



# Descarbonización de hidrocarburos ¿Una respuesta al calentamiento global?

*David Serrano*

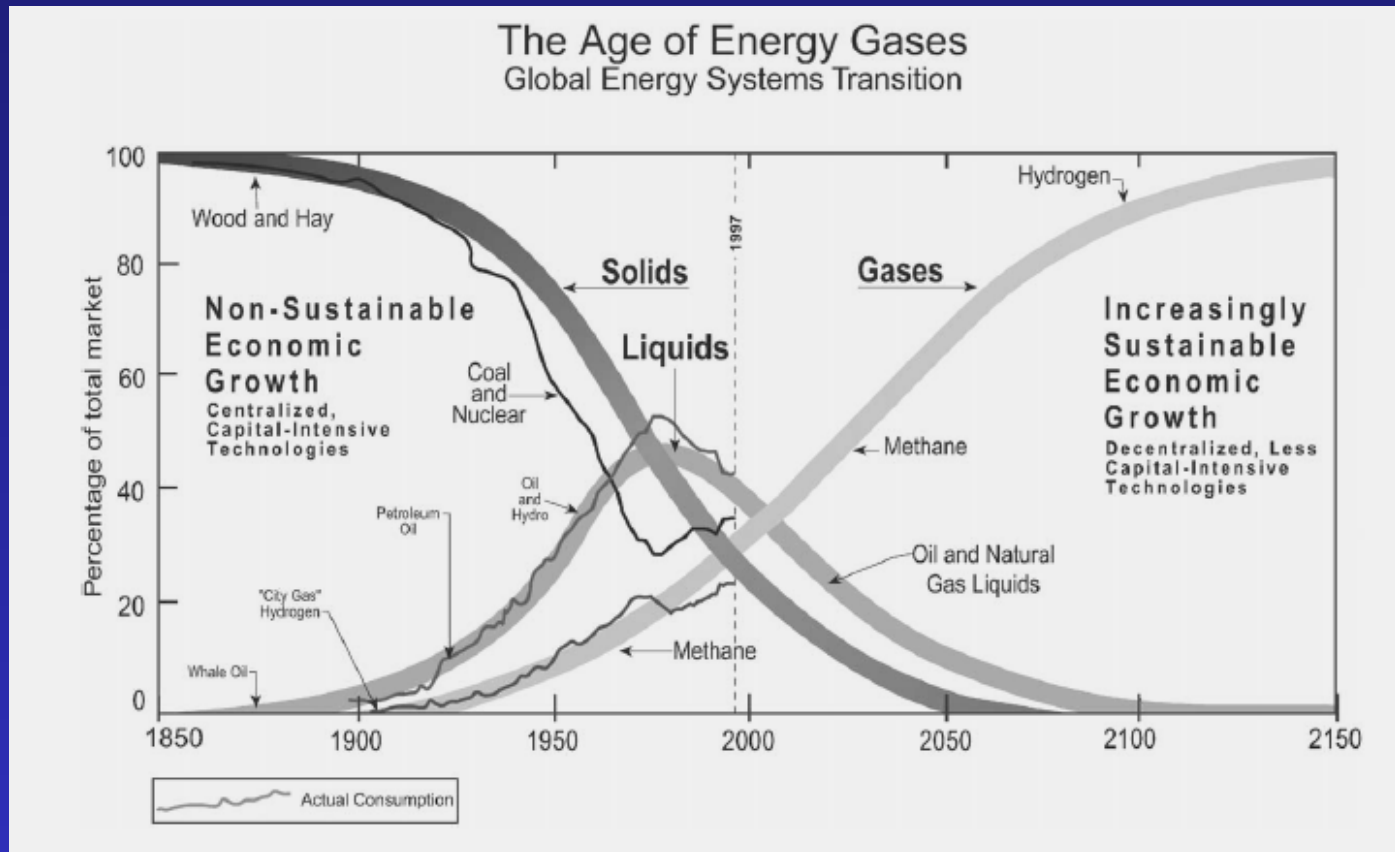
Departamento de Tecnología Química y Ambiental  
Universidad Rey Juan Carlos

