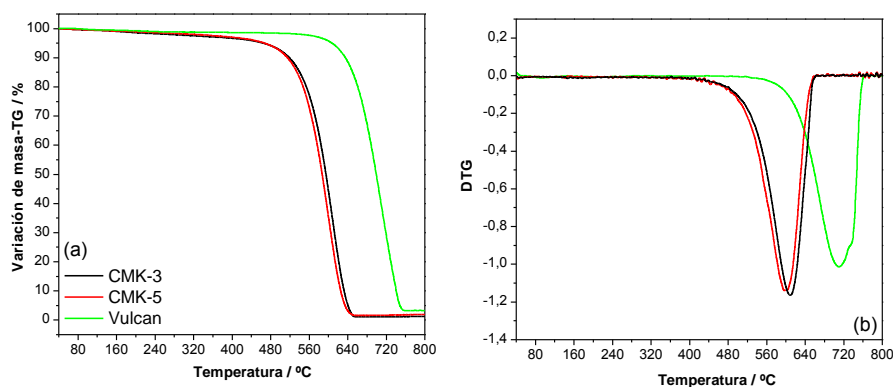


Figura 4.1.4.1: Análisis termogravimétrico en aire de CMK-3, CMK-5 y Vulcan, (a) TG y (b) DTG.

En la Tabla 4.1.4.1 se resumen los parámetros más importantes relativos al análisis termogravimétrico en aire. Como se puede observar, la pérdida de peso que tiene lugar hasta alcanzar 500 °C no es muy significativa porque es debida a la desaparición de grupos o heteroátomos superficiales y a la humedad que presenta el material. A partir de 500 °C tiene lugar la pérdida de peso más importante debido a que todos los carbones estudiados dejan de ser estables en atmósfera oxidante por la formación de CO y CO₂ debido a su combustión. Por último, cabe destacar la presencia de cenizas o sílice residual del proceso de síntesis que representa un porcentaje prácticamente despreciable.

Tabla 4.1.4.1: Pérdida de peso, masa residual y temperatura de combustión de CMK-3, CMK-5 y Vulcan en atmósfera oxidante.

Tipo de carbón	TG hasta 500 °C / %	TG después de 500 °C / %	Masa residual / %	T _{combustión} / °C
CMK-3	7,8	90,5	1,7	525
CMK-5	7,8	90,5	1,7	512
Vulcan	1,6	95,1	3,3	614

Los resultados de las termogravimetrías realizadas en atmósfera inerte de N₂ se muestran en la Figura 4.1.4.2. Para todos los materiales, salvo el Vulcan, se observa cómo la pérdida de peso es continua a medida que va aumentando la temperatura, incrementándose a temperaturas elevadas. Estas pérdidas de masa se deben, fundamentalmente, a la volatilización de las entidades térmicamente menos estables que conforman el material carbonoso y a la liberación de los radicales libres formados durante la reorganización de los enlaces en los materiales carbonosos por efecto de la temperatura. Las pérdidas de masa de los CMK son

mayores que para el Vulcan por tratarse este último de un material más cristalino y tener una menor área superficial y por ello menos grupos superficiales a volatilizar por efecto de la temperatura.

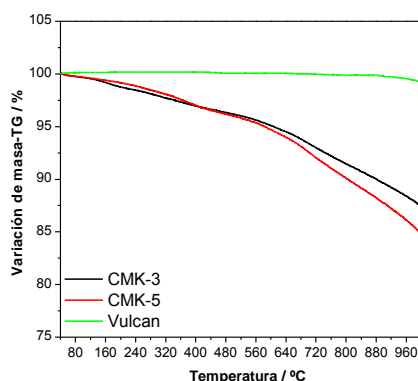


Figura 4.1.4.2: Análisis termogravimétrico en N_2 de CMK-3, CMK-5 y Vulcan.

En la Tabla 4.1.4.2 se resume la pérdida de peso que sufren los materiales de estudio en distintos intervalos de temperatura y la pérdida total de peso. A la vista de los resultados se comprueba que las pérdidas más importantes ocurren para los materiales CMK a partir de los 300 °C, mientras que el Vulcan, al tener menor superficie, cuenta con un menor número de grupos superficiales y tiene un carácter más cristalino haciendo que las pérdidas de peso sean mucho menores.

Tabla 4.1.4.2: Pérdidas de peso de CMK-3, CMK-5 y Vulcan en atmósfera inerte.

Tipo de carbón	TG hasta 300 °C / %	TG 300-700 °C / %	TG después de 700 °C / %	Pérdida de masa total / %
CMK-3	2,1	5,5	5,0	12,6
CMK-5	1,8	5,6	7,8	15,2
Vulcan	0,0	0,0	0,8	0,8

4.1.5 ANÁLISIS ELEMENTAL

Mediante el análisis elemental se hace una estimación del contenido en nitrógeno, carbono, azufre e hidrógeno de las muestras estudiadas. Una vez hallados estos porcentajes se calcula el porcentaje de oxígeno por diferencia. En la Tabla 4.1.5.1 se resumen los resultados obtenidos para los materiales carbonosos. Analizando los resultados se observa que el CMK-3 y el CMK-5 presentan resultados similares para todos los porcentajes, mientras que el Vulcan, presenta un menor porcentaje de oxígeno pues al tener menor área superficial presenta menor cantidad de grupos superficiales y una mayor proporción de carbono.

Tabla 4.1.5.1: Análisis elemental de los materiales carbonosos CMK-3, CMK-5 y Vulcan.

Tipo de carbón	N / %	C / %	S / %	H / %	O / %
CMK-3	0,533	86,145	0,181	1,892	11,246
CMK-5	0,347	86,358	0,137	2,003	11,152
Vulcan	0,330	94,161	1,244	1,338	2,924

4.2 ENSAYOS CATALÍTICOS EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

Cómo se ha descrito en el procedimiento experimental los ensayos catalíticos llevados a cabo fueron realizados en un reactor de lecho fluidizado. El análisis de los resultados se realizó mediante cromatografía de los gases de salida de la reacción en un Micro-GC que permitió analizar su composición mediante la integración de cada uno de los picos y correlacionando los valores de sus áreas con el porcentaje volumétrico/molar de cada uno en la mezcla gaseosa. Para esto fue necesaria la realización de un calibrado que puede verse en el Anexo I.1.

4.2.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE FLUIDIZACIÓN

Para la correcta puesta a punto del reactor de lecho fluidizado fue necesario tener en cuenta aspectos importantes relativos al fenómeno de la fluidización. En este sentido, para poder operar de manera adecuada y óptima, las velocidades o caudales de fluidización deben ser aquellos que permitan tener una buena fluidización para, de esta forma, conseguir una producción óptima de hidrógeno.

En la Figura 4.2.1.1 se muestra la variación típica que tiene lugar de la pérdida de presión del lecho según aumenta la velocidad del gas que circula a su través, en un reactor de lecho fluidizado. Para velocidades de paso pequeñas, la relación entre la pérdida de carga del lecho y la velocidad es lineal. Sin embargo, superado un determinado valor de velocidad umbral, la pérdida de carga del lecho pasa a ser constante e independiente de la velocidad de circulación. En ese tiempo el lecho se encuentra fluidizado y las partículas se encuentran suspendidas en el interior del reactor por ser la velocidad superior a la denominada velocidad de mínima fluidización (U_{mf}) y, en ese momento, se igualan las fuerzas de arrastre y el peso de las partículas en el interior del reactor. Una vez que se ha sobrepasado el valor de mínima de fluidización, debido al empleo de caudales demasiado elevados, el gas sobrante pasa a través del lecho como burbujas empeorando el contacto gas-sólido y el tiempo de residencia de los gases en el interior del reactor es menor obteniéndose menores conversiones. Al final, si la velocidad sigue aumentando, tiene lugar el arrastre de las partículas del lecho^[12].

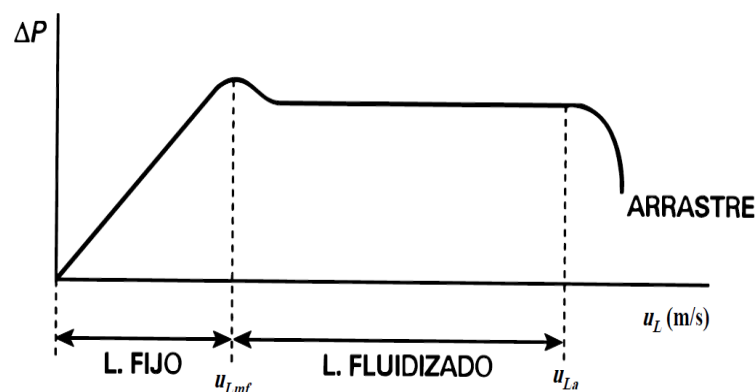


Figura 4.2.1.1: Pérdida de carga frente a la velocidad en un reactor de lecho fluidizado.

En los siguientes apartados se describen los estudios de fluidización realizados con el objetivo de establecer las condiciones más adecuadas para la fluidización del lecho en función del catalizador y temperatura empleados en cada uno de los ensayos catalíticos.

4.2.1.1 ANÁLISIS TEÓRICO DE FLUIDIZACIÓN

Antes de comenzar con los ensayos catalíticos se realizó un estudio teórico para la determinación de las velocidades de mínima fluidización y de arrastre en el lecho fluidizado tanto a temperatura ambiente como a las temperaturas de los distintos ensayos catalíticos (915 °C, 940 °C y 965 °C). Los resultados se recogen en la Tabla 4.2.1.1.1 y, como era de esperar, el material carbonoso CMK-5 tiene la mayor velocidad de fluidización porque, al tener un doble sistema de poros, cuenta con un mayor volumen libre y requiere de una mayor cantidad de gas para mantener las partículas en suspensión. Además, según aumenta la temperatura, la fluidización ocurre a menores velocidades de circulación debido al aumento de la interacción gas-sólido que provoca un aumento de la viscosidad del gas portador. En cuanto a las velocidades de arrastre se puede observar cómo las del CMK-5 son superiores a las del CMK-3 análogamente a cómo ocurriría con las de mínima fluidización. Asimismo, se aprecia cómo, según aumenta la temperatura, el arrastre ocurre a menores velocidades debido a la variación en las propiedades físicas del gas portador. El estudio detallado puede verse en el Anexo II.1.1.

Tabla 4.2.1.1.1: Resultados de los estudios teóricos de velocidades de mínima fluidización y de arrastre para CMK-3 y CMK-5.

Tipo de carbón	Temperatura / °C	$U_{mf} / m \cdot s^{-1}$	$U_a / m \cdot s^{-1}$
CMK-3	25	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$1,086 \cdot 10^{-4}$
	915	$8,80 \cdot 10^{-6}$	$4,150 \cdot 10^{-5}$
	940	$8,70 \cdot 10^{-6}$	$4,100 \cdot 10^{-5}$
	965	$8,60 \cdot 10^{-6}$	$4,040 \cdot 10^{-5}$
CMK-5	25	$5,60 \cdot 10^{-5}$	$1,611 \cdot 10^{-4}$
	915	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$6,170 \cdot 10^{-5}$
	940	$2,11 \cdot 10^{-5}$	$6,080 \cdot 10^{-5}$
	965	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$6,000 \cdot 10^{-5}$

4.2.1.2 ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE FLUIDIZACIÓN

Paralelamente a los estudios teóricos se realizaron de forma experimental las curvas de fluidización para los tres materiales carbonosos a temperatura ambiente. Para esto se introdujeron en el interior del reactor las cantidades de catalizador que posteriormente se emplearon en los ensayos catalíticos (~0,5 gramos para los CMK y ~1 gramo para el Vulcan) y se evaluó el comportamiento del lecho mediante la medición de la pérdida de carga según aumentaba el caudal de nitrógeno.

En la Figura 4.2.1.2.1 se muestran las curvas de fluidización obtenidas junto con los ajustes lineales de las zonas de lecho fijo y fluidizado. El punto de corte de ambas rectas proporcionó el valor de U_{mf} . Se observa que el CMK-5, de manera similar a lo observado para

los resultados teóricos, tiene una mayor velocidad de fluidización que el CMK-3 por ser un material con un doble sistema de poros. En el caso del Vulcan la U_{mf} es superior a la obtenida para los CMK por emplearse el doble de cantidad de catalizador en el ensayo. En todos los casos, los resultados teóricos y experimentales son prácticamente equivalentes indicando la validez de las ecuaciones empleadas. El estudio detallado puede verse en el Anexo II.1.2.

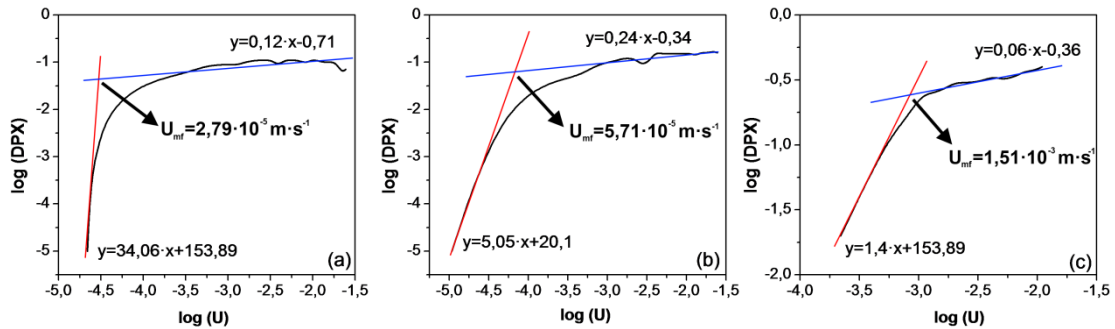


Figura 4.2.1.2.1: Curvas de fluidización y valores de U_{mf} para los materiales carbonosos (a) CMK-3, (b) CMK-5 y (c) Vulcan.

4.2.1.3 SELECCIÓN DE LOS CAUDALES ÓPTIMOS DE OPERACIÓN

Una vez realizados los estudios teóricos y experimentales de fluidización, se seleccionaron los caudales de trabajo para cada tipo de material carbonoso y cada temperatura de ensayo. En todos los casos el porcentaje de metano fue de un 10 % en nitrógeno y el mínimo caudal de metano para evitar fluctuaciones de 4-5 mL/min. Por lo tanto, el caudal total mínimo que se debía introducir en el reactor fue de 50 mL/min.

Para los carbones tipo CMK el caudal seleccionado fue el mismo debido a que las densidades y tamaños de partícula de ambos materiales son muy similares y se trabajó por encima de la U_{mf} para asegurar que el lecho se encontraba en estado fluidizado. Este valor se eligió en 207 mL/min en el interior del reactor para todas las temperaturas y se traduce en 52, 51 y 50 mL/min a la entrada del reactor para 915, 940 y 965 °C, respectivamente.

En el caso del Vulcan el caudal de mínima fluidización a temperatura ambiente fue de 28 mL/min y se operó en lecho fijo y fluidizado para comprobar el efecto de las condiciones fluidodinámicas en la producción de hidrógeno. Los caudales para cada tipo de lecho fueron:

- **Lecho fijo.** La temperatura de ensayo fue de 940 °C y el caudal de trabajo a la entrada del reactor de 25 mL/min (114 mL/min en el interior).
- **Lecho fluidizado.** La temperatura fue igual que en lecho fijo y el caudal empleado a la entrada del reactor de 40 mL/min (160 mL/min en el interior).

4.2.2 CUANTIFICACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LOS MATERIALES CATALÍTICOS

Los catalizadores carbonosos al estar en contacto con el aire tienden a incorporar en su superficie distintos grupos químicos. Dichos grupos afectan a la masa de los catalizadores y son

eliminados por efecto de la temperatura. Dado que en el interior del reactor de lecho fluidizado se trabajó a elevada temperatura se cuantificó dicha pérdida de masa sometiendo a los materiales catalíticos CMK-3 y CMK-5 a tratamiento térmico en atmósfera inerte de nitrógeno a las temperaturas de 915 °C y 965 °C. Para el caso de la temperatura de estudio de 940 °C la pérdida de peso fue interpolada a partir de los resultados obtenidos para las otras temperaturas, mientras que, para el catalizador Vulcan, el estudio se realizó solamente a 940 °C.

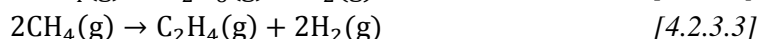
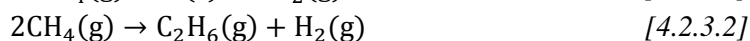
Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.2.2.1 y fueron empleados para recalcular la cantidad de catalizador real empleada en cada ensayo catalítico. Cómo se puede observar la pérdida de peso para las temperaturas de 940 °C y 965 °C es superior en el CMK-5 en relación al CMK-3 dada su mayor área superficial. Para el caso del Vulcan la pérdida de masa resulta muy inferior, comparada con la de los materiales CMK, pues su área específica es mucho menor.

Tabla 4.2.2.1: Resultados del estudio de pérdida de masa por efecto de la temperatura.

Tipo de carbón	Pérdida de masa / %		
	915 °C	940 °C	965 °C
CMK-3	12,60	11,05	9,50
CMK-5	11,54	11,54	11,55
Vulcan	-	5,72	-

4.2.3 ANÁLISIS MATEMÁTICO DE LOS RESULTADOS DE REACCIÓN

La reacción de DCM no es una reacción única sino que presenta un mecanismo complejo que puede desencadenar en reacciones secundarias. Las reacciones que pueden tener lugar en el interior del sistema son las que se muestran a continuación:



Mediante cromatografía de gases es posible el seguimiento de la reacción para determinar la evolución de los caudales molares de las distintas especies involucradas, las conversiones de cada una de las reacciones anteriores y los parámetros cinéticos de la reacción de producción de hidrógeno por DCM.

Los ensayos catalíticos fueron llevados a cabo durante 10 horas, obteniéndose cromatogramas para el seguimiento de los efluentes gaseosos productos de la reacción de DCM, cada 10 minutos durante la primera hora y cada 20 minutos durante el resto de horas. En las Figuras 4.2.3.1, 4.2.3.2 y 4.2.3.3 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos empleando CMK-5 como catalizador a una temperatura de 940 °C y con un 10 % de metano en nitrógeno (CMK-5-10 %-940 °C). Asimismo, en la Figura 4.2.3.3 se pueden apreciar con más detalle los picos correspondientes a la presencia de CO₂, C₂H₄ y C₂H₆ en el canal B.