Instituto IMDEA Energía, Comunidad de Madrid

# Interés del hidrógeno como vector energético

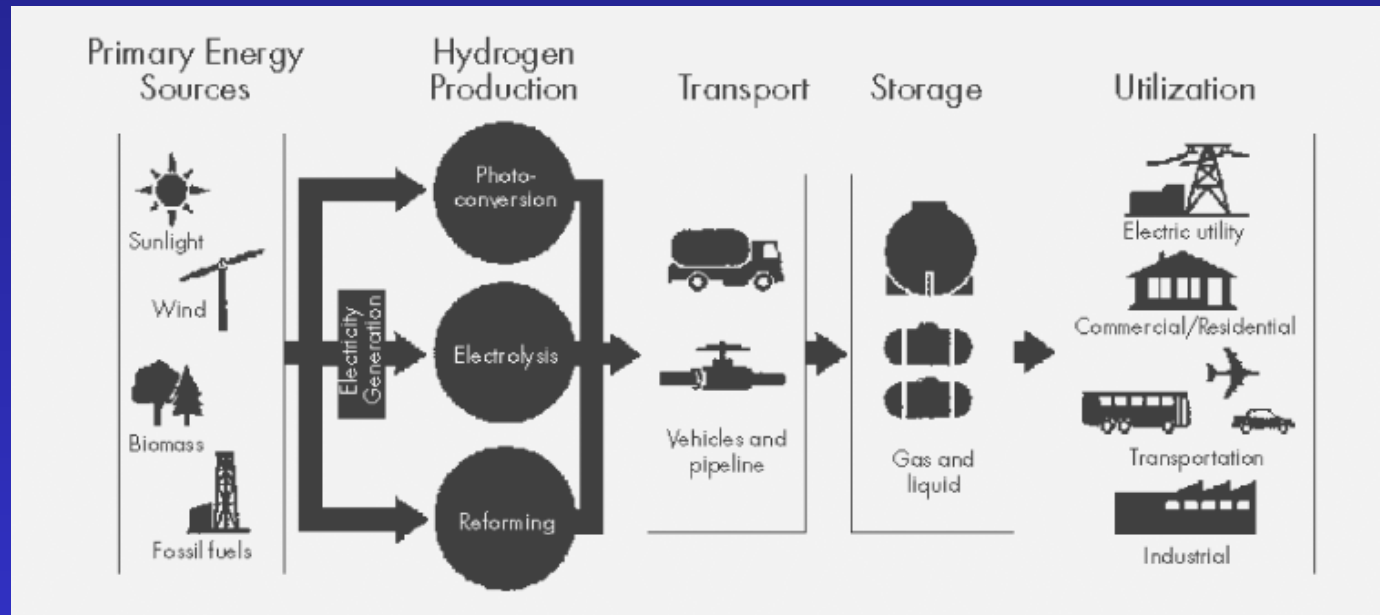
- El producto de la utilización del hidrógeno como combustible es agua. No se producen, por tanto, emisiones de sustancias contaminantes. Tampoco se generan gases de efecto invernadero.
- Se puede utilizar como combustible en una amplia variedad de sistemas: motores, turbinas y pilas de combustible.
- La transformación hidrógeno/electricidad tiene lugar en ambas direcciones con una elevada eficacia.
- Se puede transportar largas distancias en fase gas o en fase líquida.
- A diferencia de la energía eléctrica, el hidrógeno se puede acumular y almacenar en grandes cantidades.

# Evolución temporal en el uso de combustibles

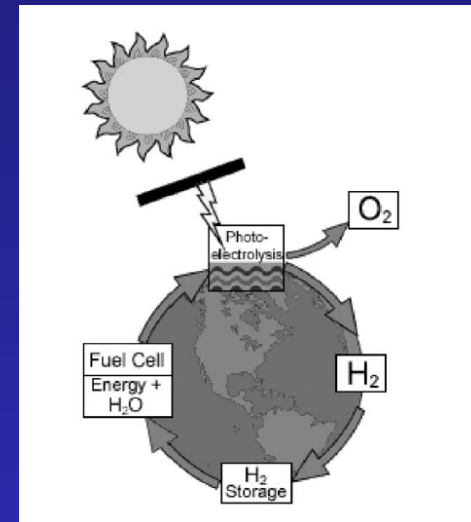
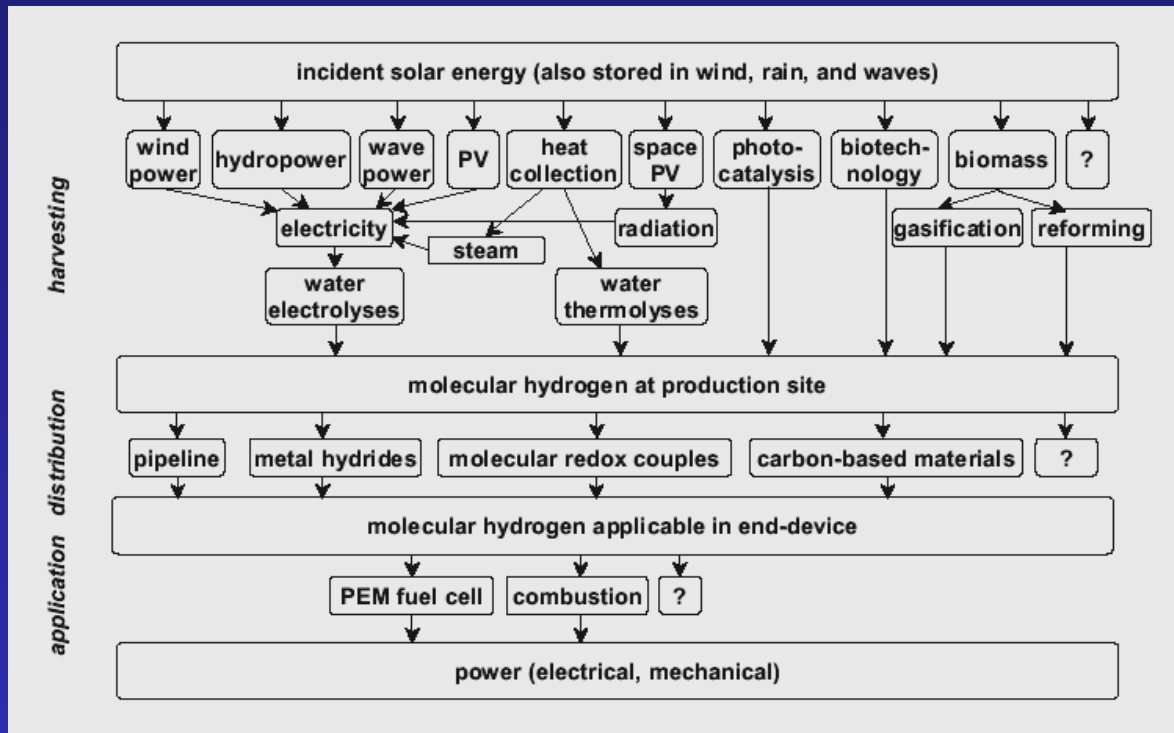


# El hidrógeno como vector energético

- El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo.
- Actualmente no se encuentra libre en la Tierra.
- No se puede considerar una fuente de energía primaria.
- Teóricamente, se puede obtener a partir de una amplia variedad de fuentes de energía.
- Es renovable y limpio si la fuente de energía de la que procede lo es.



# Obtención de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables



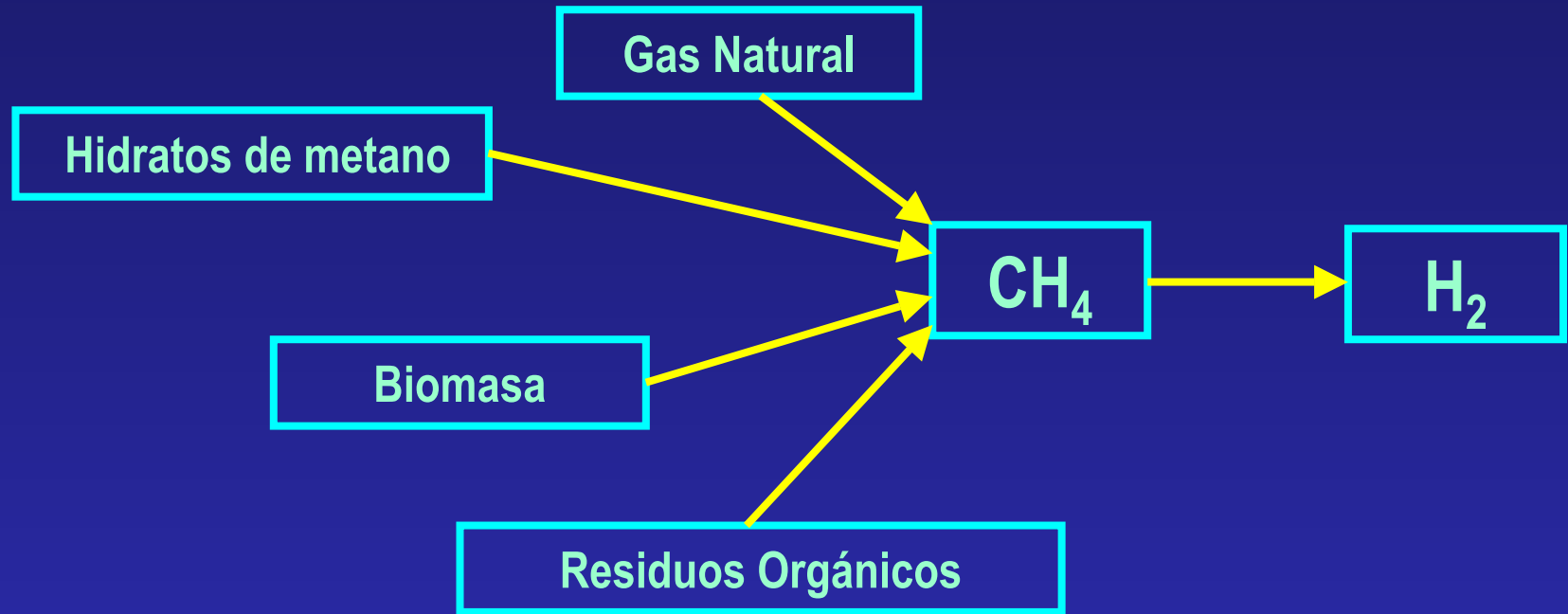
Producción actual de H<sub>2</sub>: 95% a partir de combustibles fósiles

# Alternativas de producción de H<sub>2</sub> libres de emisiones de CO<sub>2</sub>

- Ciclos termoquímicos
- Fotodescomposición de agua
- Descomposición de CH<sub>4</sub>

Programa PHISICO2 financiado por la CM  
URJC, ICP-CSIC, CIEMAT, INTA  
REPSOL YPF, HYNERGREEN

# Producción de hidrógeno a partir de metano



- Actualmente la mayor parte del hidrógeno se produce por reformado de gas natural con vapor de agua (MSR)
- Disponibilidad de gas natural: R/P = 65 años
- El metano es el producto principal de la degradación anaerobia de biomasa y residuos orgánicos.
- Existen enormes reservas de metano en forma de hidratos en los sedimentos marinos y en el permafrost.