Observando el cromatograma obtenido en el canal A (Figura 4.2.3.1) se puede apreciar cómo la presencia de metano en el sistema va aumentando progresivamente mientras que, la de hidrógeno, se va reduciendo. Estas tendencias pueden ser debidas a una progresiva disminución de la conversión de la reacción de DCM. El N_2 y el O_2 van disminuyendo progresivamente su concentración en el efluente gaseoso como consecuencia de la mayor presencia de metano sin reaccionar. Si se analiza la presencia de CO en el canal A (Figura 4.2.3.1) y la presencia de CO_2 en el canal B (Figura 4.2.3.2) se puede apreciar cómo las cantidades son mínimas, y además van disminuyendo progresivamente con el avance de la reacción. Estas sustancias están presentes por la existencia de una pequeña proporción de oxígeno en el sistema (cómo se puede ver en el canal A). El resto de señales del canal B se corresponden con la suma de todos los gases identificados en el canal A, $CO + CH_4$, C_2H_4 y C_2H_6 . Se observa que, según aumenta el tiempo de reacción, la presencia de C_2H_4 y C_2H_6 es superior como consecuencia de las reacciones secundarias de descomposición de metano.

A la vista de los resultados experimentales obtenidos se establece que como resultado de los ensayos de descomposición catalítica de metano se obtiene una mezcla gaseosa compuesta por hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, metano y pequeñas cantidades de etileno y etano.

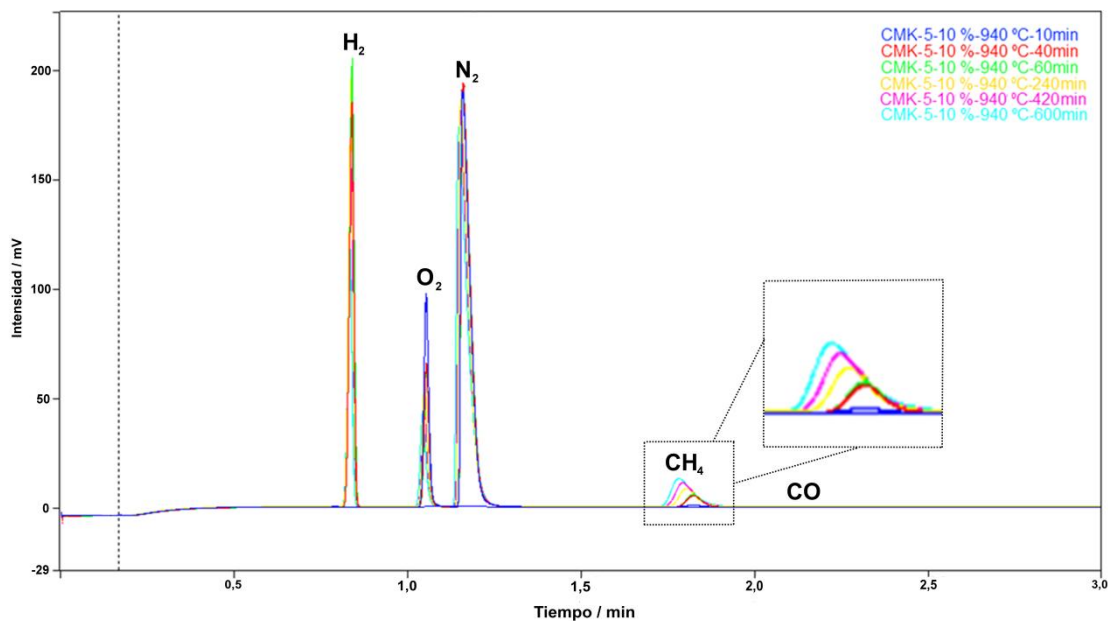


Figura 4.2.3.1: Cromatogramas del canal A a lo largo del ensayo CMK-5-10 %-940 °C.

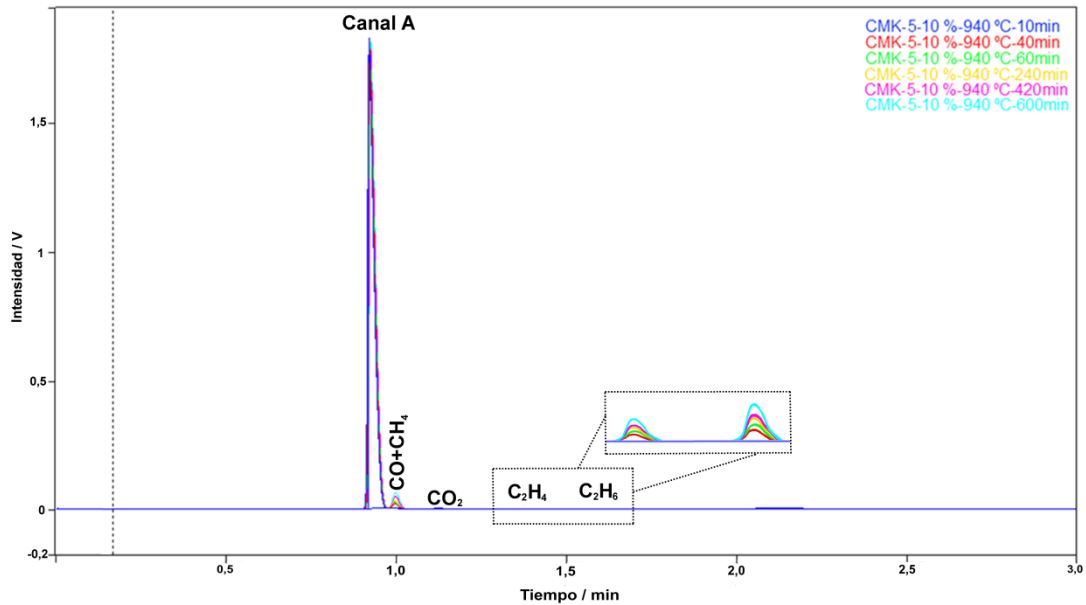


Figura 4.2.3.2: Cromatogramas del canal B a lo largo del ensayo CMK-5-10 %-940 °C.

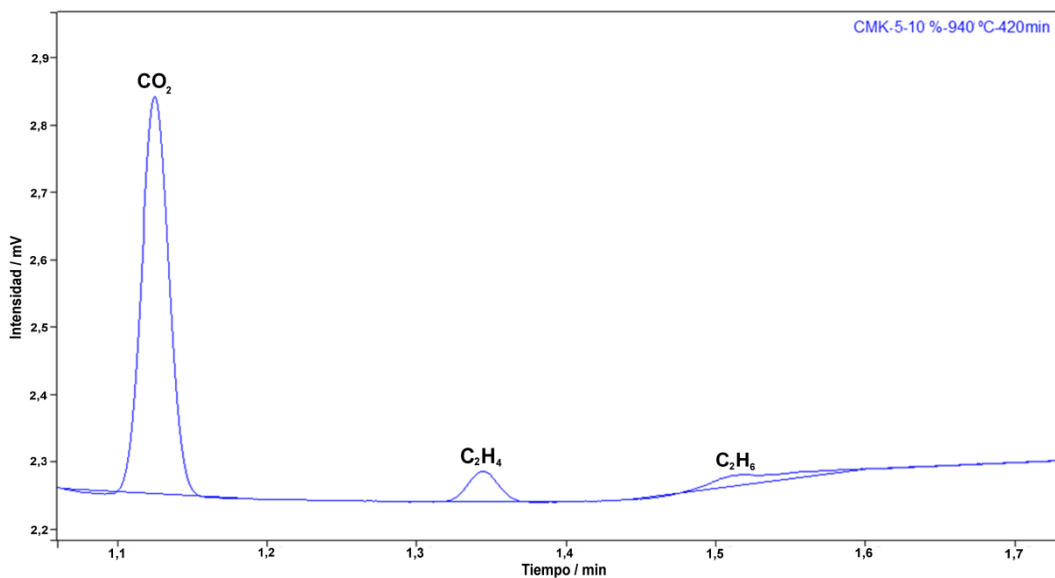
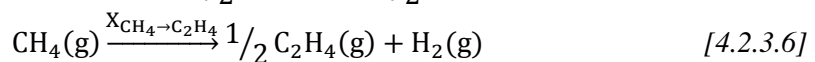
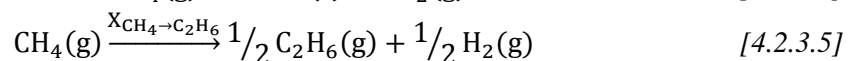
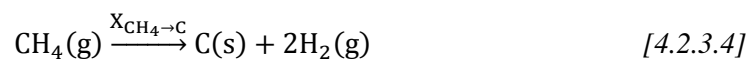


Figura 4.2.3.3: Detalle del cromatograma del canal B del ensayo CMK-5-10 %-940 °C.

Con el objetivo de realizar el seguimiento de los caudales molares de todos los productos de reacción, así como de la conversión de las tres reacciones implicadas en el mecanismo de la DCM, se debe tener en cuenta tanto la estequiometría como el aumento del número de moles que tiene lugar debido a cada reacción.

Las conversiones a calcular se definen de la siguiente manera:



En la Tabla 4.2.3.1 aparecen los caudales molares, el caudal molar total y la fracción molar de cada una de las sustancias presentes en el interior del reactor, definidos a partir de las conversiones de cada una de las reacciones. Teniendo en cuenta que las fracciones molares coinciden con los porcentajes proporcionados por el cromatógrafo, empleando únicamente tres de estas ecuaciones, es posible la resolución del sistema. Por tanto, partiendo de los porcentajes molares de hidrógeno, etano y etileno proporcionados por el cromatógrafo para cada tiempo, es posible la resolución del sistema de ecuaciones y obtener la información deseada.

Tabla 4.2.3.1: Análisis matemático en caudales y fracciones molares del efluente del reactor.

Gas	Caudal molar / $\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1}$	Fracción molar / %
CH ₄	$n_{\text{CH}_4,t_i} = n_{\text{CH}_4,t_0} - n_{\text{CH}_4,t_0} \cdot (X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}} + X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4} + X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6})$	$x_{\text{CH}_4,t_i} = \frac{n_{\text{CH}_4,t_i}}{n_{\text{totales},t_i}} \cdot 100$
H ₂	$n_{\text{H}_2,t_i} = n_{\text{CH}_4,t_0} \cdot X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}} \cdot 2 + n_{\text{CH}_4,t_0} \cdot X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6} \cdot \frac{1}{2} + n_{\text{CH}_4,t_0} \cdot X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4} \cdot 1$	$x_{\text{H}_2,t_i} = \frac{n_{\text{H}_2,t_i}}{n_{\text{totales},t_i}} \cdot 100$
C ₂ H ₆	$n_{\text{C}_2\text{H}_6,t_i} = n_{\text{CH}_4,t_0} \cdot X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6} \cdot \frac{1}{2}$	$x_{\text{C}_2\text{H}_6,t_i} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6,t_i}}{n_{\text{totales},t_i}} \cdot 100$
C ₂ H ₄	$n_{\text{C}_2\text{H}_4,t_i} = n_{\text{CH}_4,t_0} \cdot X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4} \cdot \frac{1}{2}$	$x_{\text{C}_2\text{H}_4,t_i} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4,t_i}}{n_{\text{totales},t_i}} \cdot 100$
O ₂	$n_{\text{O}_2,t_i} = n_{\text{O}_2,t_0}$	$x_{\text{O}_2,t_i} = \frac{n_{\text{O}_2,t_i}}{n_{\text{totales},t_i}} \cdot 100$
N ₂	$n_{\text{N}_2,t_i} = n_{\text{N}_2,t_0}$	$x_{\text{N}_2,t_i} = \frac{n_{\text{N}_2,t_i}}{n_{\text{totales},t_i}} \cdot 100$
Total	$n_{\text{totales},t_i} = n_{\text{totales},t_0} - n_{\text{CH}_4,t_0} \cdot (X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}} + X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4} + X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6}) + n_{\text{CH}_4,t_0} \cdot X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}} \cdot 2 + n_{\text{CH}_4,t_0} \cdot (X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6} \cdot \frac{1}{2} + X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4} \cdot \frac{1}{2}) + n_{\text{CH}_4,t_0} \cdot (X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4} \cdot \frac{1}{2} + X_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4} \cdot 1)$	100

Por último, es importante hacer una serie de consideraciones:

1. Dado que la presencia de CO y CO₂ es mínima, que no hay He y que las señales de la totalidad del canal A, así como el pico suma de CO y CH₄, no se toman en cuenta por no aportar información adicional, se recalculan el resto de porcentajes sobre una base del 100 %.
2. Las cantidades que entran en el equipo de CH₄ y de N₂ a tiempo cero son introducidas a 1 atmósfera y 25 °C.
3. La cantidad inicial de O₂ presente en el sistema es necesario calcularla a partir del porcentaje de oxígeno en el momento inicial de la reacción cuando aún no han empezado a ocurrir las reacciones para así obtener los moles de oxígeno presentes en el sistema a lo largo de toda la reacción:

$$x_{\text{O}_2,t_0} = \frac{n_{\text{O}_2,t_0}}{n_{\text{totales},t_0}} \cdot 100 = \frac{n_{\text{O}_2,t_0}}{n_{\text{CH}_4,t_0} + n_{\text{N}_2,t_0} + n_{\text{O}_2,t_0}} \cdot 100 \rightarrow n_{\text{O}_2,t_0} \quad [4.2.3.7]$$

4.2.4 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

En las Figuras 4.2.4.1 y 4.2.4.2 se analiza el efecto de la temperatura de los ensayos catalíticos en las conversiones de las tres reacciones evaluadas en el proceso de DCM para los materiales catalíticos CMK-3 y CMK-5. Las Figuras (a) muestran la conversión de metano a carbono, las (b) de metano a etano y las (c) de metano a etileno. Analizando los resultados se puede apreciar cómo en torno a la primera hora de reacción se obtiene un máximo en la producción de hidrógeno a partir de la reacción principal de descomposición de metano mientras que, las reacciones secundarias, se mantienen relegadas a un segundo plano no superando en ningún caso un 0,5 % de conversión para ambos materiales catalíticos y para todas las temperaturas de estudio. Para ambos catalizadores la conversión máxima alcanzada de la reacción principal del proceso DCM pasa de ser de ~22 % a la temperatura de 915 °C, a un ~24 % a la temperatura de 940 °C, bajando de nuevo a ~22 % a la temperatura más alta ensayada. A la vista de los resultados se deduce que un aumento de la temperatura mejora la conversión de la reacción dado que se trata de un proceso endotérmico pero, un aumento excesivo de temperatura, provoca una importante desviación de las condiciones adecuadas de fluidización, así como un desgaste térmico excesivo de los materiales catalíticos, provocando la disminución de la conversión global del proceso^[12].

El descenso en la conversión de metano a carbono, una vez superados los primeros 60 minutos, puede ser ocasionado por una pérdida de las condiciones fluidodinámicas, por el paso del sistema de lecho fluidizado a lecho fijo, debido al aumento del tamaño de partícula del catalizador debido a la deposición del carbono co-producto de la reacción. Para comprobar este hecho se realizó un ensayo de fluidización del catalizador tras su uso en la reacción, que puede verse en el Anexo II.1.3, comprobándose que el lecho, en las condiciones de trabajo, se encontraba fijo y no fluidizado. Para el CMK-3 los descensos de la conversión de la reacción principal son de un ~10 % para el caso de las reacciones llevadas a cabo a 915 °C mientras que, a 940 °C y 965 °C, los descensos son del ~12 % y del ~14 %, respectivamente. Para el CMK-5 se observa la misma tendencia. Todo esto es debido a que a mayores temperaturas de reacción el material catalítico sufre mayores cambios morfológicos y el paso de lecho fluidizado a fijo ocurre antes^[6,12].

En el caso de las reacciones secundarias se observa cómo tienen mayor importancia según aumenta el tiempo de reacción. La importancia relativa de estas reacciones (sobre todo la de lugar a la formación de etano) aumenta progresivamente como consecuencia de la disminución de la conversión de la reacción principal, pues al dificultarse la descomposición completa de la molécula de metano, se facilita que dicha descomposición se detenga en algunos de sus estadios intermedios. Considerando el efecto de la temperatura se puede apreciar cómo un aumento de la temperatura propicia la formación de una mayor cantidad de etileno, no observándose una tendencia clara en el caso del etano para ninguno de los catalizadores evaluados (en el Anexo III.1.1 se pueden ver estas mismas tendencias a través del seguimiento

de los caudales molares de hidrógeno, etano, etileno y metano en función del tiempo de reacción)^[12].

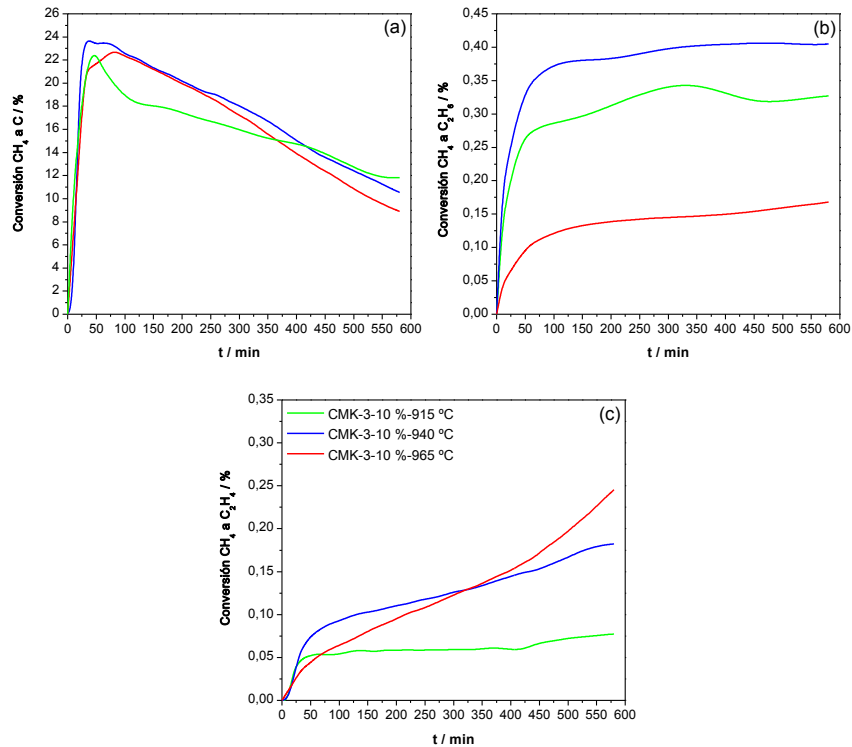


Figura 4.2.4.1: Conversiones de metano a (a) carbono, (b) etano y (c) etileno para los ensayos catalíticos realizados con CMK-3 a 915 °C, 940 °C y 965 °C.