# Procesos de producción de hidrógeno a partir de metano

## A) Reformado con vapor de agua (MSR)



**Co-producto: CO<sub>2</sub> (gas)**    CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> : 2.75 (masa)  
CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> : 5.5 (masa)

## B) Descomposición (MD)



**Co-producto: C (sólido)**    C / CH<sub>4</sub> : 0.75 (masa)  
C / H<sub>2</sub> : 3.0 (masa)



# Comparación de los procesos MSR y MD

	<b>MSR</b>	<b>MD</b>
- Moles H <sub>2</sub> producidos por mol CH <sub>4</sub>	4	2
- Moles CO <sub>2</sub> producidos por mol CH <sub>4</sub>	1	0
- Entalpía de reacción (kcal / mol CH <sub>4</sub> )	39,31	17,8
- Producción de vapor de agua	Si	No
- Temperatura (°C)	800 – 1000	600 - 1500
- Presión (atm)	30 - 60	1 – 5
- Etapas	2	1
- Separación CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub>	Si	No
- Proporción de energía contenida en el H <sub>2</sub>	100%	60%
- Eficiencia térmica sin captura de CO <sub>2</sub>	70%	45%
- Eficiencia térmica neta (captura y secuestro)	55%	45%
- Valor del co-producto	0	significativo
- Efectos medioambientales	probables	mínimos

# Comparación de los procesos MSR y MD

Principal inconveniente del proceso MD:

**No se aprovecha la energía contenida en el carbono**

Principal ventaja del proceso MD:

**El co-producto es un sólido sin impacto ambiental y con potenciales aplicaciones comerciales**

# Eficiencia energética del proceso MD

- Energía contenida en el  $H_2$  respecto de la del  $CH_4$ :  
60 %
- Eficiencia térmica teniendo en cuenta el calor de la reacción de descomposición:  
51 %
- Eficiencia térmica teniendo en cuenta la energía de calefacción y procesado del metano:  
45 %
- Eficiencia térmica con solarización del proceso:  
55 – 60%

# Viabilidad económica del proceso en función del valor del carbono co-producto

Precio C (\$ / lb)	Precio H <sub>2</sub> (\$ / MBtu)
0	23
0,2	13,4
0,3	8,5

Mercado del negro de carbono y de otros materiales carbonosos limitado

**2 millones t /año de negro de carbono en USA**

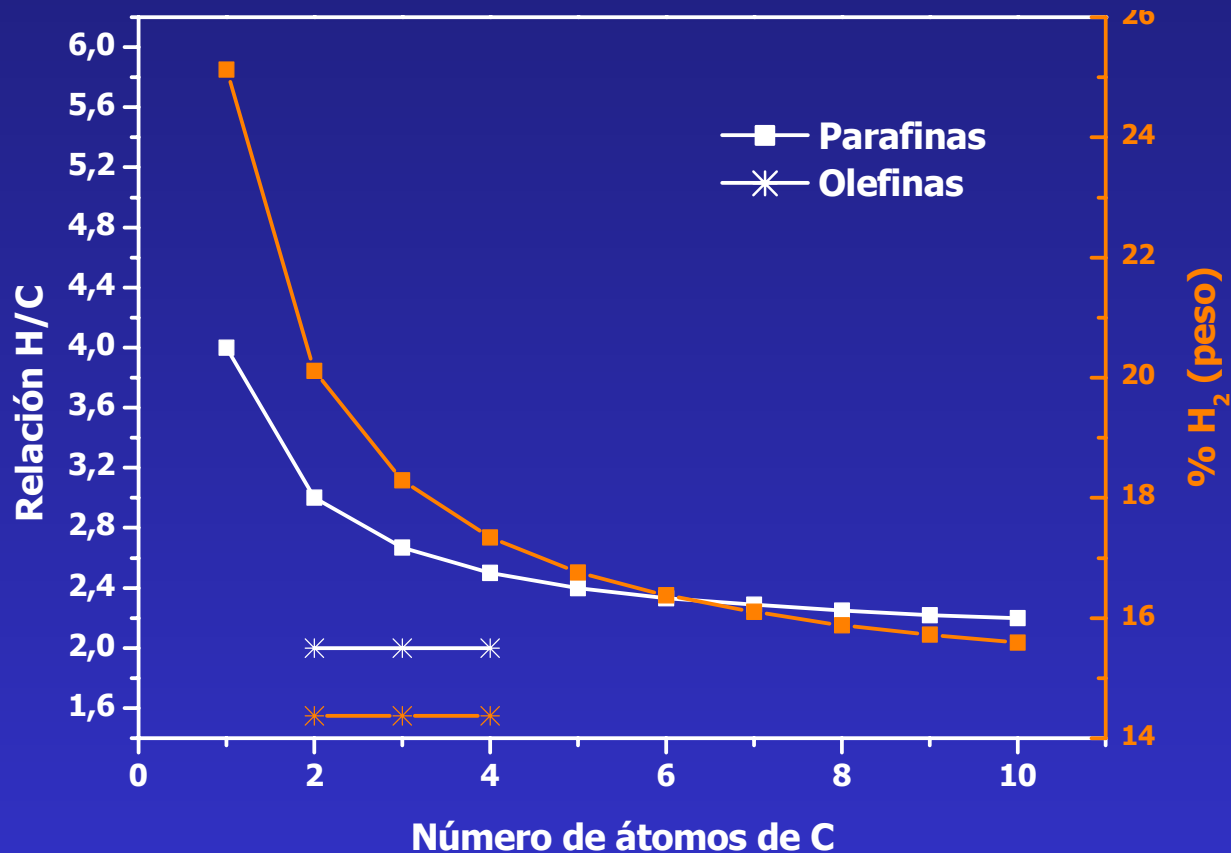
Necesidad de desarrollar nuevas aplicaciones de gran volumen de consumo

**Material de construcción**

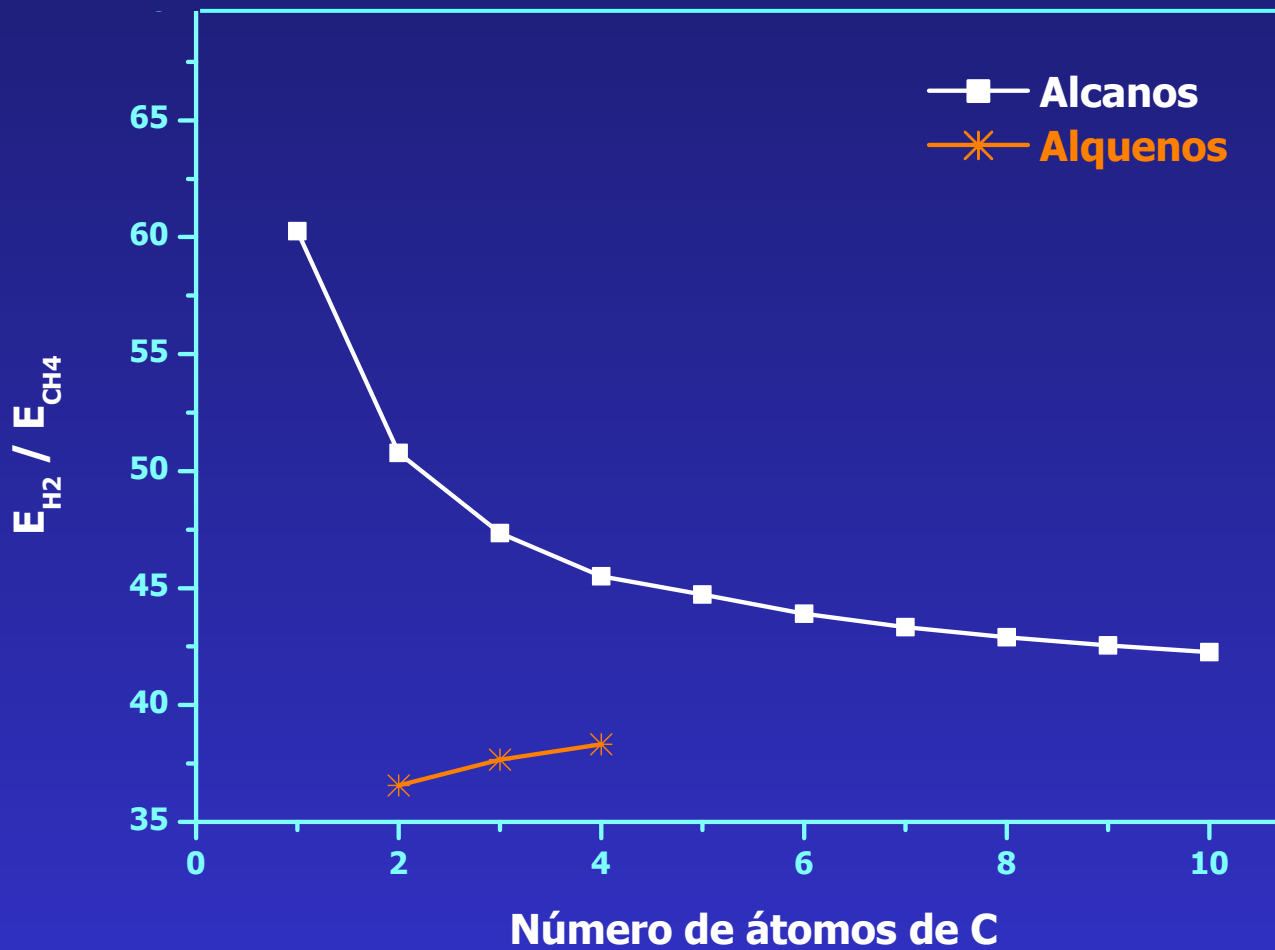
**Aditivo de suelos**

# Producción de H<sub>2</sub> por descomposición de hidrocarburos

Otros HC utilizables como materia prima en la producción de H<sub>2</sub>  
etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), butanos (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)