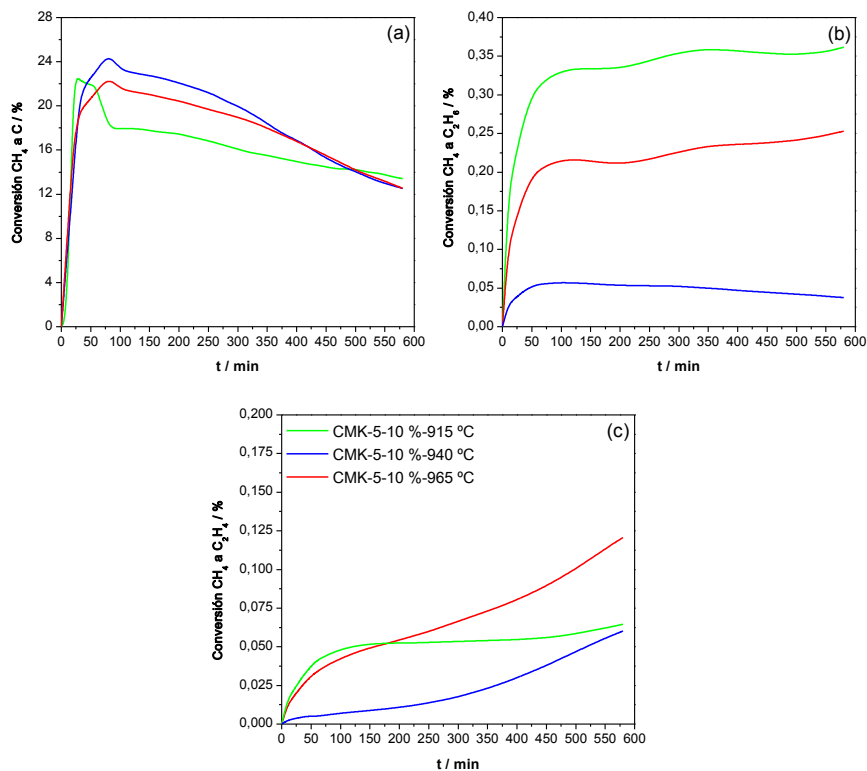


Figura 4.2.4.2: Conversiones de metano a (a) carbono, (b) etano y (c) etileno para los ensayos catalíticos realizados con CMK-5 a 915 °C, 940 °C y 965 °C.

En la Figura 4.2.4.3 se muestra la evolución con el tiempo del factor *Turn Over Frequency* (TOF) para los catalizadores tipo CMK que proporciona una medida de la cantidad de moléculas reaccionadas por unidad de tiempo y por cantidad molar inicial de catalizador (teniendo en cuenta la correspondiente pérdida de peso por efecto de la temperatura). A partir de los resultados obtenidos se observa cómo el TOF, tras un gran aumento inicial, va descendiendo progresivamente debido a la pérdida de actividad de los materiales catalíticos. Por otro lado, el factor TOF, tras las variaciones iniciales ocasionadas por los cambios en las condiciones fluidodinámicas, es más elevado a 940 °C y 965 °C, indicando que un aumento de la temperatura mejora la actividad catalítica de los CMK.

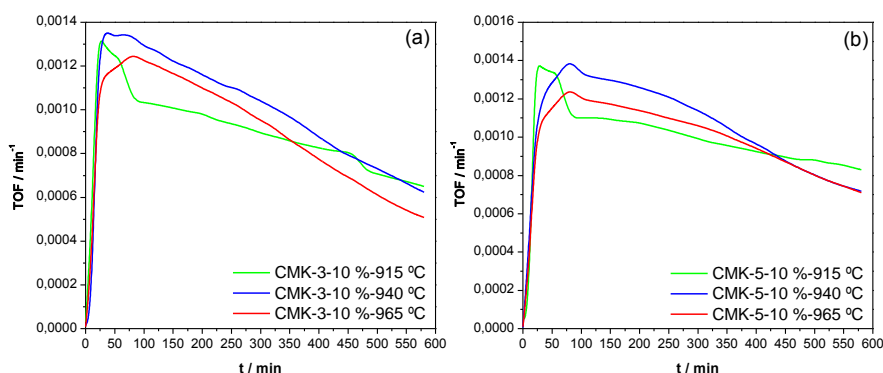


Figura 4.2.4.3: Evolución del factor TOF con el tiempo para los ensayos catalíticos realizados a 915°C, 940 °C y 965 °C con (a) CMK-3 y (b) CMK-5.

4.2.5 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES FLUIDODINÁMICAS DE REACCIÓN

Empleando el carbón activo Vulcan se evaluó el sistema de reacción en lecho fluidizado y en lecho fijo. Los resultados obtenidos en términos de conversiones de reacción se muestran en la Figura 4.2.5.1 donde (a), (b) y (c) muestran las conversiones de metano a carbono, etano y etileno respectivamente. Se puede concluir que el lecho fluidizado es un sistema de reacción mucho más adecuado que el lecho fijo para la reacción de DCM. Se observa que tras una primera etapa donde las conversiones de ambos lechos son similares, el lecho fijo sufre un descenso brusco en las conversiones debido al taponamiento que sufre el sistema consecuencia de la deposición del carbono co-producto de la reacción (en el Anexo III.1.2 se puede ver este mismo fenómeno a través del seguimiento de los caudales molares de hidrógeno, etano, etileno y metano en función del tiempo de reacción).

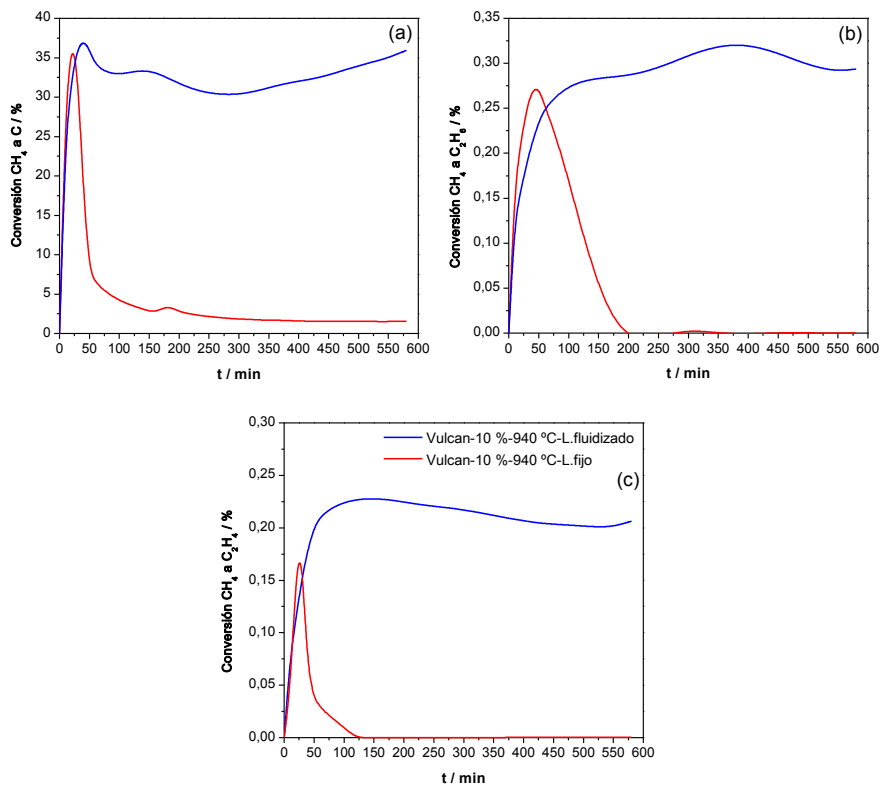


Figura 4.2.5.1: Conversiones de metano a (a) carbono, (b) etano y (c) etileno para los ensayos catalíticos realizados con Vulcan empleando lecho fluidizado y lecho fijo.

En la Figura 4.2.5.2 se representan los resultados del factor TOF obtenidos. Se puede apreciar cómo el factor TOF para lecho fluidizado es notablemente superior, para todos los tiempos, al TOF para lecho fijo consecuencia de la mayor durabilidad de la actividad catalítica, confirmando los resultados anteriormente mostrados.

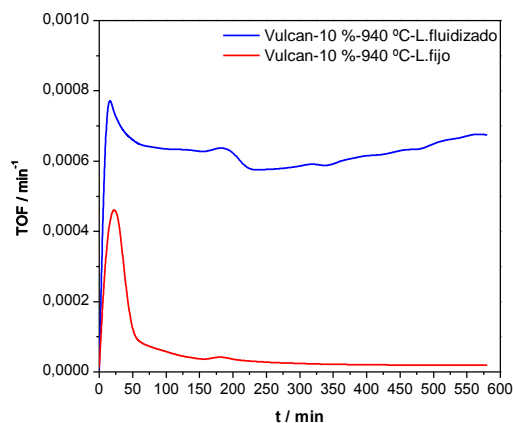


Figura 4.2.5.2: Evolución del factor TOF con el tiempo para los ensayos catalíticos realizados con Vulcan empleando lecho fluidizado y lecho fijo.

4.2.6 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS CATALIZADORES

A continuación en las Figuras 4.2.6.1, 4.2.6.2 y 4.2.6.3 ((a), (b) y (c) muestran las conversiones de metano a carbono, etano y etileno respectivamente) se muestra la evolución de las conversiones de las reacciones que tienen lugar en el proceso de DCM tanto para el material mesoporoso CMK-3 como para el CMK-5 para cada una de las temperaturas de estudio (915 °C, 940 °C y 965 °C). Además, a 940 °C se incluye el carbón microporoso Vulcan con el objetivo de poder comparar a dicha temperatura el efecto de las distintas propiedades texturales. Se observa cómo, antes del descenso inicial de las conversiones, los catalizadores tipo CMK no presentan ningún tipo de diferencia entre sí. La razón reside en que, a tiempos bajos de reacción, las condiciones fluidodinámicas son las que determinan en mayor medida el rendimiento global del proceso. Sin embargo, a largos tiempos de reacción, según se van perdiendo las condiciones de fluidización óptimas, el efecto de la mesoestructura del catalizador empleado se hace visible y el CMK-5 se aleja de la tendencia del material CMK-3, mostrando mayores valores de la conversión principal del proceso, debido a su doble sistema poroso por el que la superficie y el número de centros activos aún accesibles es mayor. Para el caso del Vulcan los resultados de producción de hidrógeno son superiores a los de los CMK a pesar de ser el carbón que al tener una estructura porosa de menor tamaño es más susceptible de bloqueo por deposición de carbón (aparte de ser menos activo catalíticamente que los carbones de la familia CMK). Este fenómeno ocurre porque en los ensayos realizados con este carbón se ha empleado el doble de material catalítico. En consecuencia, al hacer el análisis del factor TOF (ver Figura 4.2.6.4), la actividad catalítica del Vulcan queda expresada por unidad de cantidad molar inicial de catalizador, quedando por debajo de la actividad de los materiales CMK lo cual es debido a las características estructurales y catalíticas de ambos tipos de materiales. Por todo lo anterior se verifica que, tanto la química superficial como la distribución de tamaños de poro de los catalizadores, son factores que afectan de forma vital a su actividad catalítica^[1].

En lo que se refiere a las reacciones secundarias, éstas siguen teniendo más importancia según aumenta el tiempo de reacción pero no existe una tendencia generalizada en las conversiones para dar estos subproductos, independientemente del material catalítico empleado, lo cual puede ser consecuencia de un sistema aún más complejo de reacción o a errores experimentales de medida consecuencia del bajo orden de magnitud que presentan las conversiones de las reacciones secundarias (en el Anexo III.1.3 se pueden ver todos estos fenómenos a través del seguimiento de los caudales molares de hidrógeno, etano, etileno y metano en función del tiempo de reacción)^[12].

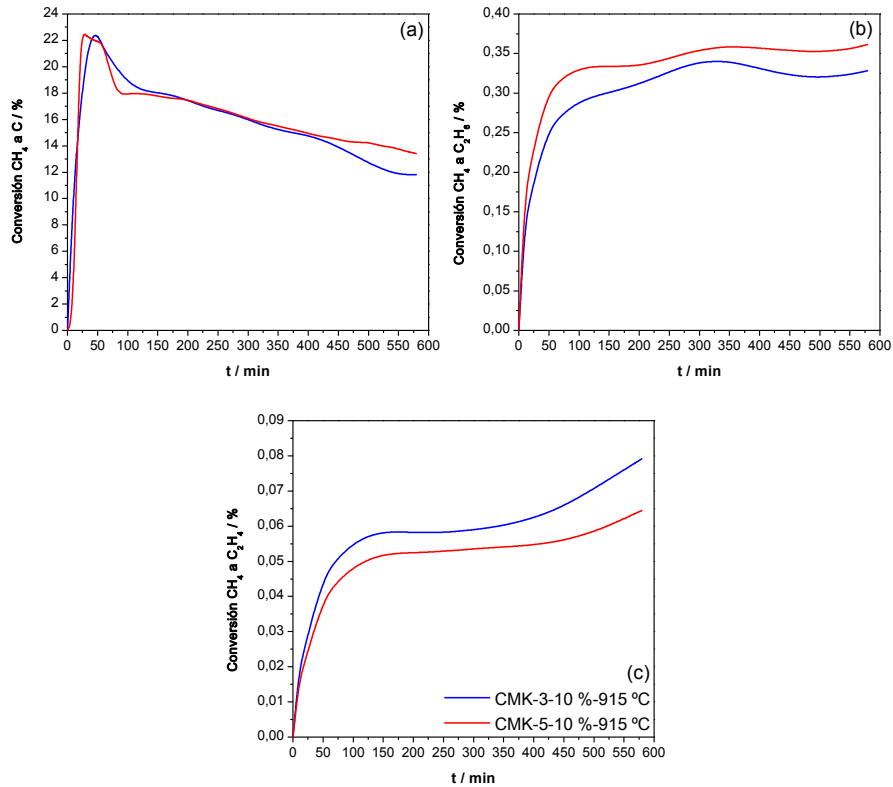


Figura 4.2.6.1: Conversiones de metano a (a) carbono, (b) etano y (c) etileno para los ensayos catalíticos realizados con CMK-3 y CMK-5 a 915°C.

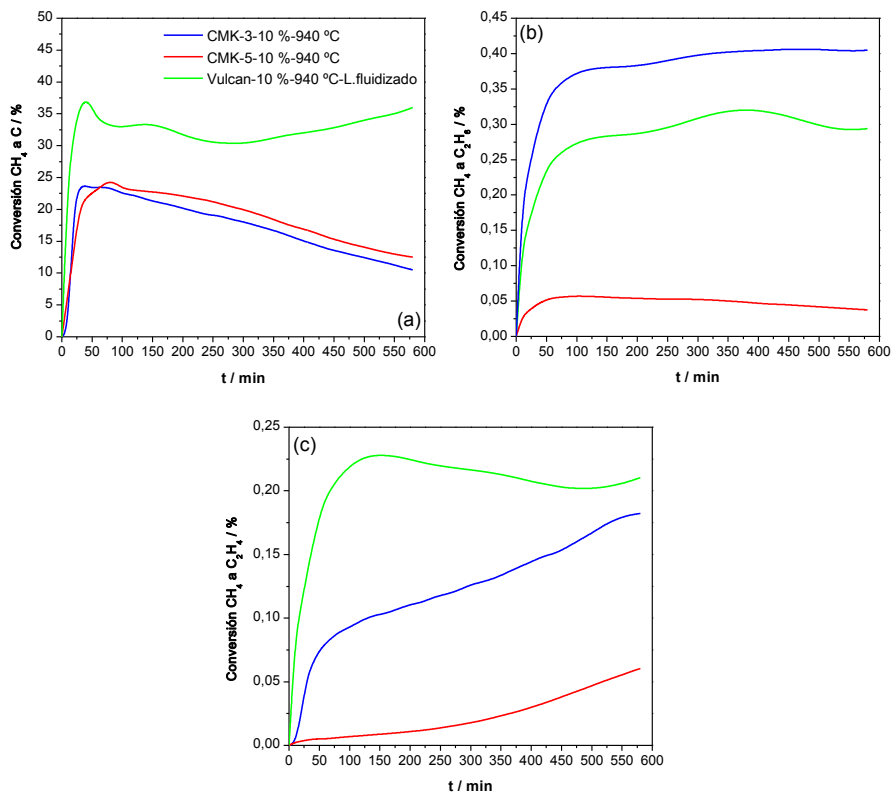


Figura 4.2.6.2: Conversiones de metano a (a) carbono, (b) etano y (c) etileno para los ensayos catalíticos realizados con CMK-3, CMK-5 y Vulcan a 940°C.