# Producción de H<sub>2</sub> por descomposición de hidrocarburos



# Aspectos cinéticos y termodinámicos de la descomposición de metano

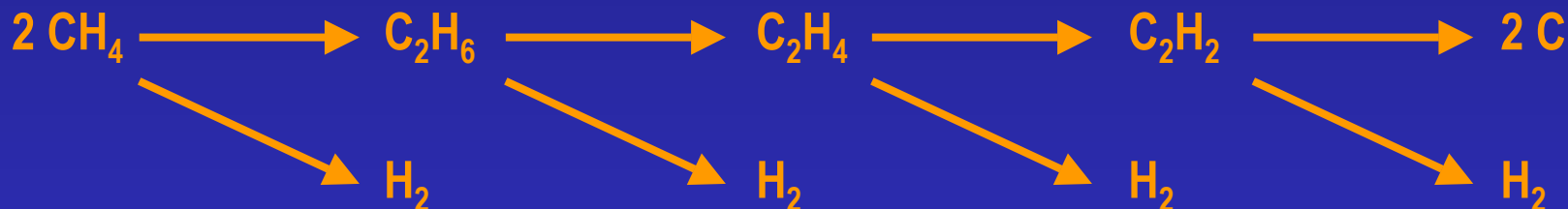
Reacción reversible a temperaturas bajas y moderadas

Conversión completa para  $T > 1300 \text{ K}$

No está cinéticamente favorecida

Necesidad de operar a  $T > 1500 \text{ K}$  para incrementar la velocidad

Mecanismo de reacción simplificado



# Alternativas para la producción de $H_2$ por descomposición de $CH_4$

## A) Descomposición térmica

- Procesos comerciales: producción de negro de carbono
- Es necesario alcanzar temperaturas muy elevadas (1200-1700°C)
- Materiales especiales para la construcción del reactor
- Pérdidas de energía importantes: baja eficiencia energética

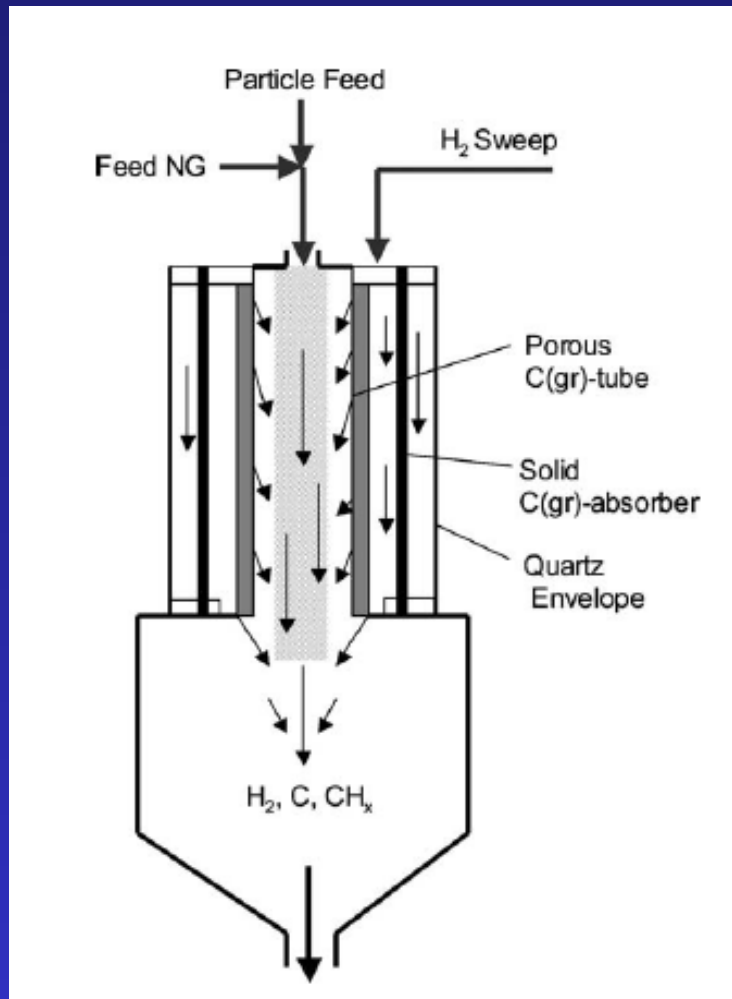
## B) Descomposición catalítica

- Temperaturas de operación más bajas (500-950°C)
- Catalizadores metálicos: Ni, Co, Fe, Pd
  - elevada actividad
  - producción de nanotubos de carbono
  - desactivación rápida de los catalizadores
- Catalizadores carbonosos



# Descomposición térmica de $\text{CH}_4$

## Reactor de pared fluida



- Pared del reactor porosa y flujo radial de gas de arrastre: evitar la formación de depósitos de carbono.
- Calefacción eléctrica: consumo energético muy elevado
- Precalentación de la corriente alimento.

Desarrollado por la compañía Thagard

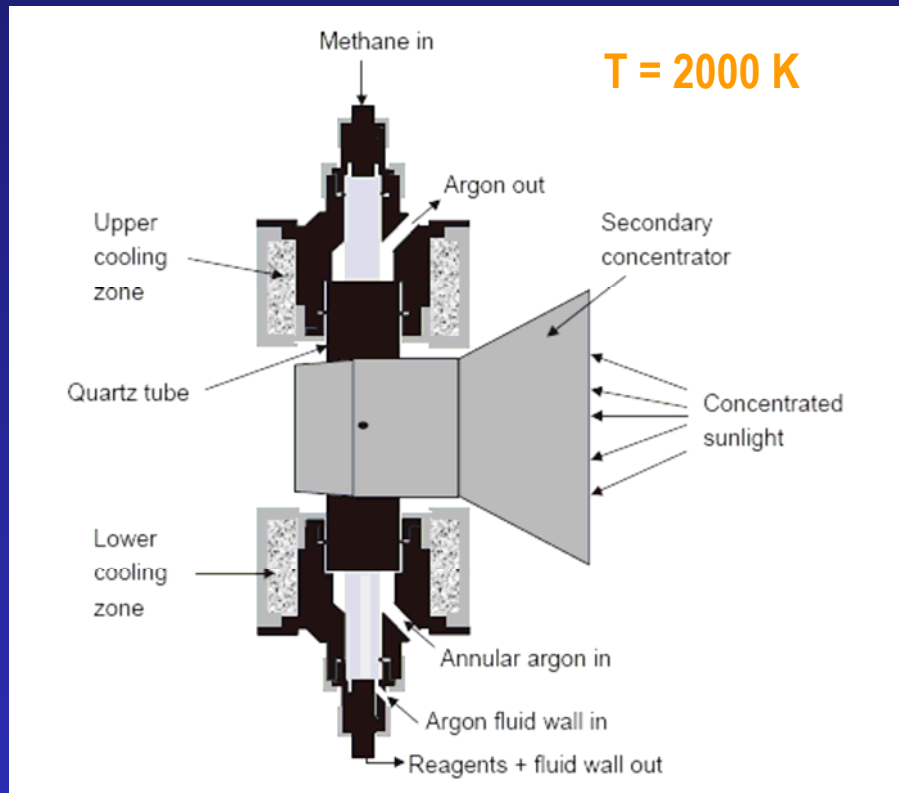
# Descomposición térmica de CH<sub>4</sub>

## Reactores solares

- Calefacción y calor de reacción aportados por radiación solar concentrada.
- Incremento de la eficiencia térmica: 45 → 60 %
- La calefacción directa del metano por la radiación solar no es viable ya que apenas presenta absorción.
- Calefacción de las paredes del reactor por radiación y de la corriente de gas por convección.
- Calefacción de partículas sólidas en suspensión por radiación y del gas por convección.