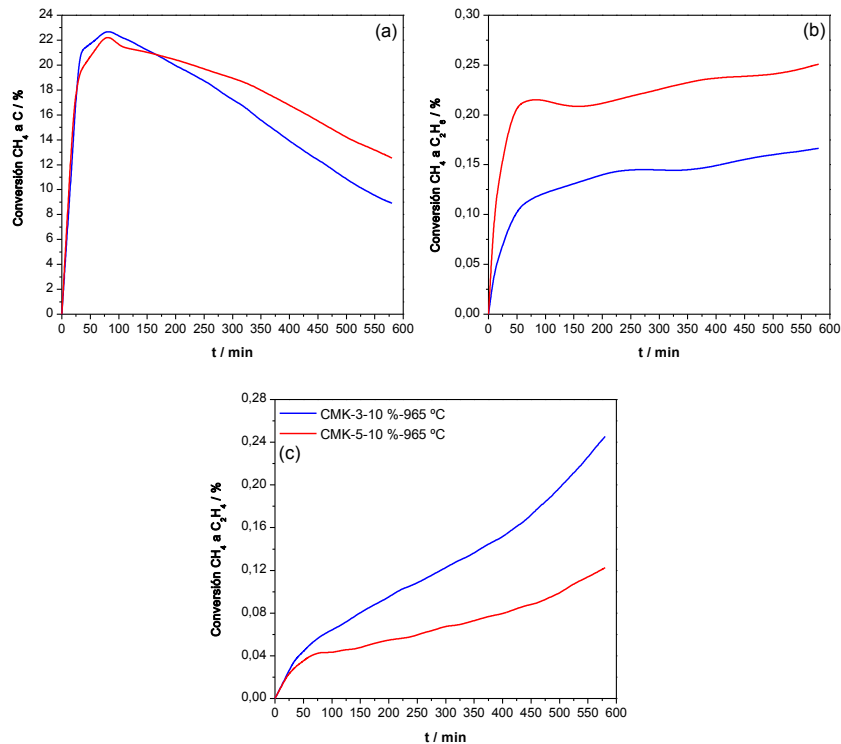


Figura 4.2.6.3: Conversiones de metano a (a) carbono, (b) etano y (c) etileno para los ensayos catalíticos realizados con CMK-3 y CMK-5 a 965°C.

En la Figura 4.2.6.4 se puede apreciar que tras el aumento inicial de la actividad catalítica solo la actividad catalítica del CMK-5 se mantiene por encima en todos los casos hasta la finalización de los ensayos como consecuencia de su mayor número de centros activos. El Vulcan por su lado se mantiene por debajo del resto dada su baja área específica.

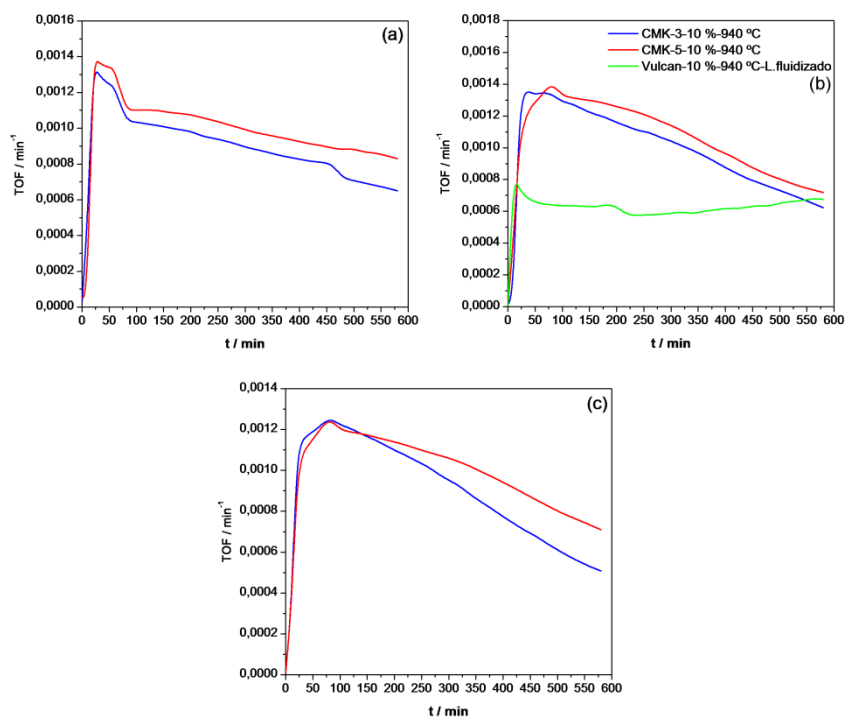


Figura 4.2.6.4: Evolución del factor TOF con el tiempo para los ensayos catalíticos realizados a (a) 915°C para los CMK, (b) 940 °C para los CMK y Vulcan, y (c) 965 °C para los CMK.

4.2.7 CUMPLIMIENTO DE LOS BALANCES DE MATERIA DE REACCIÓN

Para cerrar el balance de materia del proceso de DCM se puede comparar el carbón producido en el interior del reactor y la producción de carbón estimada a partir de los datos proporcionados por el cromatógrafo. En la Tabla 4.2.7.1 se resumen la masa inicial presente en el reactor, la masa de carbón que se debe formar por integración de los resultados considerando únicamente la reacción principal y considerando la conversión global del proceso, la masa de carbón depositada experimentalmente y el cociente entre dicha masa y la masa inicial. A la vista de los resultados se aprecia que, la masa obtenida experimentalmente, se aproxima bastante a los valores esperados teniendo en cuenta la información proporcionada por el cromatógrafo. Las pequeñas diferencias existentes entre dichos valores, así como para el caso del CMK-5 a las temperaturas más altas de ensayo que es donde se observan las mayores discrepancias, pueden ser debidas a:

- La dificultad de retirar la totalidad del carbón del reactor una vez finalizado el proceso.
- La incertidumbre existente en el caudal alimentado al sistema dada la expansión de volumen que ocurre dentro del reactor por efecto de la temperatura, así como por las inexactitudes propias de la instalación experimental.

A mayores temperaturas se obtiene por norma una mayor cantidad de carbón depositado en relación a las cantidades iniciales, salvo para la temperatura de 965 °C donde se produce un descenso del rendimiento del proceso de DCM por ser las condiciones de reacción severas para los materiales catalíticos. Por otra parte se tiene una mayor relación C_{dep}/C_o para lecho fluidizado cuando éste se compara con lecho fijo. Asimismo, dicha relación es superior para los CMK en relación al Vulcan en las mismas condiciones. Por último, comentar que para las mayores temperaturas de estudio dicha relación es superior para el CMK-5 como consecuencia de su doble sistema poroso y su mayor área superficial.

Tabla 4.2.7.1: Resultados del balance de materia de carbón en los ensayos catalíticos.

Tipo de carbón	Temperatura / °C	Masa inicial C_o / g	Masa $(X_{CH_4 \rightarrow C})$ / g	Masa (X_{Global}) / g	Masa experimental $C_{dep.}$ / g	$C_{dep.}/C_o$ / %
CMK-3	915	0,47	0,24	0,24	0,34	73,21
	940	0,45	0,25	0,25	0,30	67,64
	965	0,45	0,23	0,23	0,37	83,02
CMK-5	915	0,42	0,24	0,24	0,34	80,23
	940	0,44	0,27	0,27	0,65	147,28
	965	0,45	0,25	0,25	0,56	125,67
Vulcan l. fluidizado	940	1,04	0,37	0,37	0,42	40,80
Vulcan l. fijo	940	0,95	0,03	0,03	0,05	5,65

4.2.8 CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Habiéndose realizado ensayos catalíticos a distintas temperaturas para el CMK-3 y el CMK-5 es posible determinar la energía de activación de la reacción de DCM.

El procedimiento de cálculo para hacer esta determinación es la siguiente:

1. La ecuación cinética que describe el proceso de DCM ha sido reportada por varios autores, y es la siguiente^[10]:

$$-r_{\text{CH}_4} = k \cdot P_{\text{CH}_4}^{0,5} \quad [4.2.8.1]$$

2. Teniendo en cuenta el caudal molar de cada una de las sustancias que salen en el efluente del reactor es posible calcular la fracción molar de metano en cada instante en dicho efluente de la siguiente manera:

$$x_{\text{CH}_4, t_i} = \frac{n_{\text{CH}_4, t_i}}{n_{\text{totales}, t_i}} \quad [4.2.8.2]$$

3. Dado que la presión de operación en todos los ensayos es de 1 atmósfera se puede calcular la presión parcial del metano dentro del conjunto de la mezcla gaseosa:

$$P_{\text{CH}_4, t_i} = x_{\text{CH}_4, t_i} \cdot P_T \quad [4.2.8.3]$$

4. A partir de estos datos se puede calcular, para cada ensayo, la constante de velocidad k empleando para ello los valores de velocidad de desaparición de metano (valores de caudal de metano consumido en relación a la masa inicial de catalizador empleada) una vez la producción de hidrógeno está estabilizada:

$$k = \frac{-r_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CH}_4}^{0,5}} \quad [4.2.8.4]$$

5. Una vez se ha determinado la constante cinética, para cada temperatura y para cada catalizador, se linealiza la ecuación de Arrhenius, que relaciona la constante cinética con la energía de activación del proceso:

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \rightarrow \ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad [4.2.8.5]$$

Donde:

- k : constante cinética ($\text{mmol CH}_4 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0,5} \cdot \text{g}_{\text{cat.}}^{-1}$).
- k_0 : factor preexponencial ($\text{mmol CH}_4 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0,5} \cdot \text{g}_{\text{cat.}}^{-1}$).
- E_a : energía de activación ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- T : temperatura (K).
- R : constante de gases ideales ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

En la Figura 4.2.8.1 aparecen representados los datos que, tras ser ajustados linealmente por el método de los mínimos cuadrados, permiten determinar que la energía de activación del proceso DCM para el CMK-3 es 39,26 kJ/mol mientras que, para el CMK-5 es de 28,85 kJ/mol. Estos valores son considerablemente menores a los correspondientes a los carbones activos y a los negros de carbono (141 y 238 kJ/mol, respectivamente), lo cual es debido a que los carbones de la familia CMK presentan mayor actividad catalítica reduciéndose así los requerimientos energéticos para la DCM. Asimismo, la energía de activación en el caso del CMK-5 resulta menor en comparación con la del CMK-3 consecuencia de su doble sistema poroso y su mayor superficie específica^[2].

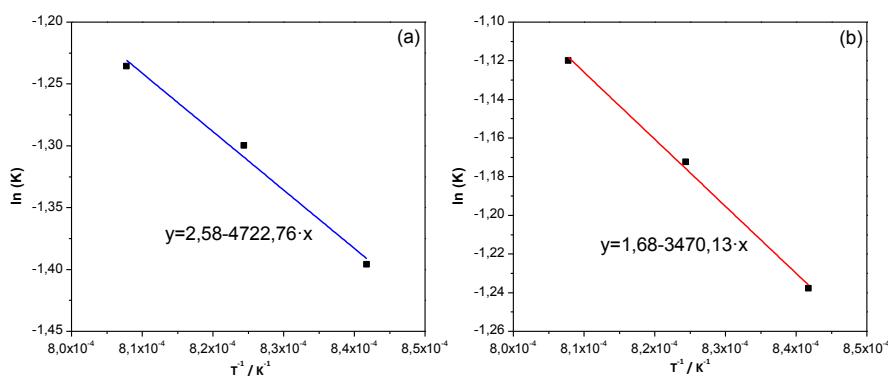


Figura 4.2.8.1: Ajustes lineales para la determinación de la energía de activación del proceso DCM con (a) CMK-3 y (b) CMK-5.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES TRAS SU USO EN LA DCM

A continuación, para completar el estudio del efecto que producen las distintas variables de reacción estudiadas, se comparan las diversas muestras de catalizador carbonoso empleadas, una vez que han sido sometidas a las condiciones de reacción, junto con el producto obtenido.

4.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Mediante DRX a alto ángulo es posible evaluar el cambio de cristalinidad que las muestras de catalizador sufren tras ser empleadas en reacción. En la Figura 4.3.1.1 se muestran los difractogramas de CMK-3, CMK-5 y Vulcan antes de reacción y tras haber sido empleados en la reacción de DCM a 915 °C, 940 °C y 965 °C. Como puede observarse todos ellos presentan el difractograma típico de los carbones amorfos con señales anchas y de baja intensidad.

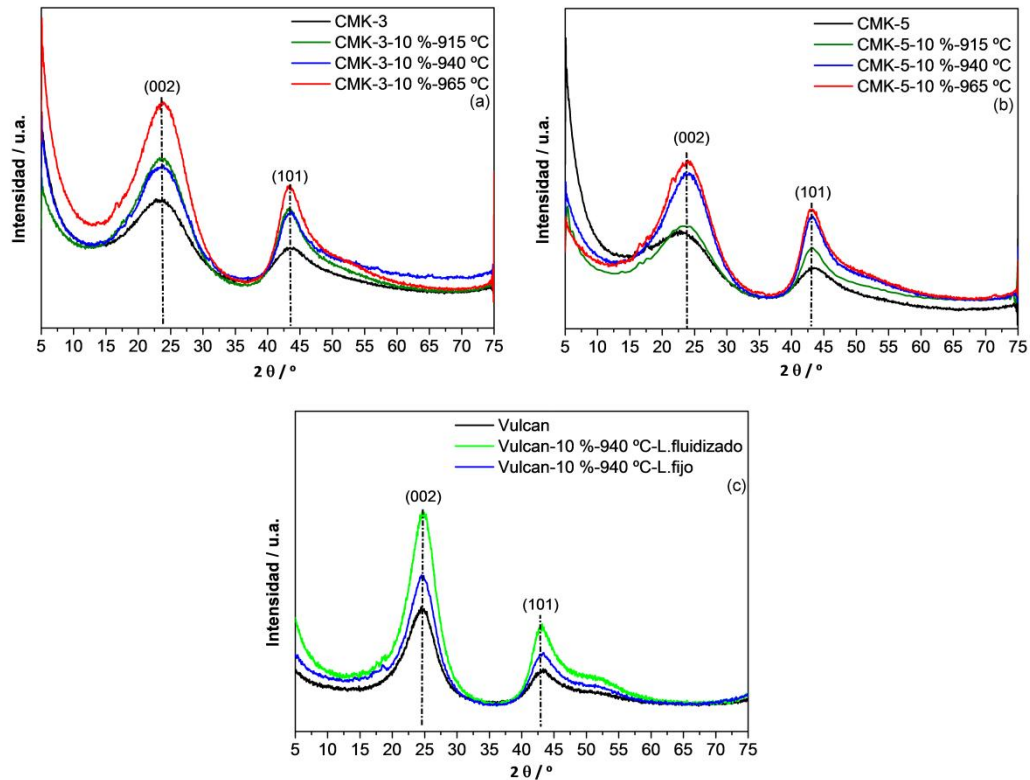


Figura 4.3.1.1: Análisis DRX a alto ángulo antes y después de la reacción de DCM del (a) CMK-3, (b) CMK-5 y (c) Vulcan.

En la Tabla 4.3.1.1 se muestra la relación $I(101)/I(002)$ determinada para todos los casos con el fin de estimar el grado de cristalinidad de los materiales estudiados. Para los CMK al aumentar la temperatura de los ensayos catalíticos el material carbonoso final es más cristalino debido a que la relación $I(101)/I(002)$ disminuye (haciendo que el carbón formado tenga una menor actividad catalítica). El Vulcan tras ser utilizado como catalizador en lecho fijo no presenta apreciables diferencias de cristalinidad con respecto al original dado el poco rendimiento en carbón obtenido. En lecho fluidizado el carbón formado sí que presenta una mayor diferencia con respecto al original al ser ligeramente más cristalino, de manera equivalente a cómo ocurre con los CMK.

Tabla 4.3.1.1: Intensidades de las señales DRX a alto ángulo del CMK-3, CMK-5 y Vulcan antes y después de reacción.

Tipo de carbón	Intensidad / u.a.		$I(101)/I(002)$
	I(101)	I(002)	
CMK-3	969	1328	0,72
CMK-3-10 %-915 °C	1672	2554	0,65
CMK-3-10 %-940 °C	1542	2338	0,65
CMK-3-10 %-965 °C	1989	3491	0,57
CMK-5	969	1268	0,76
CMK-5-10 %-915 °C	1277	1662	0,76
CMK-5-10 %-940 °C	1815	2547	0,71
CMK-5-10 %-965 °C	1902	2763	0,68
Vulcan	649	1299	0,50
Vulcan-10 %-940 °C-L.fluidizado	1102	2314	0,47
Vulcan-10 %-940 °C-L.fijo	810	1655	0,49

Con DRX a bajo ángulo se evaluó el ordenamiento mesoscópico de los materiales de estudio antes y después de reacción, quedando los resultados resumidos en la Figura 4.3.1.2. Se puede ver cómo los CMK después de reacción siguen manteniendo las señales de difracción del molde inorgánico de partida, la SBA-15. Sin embargo, a mayores temperaturas se tienen mayores cambios morfológicos lo que provoca que las señales de difracción de los materiales sean menos reconocibles.

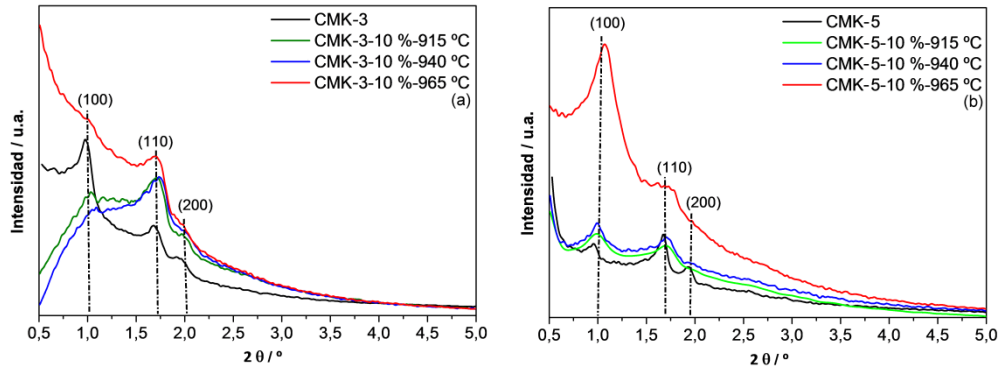


Figura 4.3.1.2: Análisis DRX a bajo ángulo antes y después de la reacción de DCM del (a) CMK-3 y (b) CMK-5.

4.3.2 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂ A 77 K

Las isothermas realizadas a los materiales carbonosos, antes y después de reacción, se muestran en las Figuras 4.3.2.1, 4.3.2.2 y 4.3.2.3. Para los carbones CMK las isothermas después de reacción siguen indicando que estos materiales son de tipo IV mientras que, el Vulcan, sigue mostrando isoterma tipo II característica de los materiales microporosos. Al aumentar la temperatura el volumen adsorbido y la intensidad de la representación BJH van disminuyendo progresivamente debido a que el material sufre un importante bloqueo de los poros por la deposición del carbono formado y los cambios morfológicos que hacen que sus propiedades texturales originales se pierdan progresivamente. Para el Vulcan la pérdida de las propiedades texturales ocurre en mayor medida en el lecho fluidizado como consecuencia de la mayor deposición de carbono que se produjo en este sistema de reacción respecto a la del lecho fijo.

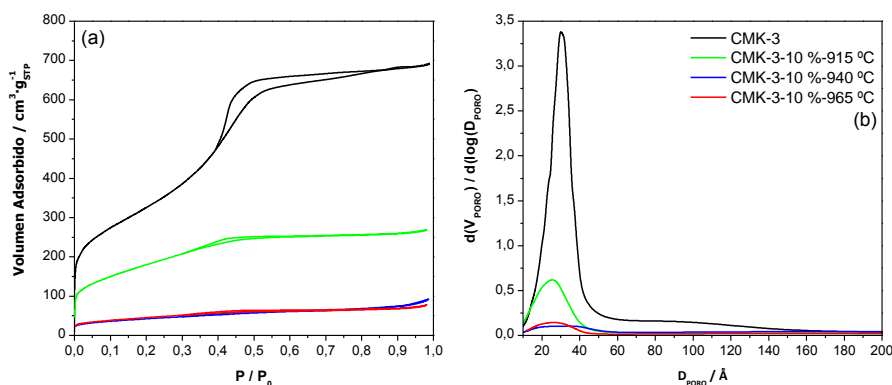


Figura 4.3.2.1: (a) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y (b) distribución de tamaños de poro BJH para CMK-3 antes y después de reacción de DCM.

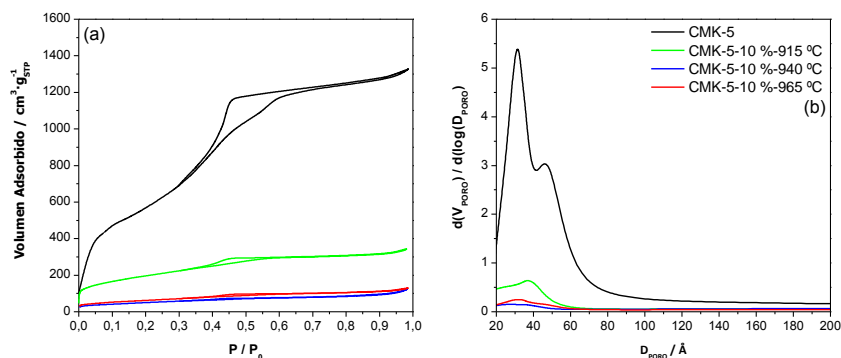


Figura 4.3.2.2: (a) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y (b) distribución de tamaños de poro BJH para CMK-5 antes y después de reacción de DCM.

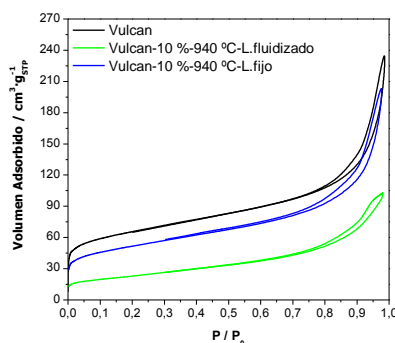


Figura 4.3.2.3: Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para Vulcan antes y después de reacción de DCM.

Para poder apreciar mejor las diferencias existentes por el efecto de la temperatura en la Tabla 4.3.2.1 se presentan todos los parámetros texturales. Como puede observarse, a mayor temperatura de reacción disminuyen progresivamente las superficies BET, de microporos, de mesoporos y el volumen de poros debido a una mayor cantidad de carbono depositada. Para el caso del Vulcan estas pérdidas son mayores en lecho fluidizado como ya se comentó anteriormente.

Tabla 4.3.2.1: Parámetros texturales de los catalizadores CMK-3, CMK-5 y Vulcan antes y después de reacción.

Tipo de carbón	A _{BET} / m ² ·g ⁻¹	A _{microporos} / m ² ·g ⁻¹	A _{mesoporos} / m ² ·g ⁻¹	V _{total} / cm ³ ·g ⁻¹	D _{poro} / Å
CMK-3	1165	-	1165	1,06	30,9
CMK-3-10 %-915 °C	654	-	654	0,41	24,9
CMK-3-10 %-940 °C	152	-	152	0,13	34,2
CMK-3-10 %-965 °C	163	-	163	0,11	25,9
CMK-5	2160	-	2160	2,02	31,7 / 48,5
CMK-5-10 %-915 °C	713	-	713	0,52	37,2
CMK-5-10 %-940 °C	182	-	182	0,17	29,2
CMK-5-10 %-965 °C	223	-	223	0,19	32,1
Vulcan	231	134	97	0,31	-
Vulcan-10 %-940 °C-L.fluidizado	82	22	60	0,15	-
Vulcan-10 %-940 °C-L.fijo	181	90	91	0,26	-

En la Tabla 4.3.2.2 se muestran las áreas originales y tras reacción para todos los ensayos y el porcentaje de área BET perdida en cada caso observándose cómo aumenta progresivamente con la temperatura sin desviarse de dicha tendencia debido a la deposición del carbono co-producto de la DCM y los cambios morfológicos-estructurales que sufren los materiales catalíticos.

Tabla 4.3.2.2: Parámetros texturales originales y tras reacción de los catalizadores CMK-3, CMK-5 y Vulcan después de reacción.

Tipo de carbón	Temperatura / °C	$A_{original} / m^2 \cdot g^{-1}$	$A_{tras\ reacción} / m^2 \cdot g^{-1}$	$A_{perdida} / \%$
CMK-3	915	1105	654	41
	940	1165	152	86
	965	1135	163	86
CMK-5	915	1778	713	60
	940	1969	182	90
	965	2160	223	90
Vulcan l. fluidizado	940	231	82	65
Vulcan l. fijo	940	231	181	22

4.3.3 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES

En las Figuras 4.3.3.1, 4.3.3.2 y 4.3.3.3 se muestran las imágenes TEM antes y después de reacción a 940 °C para CMK-3, CMK-5 y Vulcan, respectivamente. Se aprecia, para el caso de los CMK, cómo tras reacción la red interna porosa se encuentra parcialmente ocupada por el carbono depositado, el cual forma estratos con características gráficas dado su mayor ordenamiento cristalino. También se observa parte de este carbono en la superficie externa de las partículas de catalizador, sobre todo para el caso del CMK-5 (que es el material CMK con mayor actividad catalítica). En el caso del Vulcan, al ser un carbón sin ningún tipo de estructura determinada, solo se observa la deposición del carbón formado en la superficie externa de las partículas.

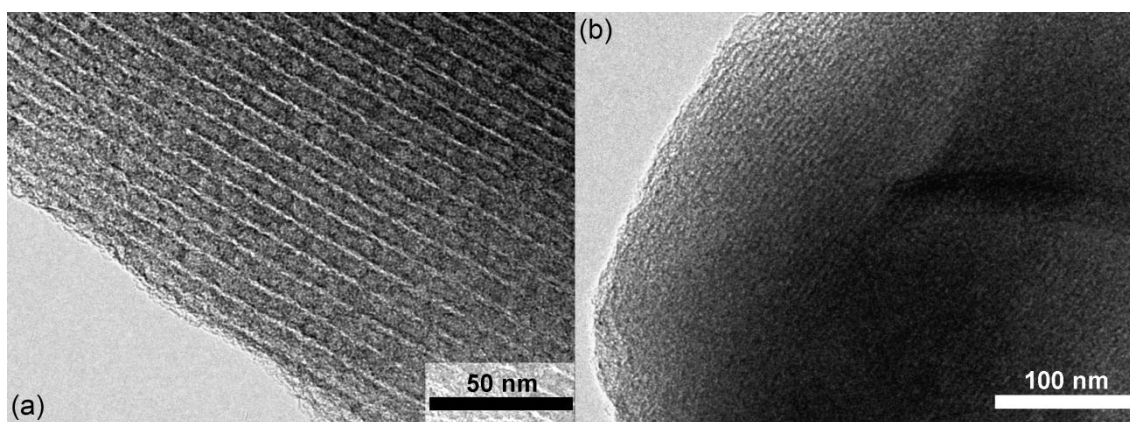


Figura 4.3.3.1: Imágenes TEM del material carbonoso CMK-3 (a) antes y (b) después de reacción de DCM.

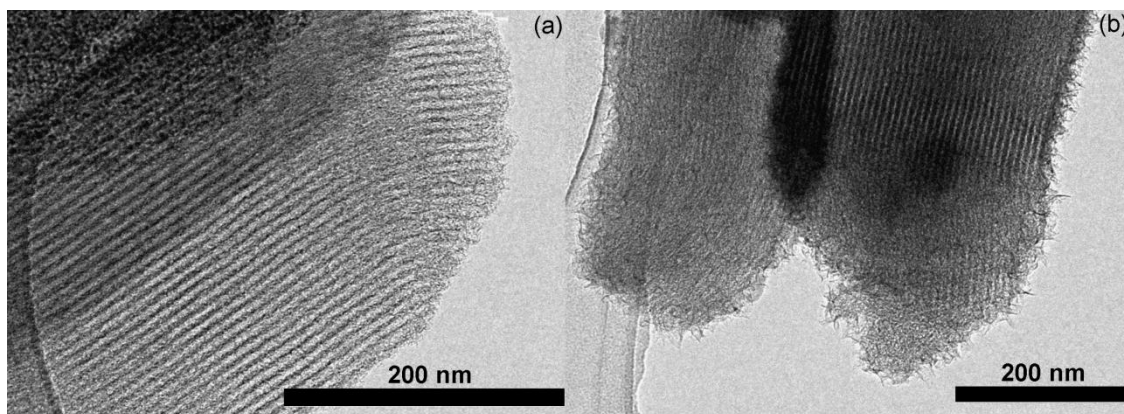


Figura 4.3.3.2: Imágenes TEM del material carbonoso CMK-5
(a) antes y (b) después de reacción de DCM.

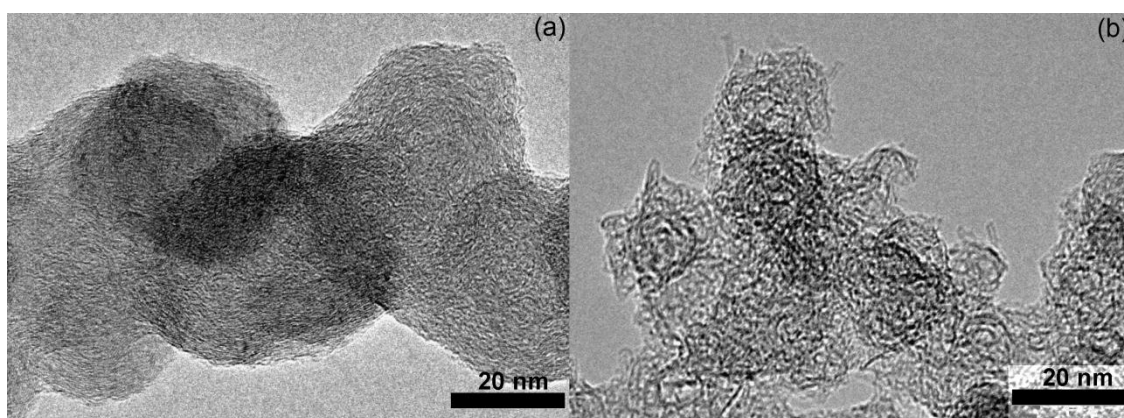


Figura 4.3.3.3: Imágenes TEM del material carbonoso Vulcan
(a) antes y (b) después de reacción de DCM.

4.3.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En las Figuras 4.3.4.1, 4.3.4.2 y 4.3.4.3 se presenta el resultado de los análisis termogravimétricos en atmósfera oxidante de los catalizadores CMK-3, CMK-5 y Vulcan, tras ser empleados en la reacción de DCM, a las tres temperaturas de estudio. En las TG se puede observar cómo la pérdida de peso se produce, principalmente, entre los 500-750 °C mientras que, para el Vulcan, ocurre sobre todo entre 650-750 °C (intervalo superior dada la mayor estabilidad térmica del Vulcan por ser más cristalino). En las DTG, tanto del CMK-3 como del CMK-5, se puede observar cómo el material tras reacción tiene mayor estabilidad térmica pues sus temperaturas de combustión son mayores según aumenta la temperatura de los ensayos catalíticos como resultado de que, el carbón depositado, tiene un carácter más cristalino que los carbones originales y, por tanto, mayor estabilidad térmica. Para el Vulcan se observa el mismo fenómeno, siendo más estable térmicamente el carbón obtenido tras el ensayo en lecho fluidizado porque en lecho fijo no se ha formado prácticamente carbón.

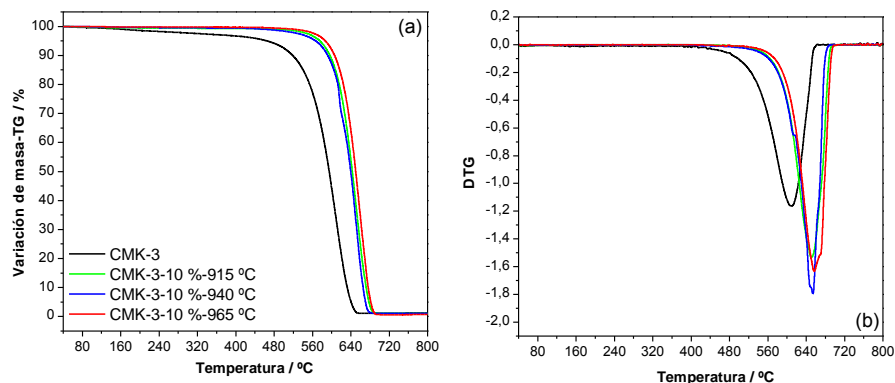


Figura 4.3.4.1: Análisis termogravimétrico en aire de CMK-3 antes y después de reacción de DCM, (a) TG y (b) DTG.

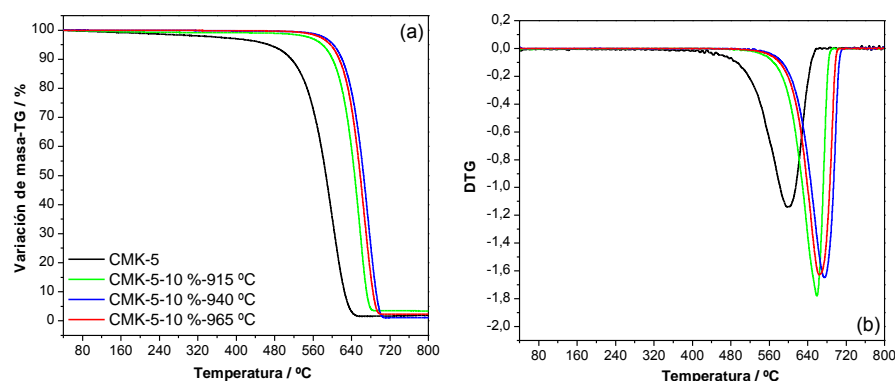


Figura 4.3.4.2: Análisis termogravimétrico en aire de CMK-5 antes y después de reacción de DCM, (a) TG y (b) DTG.

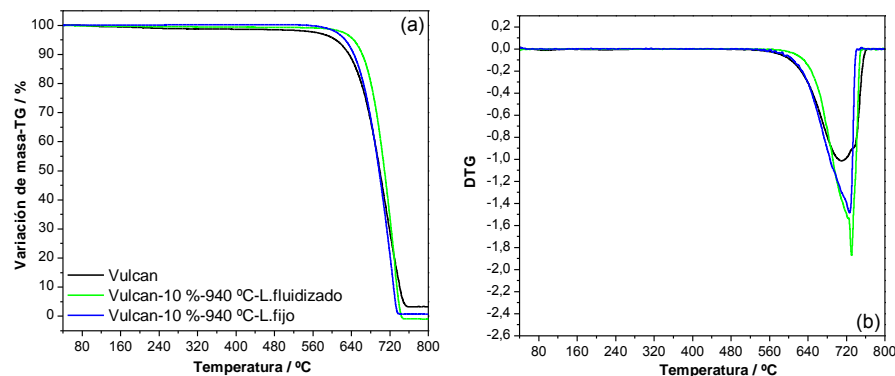


Figura 4.3.4.3: Análisis termogravimétrico en aire de Vulcan antes y después de reacción de DCM, (a) TG y (b) DTG.

En la Tabla 4.3.4.1 se resumen los parámetros mencionados anteriormente, viéndose cómo los CMK tienen cada vez una temperatura de combustión más alta según aumenta la temperatura de los ensayos catalíticos debido a la pérdida progresiva de su área BET y su mayor cristalinidad. En el caso del Vulcan ocurre lo mismo de forma más acentuada en el lecho fluidizado.

Tabla 4.3.4.1: Pérdida de peso, masa residual y temperatura de combustión de CMK-3, CMK-5 y Vulcan en atmósfera oxidante antes y después de reacción.

Tipo de carbón	TG hasta 500 °C / %	TG después de 500 °C / %	Masa residual / %	T _{combustión} / °C
CMK-3	7,8	90,5	1,7	525
CMK-3-10 %-915 °C	1,1	97,8	1,1	574
CMK-3-10 %-940 °C	1,6	97,3	1,1	575
CMK-3-10 %-965 °C	0,7	98,7	0,6	586
CMK-5	7,8	90,5	1,7	512
CMK-5-10 %-915 °C	1,2	95,3	3,5	583
CMK-5-10 %-940 °C	0,4	98,4	1,2	592
CMK-5-10 %-965 °C	0,4	97,2	2,4	597
Vulcan	1,6	95,1	3,3	614
Vulcan-10 %-940 °C-L.fluidizado	0,7	99,3	0,0	645
Vulcan-10 %-940 °C-L.fijo	0,0	99,2	0,8	625

Paralelamente, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos en atmósfera inerte de nitrógeno cuyos resultados se muestran en la Figura 4.3.4.4 y se resumen en la Tabla 4.3.4.2. En todos los casos, las pérdidas de masa son muy poco significativas y para los materiales CMK se van reduciendo estas pérdidas según va aumentando la temperatura de los ensayos catalíticos debido a que, a mayores temperaturas de reacción, aumenta el grado de gratificación de los materiales. Para el caso del Vulcan las pérdidas son mucho más pequeñas y prácticamente son equivalentes para lecho fluidizado y fijo por el bajo área BET de este carbón que provoca que el número de grupos superficiales sea prácticamente despreciable.

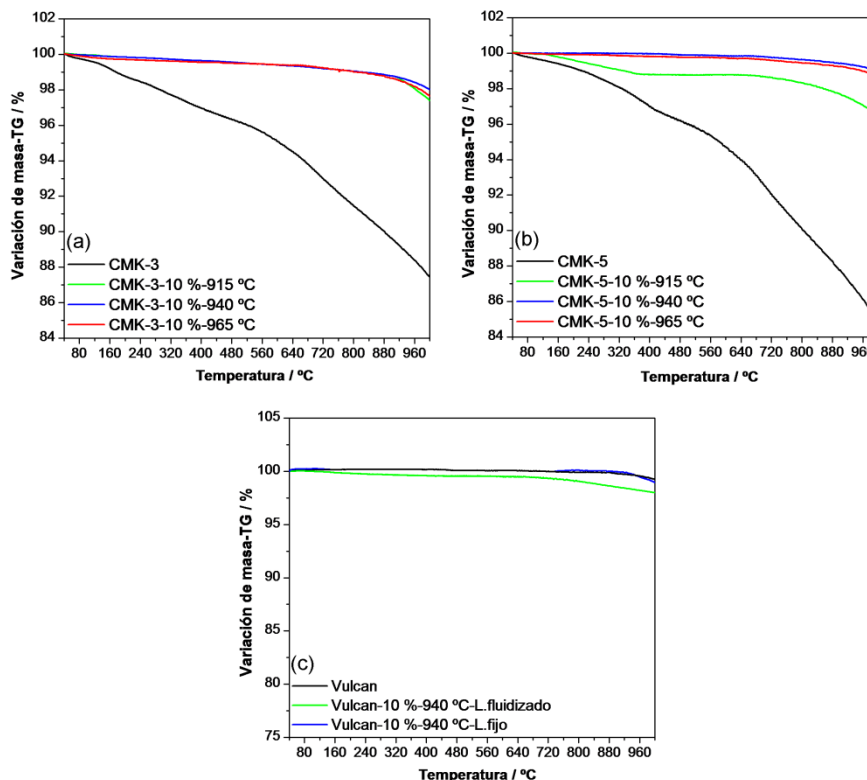


Figura 4.3.4.4: Análisis termogravimétrico en N₂ antes y después de reacción de DCM de (a) CMK-3, (b) CMK-5 y (c) Vulcan.

Tabla 4.3.4.2: Pérdidas de peso de CMK-3, CMK-5 y Vulcan en atmósfera inerte antes y después de reacción.

Tipo de carbón	TG hasta 300 °C / %	TG 300-700 °C / %	TG después de 700 °C / %	Pérdida de masa total / %
CMK-3	2,1	5,5	5,0	12,6
CMK-3-10 %-915 °C	0,3	0,1	1,9	2,6
CMK-3-10 %-940 °C	0,3	0,1	1,3	2,0
CMK-3-10 %-965 °C	0,4	0,1	1,7	2,4
CMK-5	1,8	5,6	7,8	15,2
CMK-5-10 %-915 °C	0,9	0,4	2,2	3,5
CMK-5-10 %-940 °C	0,1	0,1	0,9	1,1
CMK-5-10 %-965 °C	0,1	0,3	0,9	1,3
Vulcan	0,0	0,0	0,8	0,8
Vulcan-10 %-940 °C- L.fluidizado	0,3	0,3	1,4	2,0
Vulcan-10 %-940 °C- L.fijo	0,0	0,0	1,0	1,0

4.3.5 ANÁLISIS ELEMENTAL

Esta técnica ha sido aplicada tanto a las muestras de carbón antes como después de reacción. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.3.5.1. Para los CMK se observa que tras reacción aumenta el porcentaje de carbono en las muestras consecuencia de la deposición del carbono formado en el proceso, viéndose este efecto acentuado con el aumento de la temperatura de reacción. Por otro lado, el porcentaje de oxígeno disminuye progresivamente según se aumenta la temperatura de los ensayos pues el tratamiento térmico, cada vez más agresivo, hace que aumente el grado de gratificación de los materiales. Por último, para el Vulcan en lecho fluidizado el porcentaje de oxígeno se reduce más debido a los mayores cambios morfológicos y estructurales que el catalizador sufre en este ensayo frente a los que tienen lugar cuando se trabaja en lecho fijo.

Tabla 4.3.5.1: Análisis elemental de todos los materiales empleados tanto antes como después de la reacción de DCM.

Tipo de carbón	N / %	C / %	S / %	H / %	O / %
CMK-3	0,533	86,145	0,181	1,892	11,246
CMK-3-10 %-915 °C	0,255	96,082	0,135	0,278	3,251
CMK-3-10 %-940 °C	0,302	96,726	0,236	0,219	2,517
CMK-3-10 %-965 °C	0,324	98,267	0,121	0,184	1,103
CMK-5	0,347	86,358	0,137	2,003	11,152
CMK-5-10 %-915 °C	0,293	94,692	0,087	0,182	4,746
CMK-5-10 %-940 °C	0,282	98,862	0,123	0,178	0,552
CMK-5-10 %-965 °C	0,220	97,413	0,102	0,145	2,120
Vulcan	0,330	94,161	1,244	1,338	2,924
Vulcan-10 %-940 °C-L. fluidizado	0,209	99,063	0,452	0,166	0,109
Vulcan-10 %-940 °C-L. fijo	0,229	99,065	0,616	0,142	0,198

5. CONCLUSIONES

Mediante la interpretación de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación las principales conclusiones que se pueden extraer son:

- A través de la caracterización realizada de los materiales catalíticos antes de su uso como catalizadores en la DCM se puede concluir que los materiales carbonosos CMK-3 y CMK-5 son materiales mesoporosos, mientras que el negro de carbono Vulcan es microporoso con cierta mesoporosidad.
- Los materiales carbonosos mesoestructurados CMK-3 y CMK-5 no presentan diferencias de actividad catalítica durante los primeros 60 min de la reacción de DCM empleando un reactor de lecho fluidizado como sistema de reacción. Esto es debido a que el sistema se encuentra completamente fluidizado y las condiciones fluidodinámicas que se dan en su interior son las que determinan el rendimiento de la reacción. Una vez superada esta etapa inicial, el CMK-5 presenta mayor actividad como consecuencia de su doble sistema poroso y su mayor concentración de centros activos.
- Superada la primera etapa de reacción, los cambios en la morfología de las partículas de los catalizadores, debidos a la deposición del carbono co-producto de la reacción, provocan que se pase de un sistema en lecho fluidizado a lecho fijo lo que provoca un bloqueo progresivo del lecho catalítico y una reducción del rendimiento del proceso de DCM.
- A mayores temperaturas de ensayo se obtienen mayores rendimientos de la reacción de DCM. Sin embargo, al trabajar a la temperatura más alta las condiciones fluidodinámicas del sistema se ven afectadas negativamente provocando una ligera disminución de la máxima conversión y del rendimiento de la reacción como consecuencia del paso de lecho fluidizado a lecho fijo.
- Las reacciones secundarias de la reacción de DCM indican una mayor producción de etano que de etileno. En cualquier caso, la presencia de estas sustancias aumenta progresivamente con el tiempo debido a la pérdida de selectividad de la reacción principal, no observándose una tendencia clara en función del catalizador empleado o de la temperatura.
- El empleo de un lecho fijo como sistema de reacción en DCM provoca el bloqueo del reactor de forma muy rápida por la deposición del carbón co-producto del proceso, haciéndose la producción de hidrógeno prácticamente nula al poco tiempo de iniciarse el proceso.
- La química superficial y la distribución de tamaños de poro de los catalizadores son factores que afectan de forma importante a su actividad catalítica. El carbón microporoso Vulcan, en comparación con los carbonos mesoporosos CMK, presenta la

menor actividad al ser el material más susceptible de bloqueo por deposición del carbono co-producto.

- Las energías de activación obtenidas con los materiales CMK (39,26 kJ/mol y 28,85 kJ/mol para el CMK-3 y CMK-5, respectivamente) son menores a la obtenida con carbones activos y negros de carbono. Esto se debe a que los carbones de la familia CMK presentan una mayor actividad catalítica. Además, estos valores son mucho menores que los de la energía de enlace C-H de la molécula de metano, indicando que el proceso catalítico de descomposición de metano presenta importantes ahorros energéticos frente al proceso térmico.
- Mediante la caracterización de los materiales catalíticos antes y después de su uso como catalizadores en la DCM se puede concluir que los materiales carbonosos tras reacción son más cristalinos, sufren cambios estructurales y morfológicos, pierden área superficial y su distribución de tamaños de poro original, tienen una temperatura de combustión más elevada, son más estables térmicamente y cuentan con menos grupos superficiales. Todos estos efectos se acentúan al aumentar la temperatura de los ensayos catalíticos.
- La Descomposición Catalítica de Metano es una interesante alternativa de producción de hidrógeno que evita las emisiones de CO₂ que se producen en el proceso de reformado con vapor de agua. Si el proceso se realiza empleando como catalizadores carbones mesoestructurados tipo CMK se consigue aumentar el tiempo de reacción debido a que las propiedades texturales que presentan estos materiales evitan el rápido bloqueo de los poros por deposición del carbono co-producto de la reacción.

6. RECOMENDACIONES

Como posibles vías futuras de investigación se realizan las siguientes recomendaciones:

- Realización de un estudio con el material carbonoso CMK-5 (material catalítico que ha proporcionado los mejores resultados en DCM) de cómo varían con el tiempo las condiciones fluidodinámicas en el interior del reactor de lecho fluidizado. De esta forma, se podría determinar qué tipo de instalación experimental es la adecuada para llevar a cabo el proceso de DCM a gran escala.
- Evaluación de la posibilidad de que el caudal alimentado al sistema aumente progresivamente a lo largo de los ensayos catalíticos de tal manera que el sistema mantenga las condiciones óptimas de fluidización independientemente de la cantidad de carbono co-producto depositado. De esta forma sería posible llevar a cabo los ensayos catalíticos hasta que las velocidades del sistema provocaran el arrastre del lecho.
- Con el objetivo de operar de forma continua se sugiere el empleo de un reactor de lecho fluidizado acoplado a un equipo que permitiese extraer de manera continua el exceso de carbón generado (retirando las partículas inferiores del lecho por ser las de mayor tamaño), para así mantener constantes las dimensiones del lecho. Otra alternativa sería acoplar al reactor un regenerador del catalizador carbonoso en paralelo (ambos funcionando en un estado fluidizado), el cual podría quemar parte del carbón con el objetivo de suplir parte de los requerimiento energéticos del proceso sin llegar a emitir grandes emisiones de CO₂.
- Empleo de un sistema de reacción de lecho móvil o rotatorio que permitiera evitar el bloqueo del reactor por la deposición de carbón de una forma sencilla y eficiente, manteniendo en todo momento condiciones de mezcla perfecta en el interior del reactor.

7. BIBLIOGRAFÍA

La bibliografía empleada para la realización del presente proyecto de investigación ha sido la siguiente:

- [1] I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.L. Pinilla y H. Cubero, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, pp.3320-3326, 2007.
- [2] H.F. Abbas y W.M.A. Wan Daud, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, pp.1160-1190, 2010.
- [3] R.B. Gupta, *Hydrogen Fuel: production, transport, and storage*, Ed.CRC Press, Estados Unidos, 2008.
- [4] J.A. Botas, D.P. Serrano, R. Guil-López, P. Pizarro y G. Gómez, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, pp.9788-9794, 2010.
- [5] G. San Miguel, J. Dufour, J.A. Calles y J.A. Botas, *Acta Científica y Tecnológica. Revista de la Asociación Española de Científicos*, 10, pp.21-27, 2006.
- [6] I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, Y. Echegoyen y J.M. Palacios, *Catalysis Today*, 116, pp.271-280, 2006.
- [7] Y. Echegoyen, I. Suelves, M.J. Lázaro, M.L. Sanjuán y R. Moliner, *Applied Catalysis A: General*, 333, pp.229-237, 2007.
- [8] J.A. Botas, J.A. Calles, J. Dufour y G. San Miguel, *Acta Científica y Tecnológica. Revista de la Asociación Española de Científicos*, 9, pp.33-36, 2005.
- [9] N. Muradov, F. Smith, C. Huang y A. T-Raissi, *Catalysis Today*, 116, pp.281-288, 2006.
- [10] N. Muradov, F. Smith y A. T-Raissi, *Catalysis Today*, 102-103, pp.225-233, 2005.
- [11] M. Steinberg, *International Journal of Hydrogen Energy*, 24, pp.771-777, 1999.
- [12] A.M. Dunker, S. Kumar y P.A. Mulawa, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, pp.473-484, 2006.
- [13] D.P. Serrano, J.A. Botas, J.L.G. Fierro, R. Guil-López, P. Pizarro y G. Gómez, *Fuel*, 89, pp.1241-1248, 2010.
- [14] I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro y R. Moliner, *Chemical Engineering Journal*, 140, pp.432-438, 2008.
- [15] K.K. Lee, G.Y. Han, K.J. Yoon y B.K. Lee, *Catalysis Today*, 93-95, pp.81-86, 2004.
- [16] D.P. Serrano, J.A. Botas y R. Guil-López, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, pp.4488-4494, 2009.
- [17] D.P. Serrano, J.A. Botas, P. Pizarro, R. Guil-López y G. Gómez, *Chemical Communications*, pp.6585-6587, 2008.
- [18] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyama y O. Terasaki, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135, p.150, 2001.
- [19] X. Liu, L. Zhou, J. Li, Y. Sun, W. Su y Y. Zhou, *Carbon*, 44, pp.1386-1392, 2006.
- [20] A.H. Lu, W. Li, W. Schmidt, W. Kiefer y F. Schüth, *Carbon*, 42, pp.2939-2948, 2004.
- [21] J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro y R. Moliner, *Chemical Engineering Journal*, 138, pp.301-306, 2008.

- [22] J.L. Pinilla, I. Suelves, R. Utrilla, M.E. Gálvez, M.J. Lázaro y R. Moliner, *Journal of Power Sources*, 169, pp.103-109, 2007.
- [23] N. Muradov, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, pp.1165-1175, 2001.
- [24] J.L. Pinilla, R. Utrilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner y J.M. Palacios, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, pp.8016-8022, 2009.
- [25] J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lázaro, Y. Echegoyen y J.M. Palacios, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, pp.4821-4829, 2007.
- [26] M. Steinberg, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, pp.419-425, 1998.
- [27] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka y G.D. Stucky, *Science*, 279, pp.548-552, 1998.

ANEXOS

I.1 CALIBRACIÓN DEL MICRO-GC

I.1.1 CALIBRACIÓN DE CH₄, N₂ E H₂

La calibración del metano se realizó con porcentajes desde el 10 hasta el 90 % de metano en nitrógeno. Para el hidrógeno las mezclas fueron desde 2 hasta el 10 % de hidrógeno en nitrógeno. El rango de concentraciones empleado para la calibración del hidrógeno fue menor debido a que el porcentaje de hidrógeno en los gases producto de la reacción está dentro de este intervalo.

En las Tablas I.1.1.1 y I.1.1.2 se recogen los datos empleados para llevar a cabo la calibración del metano (los cuales fueron utilizados a su vez para la calibración del nitrógeno) y para la calibración del hidrógeno respectivamente, mientras que en la Figura I.1.1.1 se muestran las rectas de ajuste de los datos de calibración tanto para el metano, nitrógeno como para el hidrógeno.

Tabla I.1.1.1: Resultados de calibración para el metano y el nitrógeno.

Punto de calibración	Gas	% teórico	Caudal real / mL·min ⁻¹	% recalculado	Área de la señal / u.a.	Tiempo de retención / min
1	CH ₄	10	10,4	10,3	12213697	1,803
	N ₂	90	90,5	89,7	39462968	1,153
2	CH ₄	20	20,4	20,3	24690244	1,784
	N ₂	80	80,3	79,7	35863508	1,152
3	CH ₄	30	30,5	30,3	38945372	1,771
	N ₂	70	70,1	69,7	32556438	1,148
4	CH ₄	40	40,7	40,3	52749120	1,757
	N ₂	60	60,2	59,7	28643640	1,148
5	CH ₄	50	50,8	50,3	66956592	1,742
	N ₂	50	50,1	49,7	24540302	1,148
6	CH ₄	60	61	60,5	80168408	1,758
	N ₂	40	39,9	39,5	20198786	1,162
7	CH ₄	70	71,1	70,6	96013736	1,732
	N ₂	30	29,6	29,4	15734360	1,158
8	CH ₄	80	81	80,5	115241384	1,700
	N ₂	20	19,6	19,5	10893693	1,148
9	CH ₄	90	91,4	90,9	133329328	1,685
	N ₂	10	9,2	9,1	5714572	1,148

Tabla I.1.1.2: Resultados de calibración para el hidrógeno.

Punto de calibración	Gas	% teórico	Caudal real / mL·min ⁻¹	% recalculado	Área de la señal / u.a.	Tiempo de retención / min
1	H ₂	2	4,2	2,1	10891350	0,832
	N ₂	98	197,2	97,9	42872980	1,127
2	H ₂	4	8,7	4,3	22444694	0,835
	N ₂	96	193,2	95,7	41933512	1,127
3	H ₂	6	11,7	5,8	29927714	0,838
	N ₂	94	189	94,2	41387912	1,119
4	H ₂	8	15,9	7,9	39882108	0,829
	N ₂	92	184,9	92,1	-	1,127
5	H ₂	10	19,8	9,9	49518332	0,830
	N ₂	90	181,1	90,1	-	1,127

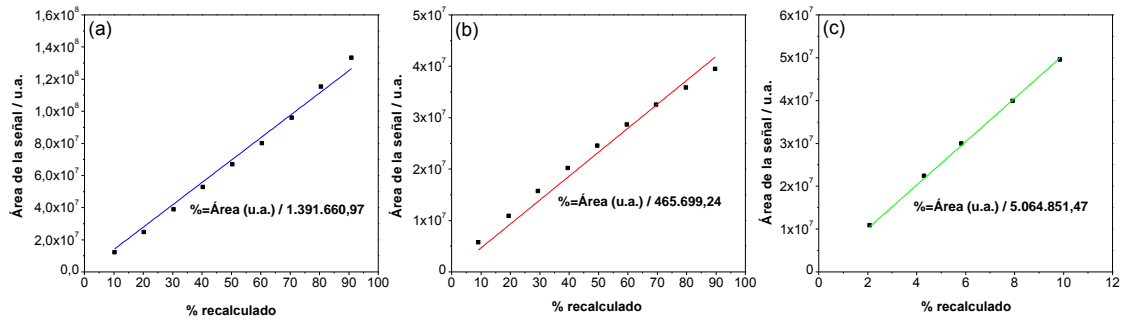


Figura I.1.1.1: Ajustes lineales para la determinación de las ecuaciones de calibración para (a) metano, (b) nitrógeno e (c) hidrógeno.

I.1.2 CALIBRACIÓN DE O₂, CO₂, CO, C₂H₆ Y C₂H₄

Estas sustancias están presentes en el proceso de DCM en muy baja concentración. Por esto, se realizó la calibración empleando un único punto, usando para ello dos botellas de mezclas de gases multicomponentes.

En la Tabla I.1.2.1 se recogen los datos de la calibración de todos estos gases y las ecuaciones resultantes de dicha calibración.

Tabla I.1.2.1: Resultados de calibración para el resto de gases.

Bala	Gas	% teóricos	Área de la señal / u.a.	Tiempo de retención / min	Ecuación de calibración
1	O ₂	4	2165243	1,081	$\% = \frac{\text{Área (u. a.)} \cdot 4}{2165243}$
	CO ₂	5	12982053	1,110	$\% = \frac{\text{Área (u. a.)} \cdot 5}{12982053}$
2	CO	1	1711753	1,942	$\% = \frac{\text{Área (u. a.)} \cdot 1}{1711753}$
	C ₂ H ₆	1	2923798	1,497	$\% = \frac{\text{Área (u. a.)} \cdot 1}{2923798}$
	C ₂ H ₄	1	5111700	1,331	$\% = \frac{\text{Área (u. a.)} \cdot 1}{5111700}$
	CO + CH ₄	2	1748452	0,992	$\% = \frac{\text{Área (u. a.)} \cdot 2}{1748452}$

II.1 ESTUDIOS DE FLUIDIZACIÓN

II.1.1 ANÁLISIS TEÓRICO DE FLUIDIZACIÓN

Para la obtención de la U_{mf} teórica se empleó la siguiente ecuación:

$$U_{mf} = \frac{\varepsilon^3 \cdot D_p^2 \cdot (\rho_{partícula} - \rho_{fluido}) \cdot g}{180 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \mu_{fluido}} \quad [II.1.1.1]$$

Donde:

- U_{mf}: velocidad de mínima fluidización (cm/s).

- ε : porosidad del lecho.
- $\rho_{\text{partícula}}$: densidad del sólido (g/cm^3).
- ρ_{fluido} : densidad del fluido (g/cm^3).
- μ_{fluido} : viscosidad del fluido ($\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$).
- D_p : diámetro de partícula (cm).
- g : aceleración de la gravedad ($981 \text{ cm}/\text{s}^2$).

Con el objetivo de determinar la velocidad de mínima fluidización a temperatura ambiente para los materiales CMK-3 y CMK-5 es necesario disponer de todos los parámetros indicados anteriormente:

1. Porosidad del lecho y densidad de partícula:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{lecho}}}{\rho_{\text{partícula}}} \quad [II.1.1.2]$$

$$\rho_{\text{lecho}} = \frac{m_{\text{carbón}}}{V_{\text{lecho}}} \quad [II.1.1.3]$$

$$\rho_{\text{partícula}} = \frac{m_{\text{carbón}}}{V_{\text{sólido}}} \quad [II.1.1.4]$$

Los valores de porosidad y de densidad de lecho y de partícula de los materiales carbonosos fueron:

$$\text{CMK-3: } \rho_{\text{lecho}} = 0,0875 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}; \rho_{\text{partícula}} = 0,3937 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}; \varepsilon = 0,78$$

$$\text{CMK-5: } \rho_{\text{lecho}} = 0,0548 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}; \rho_{\text{partícula}} = 0,3290 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}; \varepsilon = 0,83$$

2. Densidad y viscosidad del fluido. Los estudios de fluidización se realizaron empleando como gas portador nitrógeno. A temperatura ambiente y al resto de temperaturas de estudio la densidad y viscosidad del nitrógeno son las siguientes:

Tabla II.1.1.1: Propiedades físicas del gas portador a todas las temperaturas de estudio.

Temperatura / °C	$\rho_{\text{fluido}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu_{\text{fluido}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
25	0,0011450	0,0001770
915	0,0002873	0,0004646
940	0,0002814	0,0004710
965	0,0002757	0,0004772

3. Diámetro de partícula. Teniendo en cuenta que las partículas de carbón forman agregados, el diámetro a introducir debe corresponderse con la dimensión principal de dichos agregados. Partiendo de las imágenes TEM presentadas en la Figura II.1.1.1 se obtuvieron los siguientes resultados:

$$D_p(\text{CMK} - 3) = 0,0003 \text{ cm}; D_p(\text{CMK} - 5) = 0,0004 \text{ cm}$$

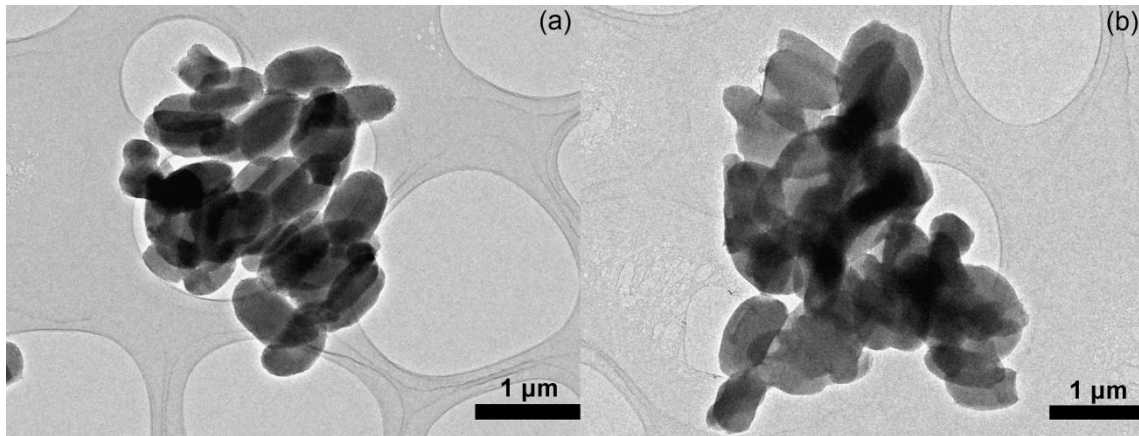


Figura II.1.1.1: Imágenes TEM del (a) CMK-3 y (b) CMK-5.

Con todos estos datos se pueden determinar las velocidades de mínima fluidización a las distintas temperaturas de estudio tanto para el CMK-3 como para el CMK-5, figurando los resultados obtenidos en la Tabla II.1.1.2:

Tabla II.1.1.2: Resultados a distintas temperaturas del estudio teórico de velocidades de mínima fluidización para CMK-3 y CMK-5.

Temperatura / °C	U_{mf} (CMK-3) / $m \cdot s^{-1}$	U_{mf} (CMK-5) / $m \cdot s^{-1}$
25	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$5,60 \cdot 10^{-5}$
915	$8,80 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$
940	$8,70 \cdot 10^{-6}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$
965	$8,60 \cdot 10^{-6}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$

Para la obtención de la U_a se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$U_a = Ar^{1/3} \cdot \frac{\mu_{fluido}}{D_p \cdot \rho_{fluido}} \cdot \left(\frac{18}{d_p^*} + \frac{2,335 - 1,744 \cdot 0,73}{d_p^{*0,5}} \right)^{-1} \quad [II.1.1.5]$$

$$Ar = D_p^3 \cdot \rho_{fluido} \cdot (\rho_{particula} - \rho_{fluido}) \cdot \frac{g}{\mu_{fluido}^2} \quad [II.1.1.6]$$

$$d_p^* = Ar^{1/3} \quad [II.1.1.7]$$

Donde:

- U_a : velocidad de arrastre (m/s).
- $\rho_{particula}$: densidad del sólido (Kg/m^3).
- ρ_{fluido} : densidad del fluido (Kg/m^3).
- μ_{fluido} : viscosidad del fluido ($Kg/m \cdot s$).
- D_p : diámetro de partícula (m).
- g : aceleración de la gravedad ($9,81 m/s^2$).

Los resultados se recogen en la Tabla II.1.1.3:

Tabla II.1.1.3: Resultados a distintas temperaturas del estudio teórico de velocidades de arrastre para CMK-3 y CMK-5.

Temperatura / °C	U_a (CMK-3) / $m \cdot s^{-1}$	U_a (CMK-5) / $m \cdot s^{-1}$
25	$1,086 \cdot 10^{-4}$	$1,611 \cdot 10^{-4}$
915	$4,150 \cdot 10^{-5}$	$6,170 \cdot 10^{-5}$
940	$4,100 \cdot 10^{-5}$	$6,080 \cdot 10^{-5}$
965	$4,040 \cdot 10^{-5}$	$6,000 \cdot 10^{-5}$

II.1.2 ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE FLUIDIZACIÓN

A continuación en las Tablas II.1.2.1, II.1.2.2 y II.1.2.3 y en las Figuras II.1.2.1, II.1.2.2 y II.1.2.3 se muestran de forma detallada los resultados obtenidos así como las curvas de fluidización de los tres materiales catalíticos empleados en el presente proyecto de investigación:

Tabla II.1.2.1: Datos de fluidización experimentales para el CMK-3.

Q (N_2) / $mL \cdot min^{-1}$	U (N_2) / $m \cdot s^{-1}$	$\log(U$ (N_2))	DPX / mbar	\log (DPX)
0,4	0,000022	-4,66	~0	-5,00
0,5	0,000027	-4,57	0,02	-1,70
6,3	0,000341	-3,47	0,06	-1,22
9,2	0,000498	-3,30	0,08	-1,10
14,4	0,000779	-3,11	0,09	-1,05
19,6	0,001061	-2,97	0,09	-1,05
24,6	0,001332	-2,88	0,09	-1,05
29,6	0,001602	-2,80	0,10	-1,00
39,9	0,002160	-2,67	0,11	-0,96
49,9	0,002701	-2,57	0,11	-0,96
60,1	0,003253	-2,49	0,11	-0,96
70,0	0,003789	-2,42	0,09	-1,05
80,0	0,004330	-2,36	0,10	-1,00
90,4	0,004893	-2,31	0,11	-0,96
100,4	0,005435	-2,26	0,11	-0,96
120,5	0,006523	-2,19	0,11	-0,96
140,2	0,007589	-2,12	0,10	-1,00
160,5	0,008688	-2,06	0,10	-1,00
180,8	0,009786	-2,01	0,11	-0,96
200,5	0,010853	-1,96	0,11	-0,96
241,0	0,013045	-1,88	0,10	-1,00
281,6	0,015243	-1,82	0,10	-1,00
342,3	0,018528	-1,73	0,10	-1,00
401,5	0,021733	-1,66	0,06	-1,22
452,5	0,024493	-1,61	0,07	-1,15

Tabla II.1.2.2: Datos de fluidización experimentales para el CMK-5.

$Q (N_2) / mL \cdot min^{-1}$	$U (N_2) / m \cdot s^{-1}$	$\log(U (N_2))$	DPX / mbar	$\log (DPX)$
0,2	0,000011	-4,97	~0	-5,00
0,9	0,000049	-4,31	0,02	-1,70
7,3	0,000395	-3,40	0,05	-1,30
9,3	0,000503	-3,30	0,06	-1,22
14,5	0,000785	-3,11	0,09	-1,05
19,4	0,001050	-2,98	0,10	-1,00
24,8	0,001342	-2,87	0,11	-0,96
29,6	0,001602	-2,80	0,12	-0,92
40,0	0,002165	-2,66	0,12	-0,92
50,1	0,002712	-2,57	0,09	-1,05
60,1	0,003253	-2,49	0,10	-1,00
70,2	0,003800	-2,42	0,14	-0,85
80,4	0,004352	-2,36	0,16	-0,80
90,5	0,004899	-2,31	0,15	-0,82
100,4	0,005435	-2,26	0,15	-0,82
120,7	0,006533	-2,18	0,15	-0,82
140,4	0,007600	-2,12	0,15	-0,82
160,6	0,008693	-2,06	0,15	-0,82
181,0	0,009797	-2,01	0,15	-0,82
201,1	0,010885	-1,96	0,15	-0,82
241,8	0,013088	-1,88	0,14	-0,85
281,9	0,015259	-1,82	0,16	-0,80
342,0	0,018512	-1,73	0,16	-0,80
402,4	0,021781	-1,66	0,17	-0,77
453,1	0,024526	-1,61	0,16	-0,80

Tabla II.1.2.3: Datos de fluidización experimentales para el Vulcan.

$Q (N_2) / mL \cdot min^{-1}$	$U (N_2) / m \cdot s^{-1}$	$\log(U (N_2))$	DPX / mbar	$\log (DPX)$
4,0	0,000217	-3,66	0,02	-1,70
9,4	0,000509	-3,29	0,10	-1,00
14,5	0,000785	-3,11	0,16	-0,80
19,4	0,001050	-2,98	0,24	-0,62
24,4	0,001321	-2,88	0,25	-0,60
29,7	0,001608	-2,79	0,27	-0,57
34,7	0,001878	-2,73	0,29	-0,54
39,8	0,002154	-2,67	0,30	-0,52
50,0	0,002706	-2,57	0,30	-0,52
60,1	0,003253	-2,49	0,31	-0,51
70,1	0,003794	-2,42	0,32	-0,49
80,4	0,004352	-2,36	0,33	-0,48
90,5	0,004899	-2,31	0,32	-0,49
100,6	0,005445	-2,26	0,32	-0,49
120,7	0,006533	-2,18	0,34	-0,47
140,3	0,007594	-2,12	0,36	-0,44
160,5	0,008688	-2,06	0,37	-0,43
181,0	0,009797	-2,01	0,38	-0,42
201,1	0,010885	-1,96	0,40	-0,40

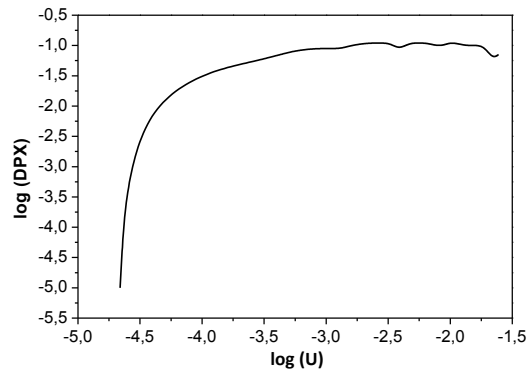


Figura II.1.2.1: Curva de fluidización experimental del CMK-3.

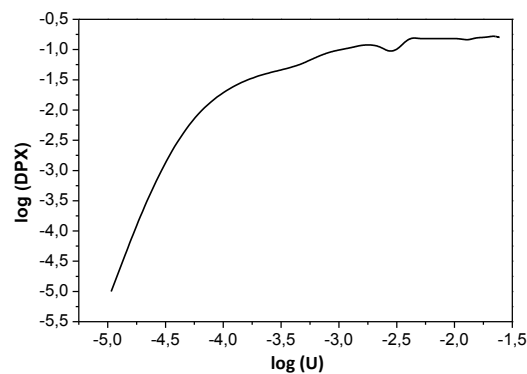


Figura II.1.2.2: Curva de fluidización experimental del CMK-5.

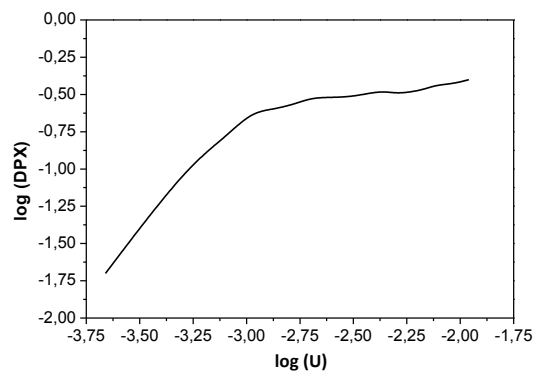


Figura II.1.2.3: Curva de fluidización experimental del Vulcan.

II.1.3 ANÁLISIS DE FLUIDIZACIÓN TRAS REACCIÓN

Con el objetivo de verificar que tras el proceso de DCM los materiales carbonosos empleados no fluidizan adecuadamente se realizó la curva de fluidización de uno de los materiales tras reacción, concretamente al CMK-3 tras haber sido sometido al proceso de DCM a 965 °C. Los resultados de fluidización se muestran en la Tabla II.1.3.1 y en la Figura II.1.3.1. Se observa cómo el material no presenta una curva de fluidización típica dada la necesidad de grandes velocidades de paso de gas portador con el objetivo de que el material empiece a fluidizarse.

Tabla II.1.3.1: Datos de fluidización experimental para el CMK-3 tras haber sido sometido a la reacción de DCM a 965 °C.

$Q (N_2) / mL \cdot min^{-1}$	$U (N_2) / m \cdot s^{-1}$	$\log(U (N_2))$	DPX / mbar	$\log (DPX)$
0,2	0,000011	-4,97	0,01	-2,00
4,1	0,000222	-3,65	0,01	-2,00
9,2	0,000498	-3,30	0,01	-2,00
14,4	0,000779	-3,11	0,02	-1,70
19,5	0,001056	-2,98	0,02	-1,70
24,6	0,001332	-2,88	0,01	-2,00
29,7	0,001608	-2,79	0,02	-1,70
40,0	0,002165	-2,66	0,02	-1,70
50,0	0,002706	-2,57	0,03	-1,52
60,1	0,003253	-2,49	0,03	-1,52
70,2	0,003800	-2,42	0,03	-1,52
80,3	0,004347	-2,36	0,03	-1,52
90,6	0,004904	-2,31	0,04	-1,40
100,6	0,005445	-2,26	0,05	-1,30
120,7	0,006533	-2,18	0,04	-1,40
140,5	0,007605	-2,12	0,04	-1,40
160,6	0,008693	-2,06	0,05	-1,30
181,0	0,009797	-2,01	0,05	-1,30
201,1	0,010885	-1,96	0,06	-1,22
241,7	0,013083	-1,88	0,06	-1,22
281,8	0,015253	-1,82	0,07	-1,15
342,3	0,018528	-1,73	0,09	-1,05
402,5	0,021787	-1,66	0,11	-0,96
453,0	0,024520	-1,61	0,12	-0,92

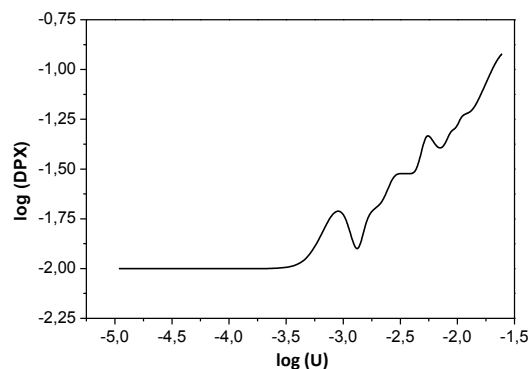


Figura II.1.3.1: Curva de fluidización experimental del CMK-3 tras haber sido sometido a la reacción de DCM a 965 °C.

III.1 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS CATALÍTICOS EN TÉRMINOS DE CAUDALES MOLARES

III.1.1 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

En las Figuras III.1.1.1 y III.1.1.2 se muestra la variación del caudal molar con el tiempo y la temperatura para los materiales tipo CMK. En las Figuras (a), (b), (c) y (d) se muestran los mmol/min de H₂, C₂H₆, C₂H₄ y CH₄ respectivamente.

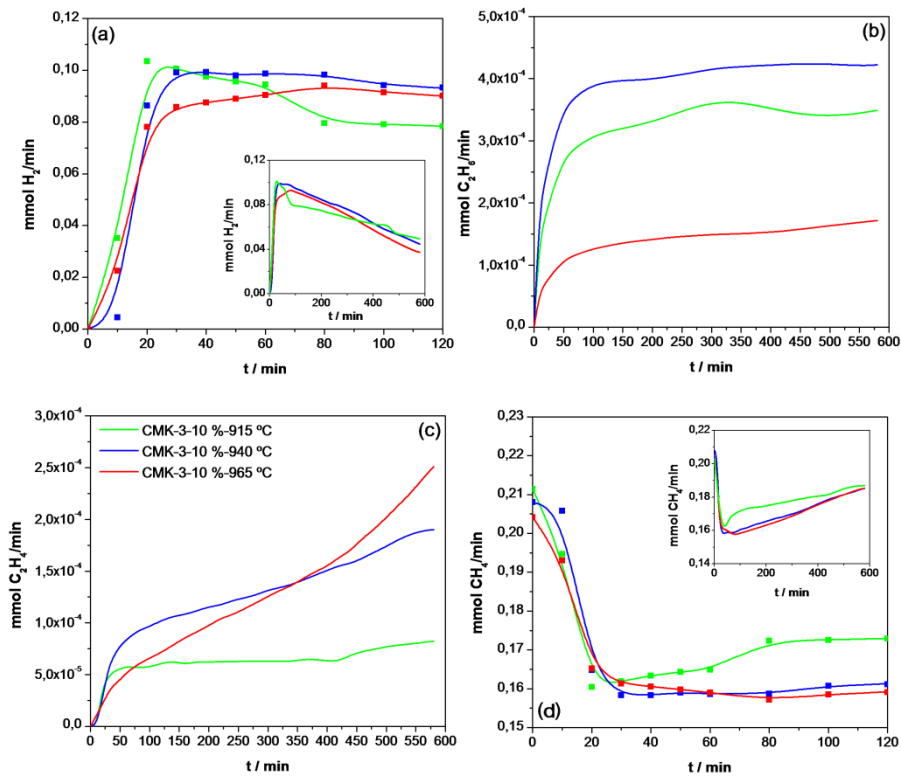


Figura III.1.1.1: Caudales molares de (a) hidrógeno, (b) etano, (c) etileno y (d) metano para los ensayos catalíticos realizados con CMK-3 a 915°C, 940°C y 965°C.

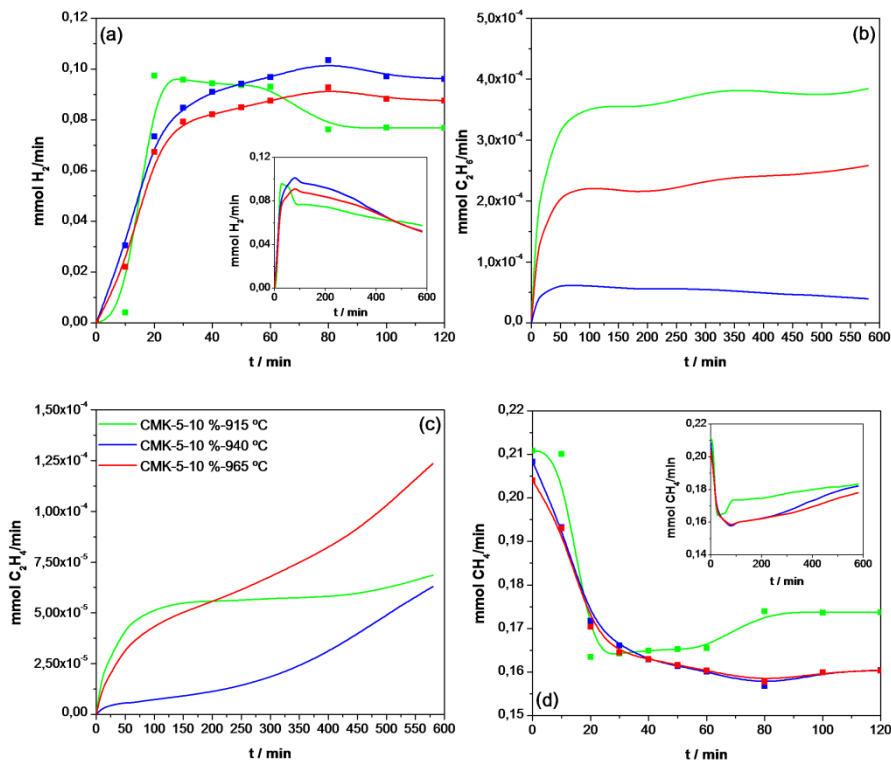


Figura III.1.1.2: Caudales molares de (a) hidrógeno, (b) etano, (c) etileno y (d) metano para los ensayos catalíticos realizados con CMK-5 a 915°C, 940°C y 965°C.

III.1.2 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES FLUIDODINÁMICAS DE REACCIÓN

En la Figura III.1.2.1 se muestra la variación del caudal molar con el tiempo y el tipo de lecho (fijo o fluidizado) para el negro de carbono Vulcan. En las Figuras (a), (b), (c) y (d) se muestran los mmol/min de H₂, C₂H₆, C₂H₄ y CH₄ respectivamente.

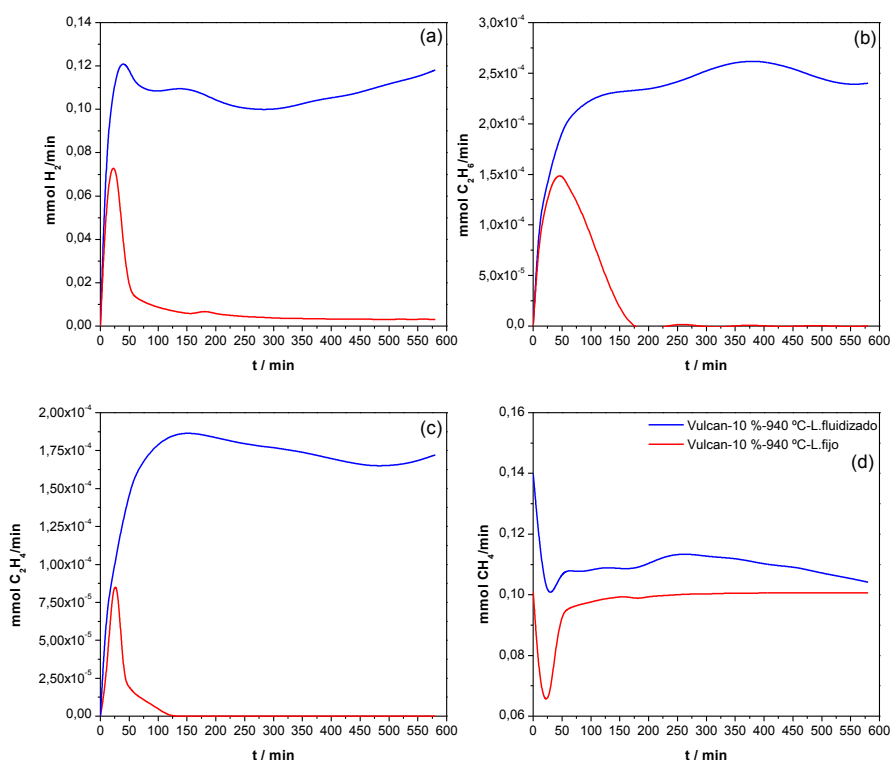


Figura III.1.2.1: Caudales molares de (a) hidrógeno, (b) etano, (c) etileno y (d) metano para los ensayos catalíticos realizados con Vulcan empleando lecho fluidizado y lecho fijo.

III.1.3 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS CATALIZADORES

En las Figuras III.1.3.1, III.1.3.2 y III.1.3.3 se muestra la variación del caudal molar con el tiempo para los materiales carbonosos CMK a las temperaturas de 915 °C y 965 °C y para los materiales carbonosos CMK y Vulcan a la temperatura de 940 °C. En las Figuras (a), (b), (c) y (d) se muestran los mmol/min de H₂, C₂H₆, C₂H₄ y CH₄ respectivamente.

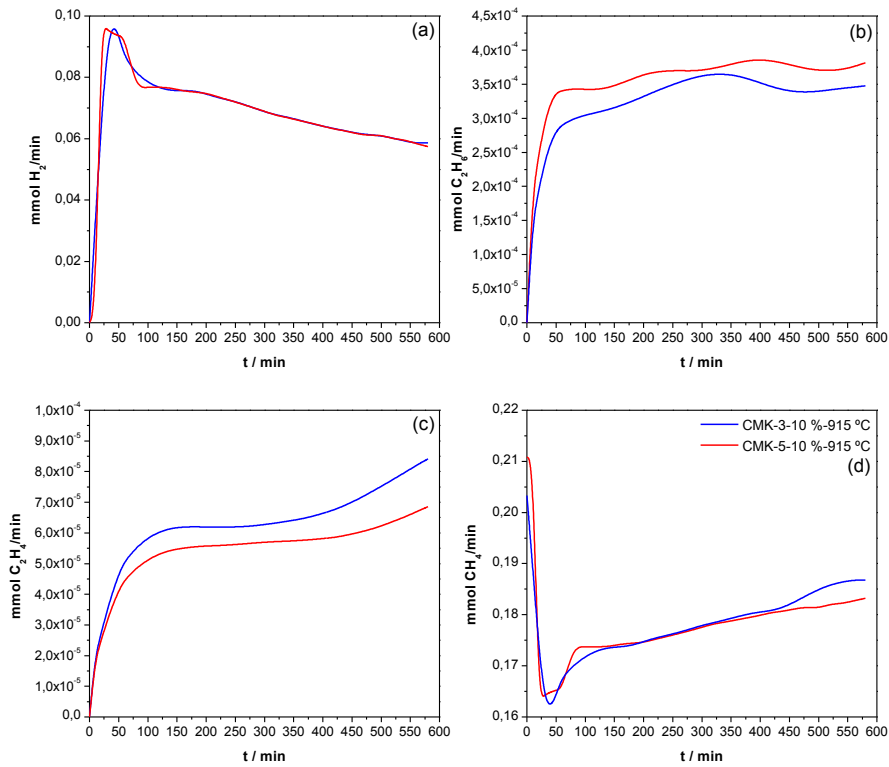


Figura III.1.3.1: Caudales molares de (a) hidrógeno, (b) etano, (c) etileno y (d) metano para los ensayos catalíticos realizados con CMK-3 y CMK-5 a 915°C.

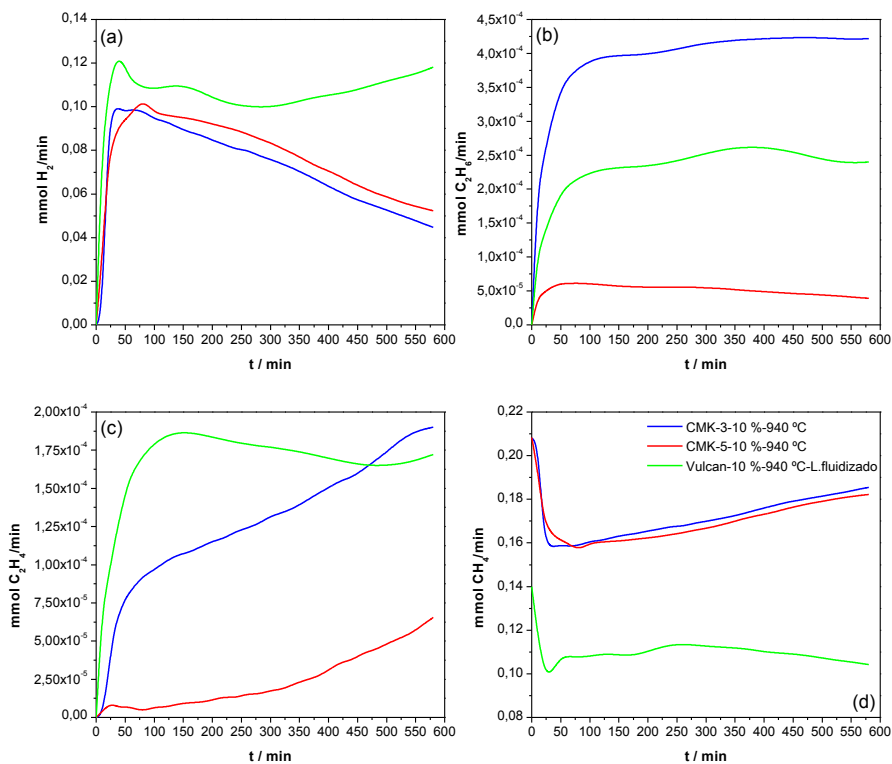


Figura III.1.3.2: Caudales molares de (a) hidrógeno, (b) etano, (c) etileno y (d) metano para los ensayos catalíticos realizados con CMK-3, CMK-5 y Vulcan a 940°C.

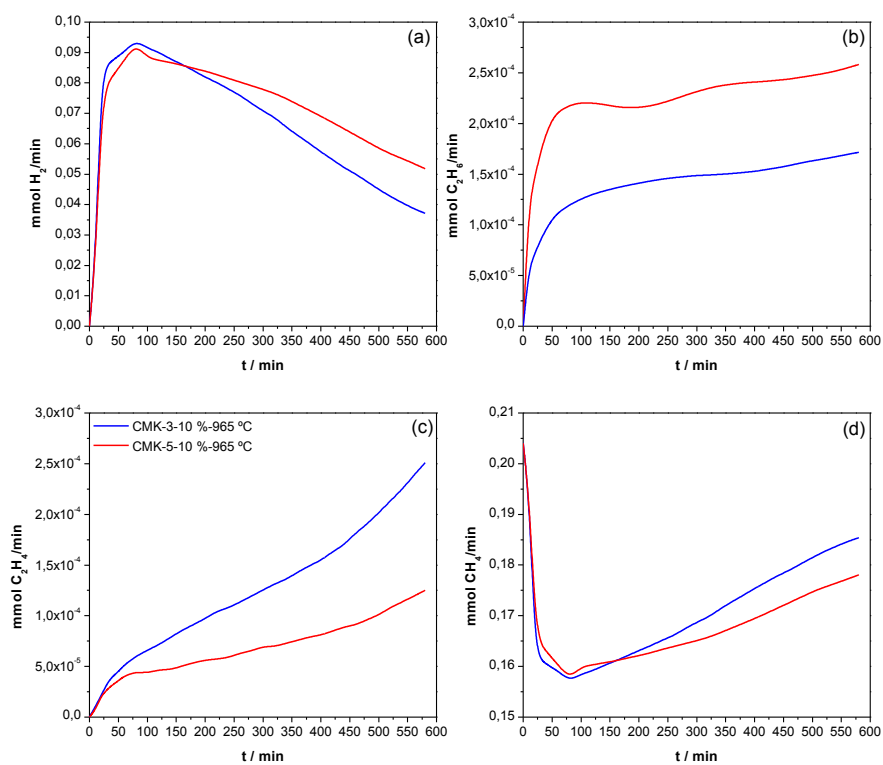


Figura III.1.3.3: Caudales molares de (a) hidrógeno, (b) etano, (c) etileno y (d) metano para los ensayos catalíticos realizados con CMK-3 y CMK-5 a 965°C.