# Descomposición térmica de CH<sub>4</sub>

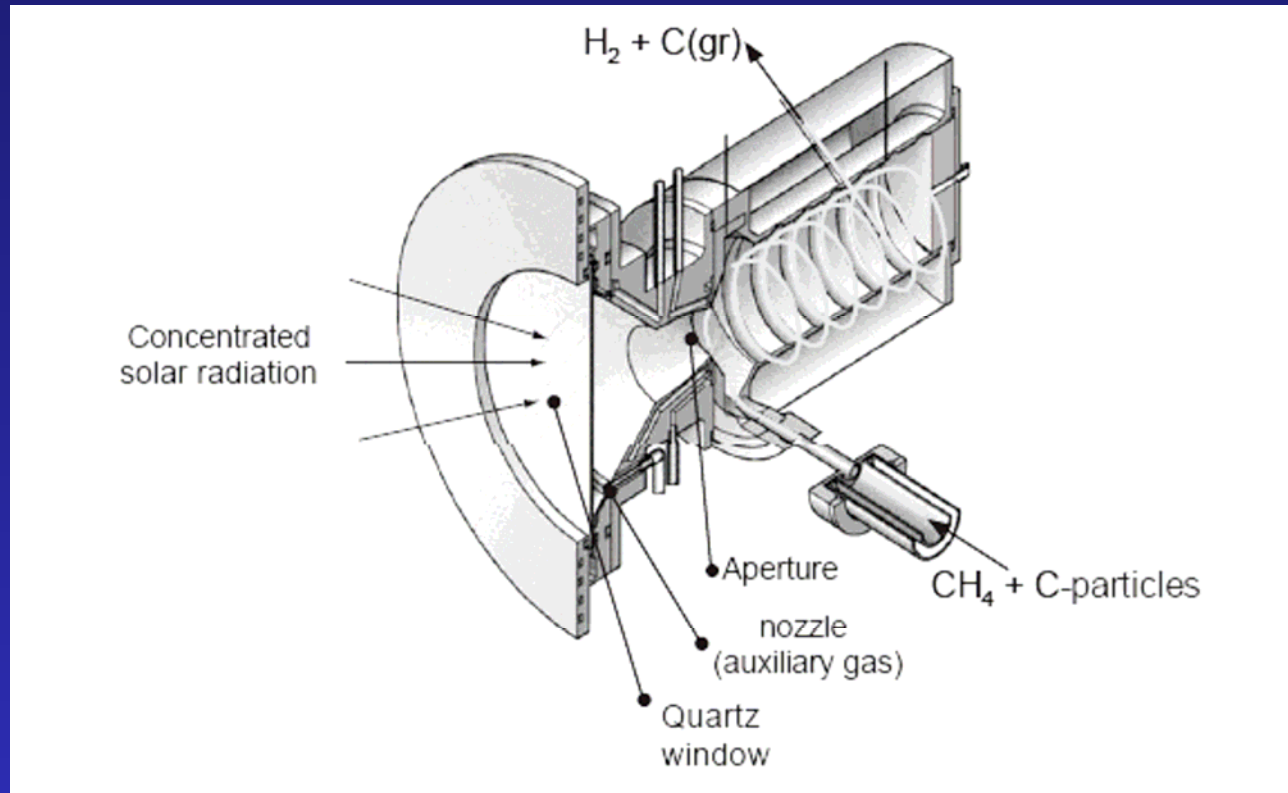
## Reactor solar de pared fluida



Desarrollado por la Universidad de Colorado, USA

# Descomposición térmica de $\text{CH}_4$

## Reactor solar de flujo en vórtice



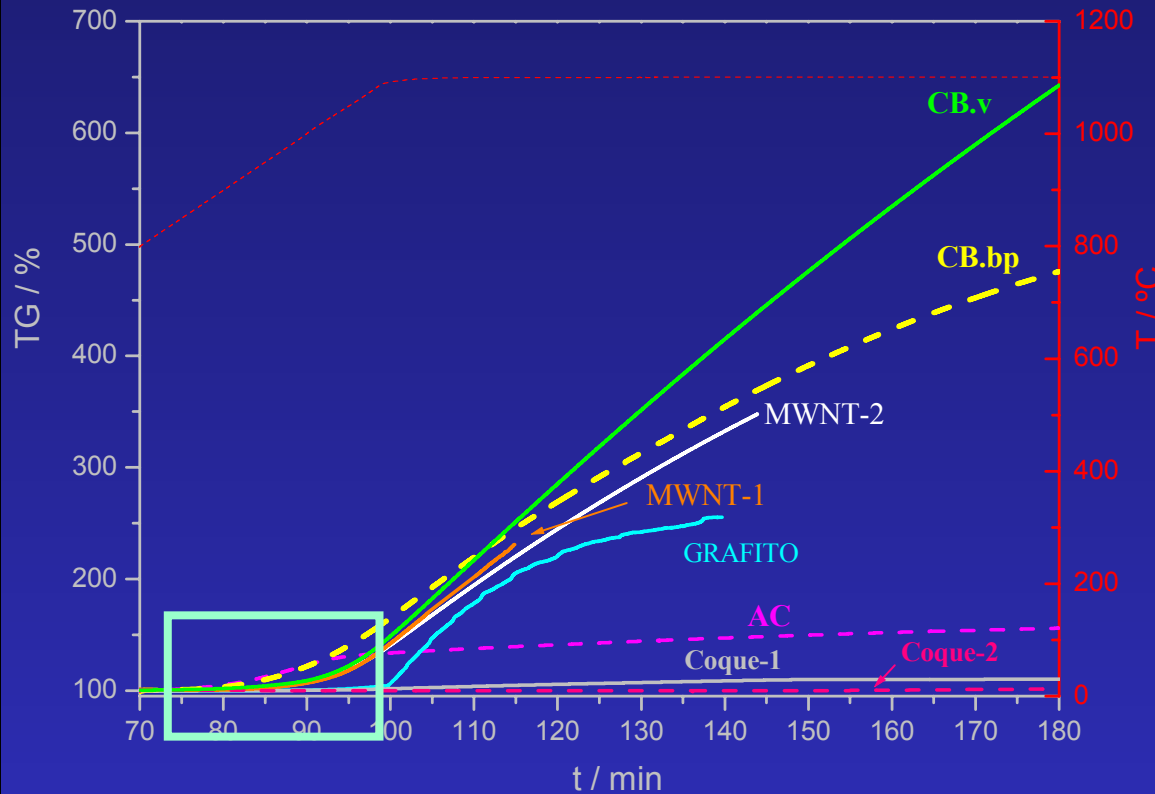
Desarrollado por el ETH, Suiza

# Descomposición de $\text{CH}_4$ sobre catalizadores carbonosos

- 1) Menor actividad que los catalizadores metálicos
- 2) Menor coste
- 3) Posibilidad de obtener el catalizador a partir del carbono producido en la reacción
- 4) Posibilidad de desarrollar un proceso autocatalítico
- 5) Gran variedad de materiales carbonosos con potenciales propiedades catalíticas:

carbones activos, negros de carbono, nanotubos de carbono, grafito, coques, etc.

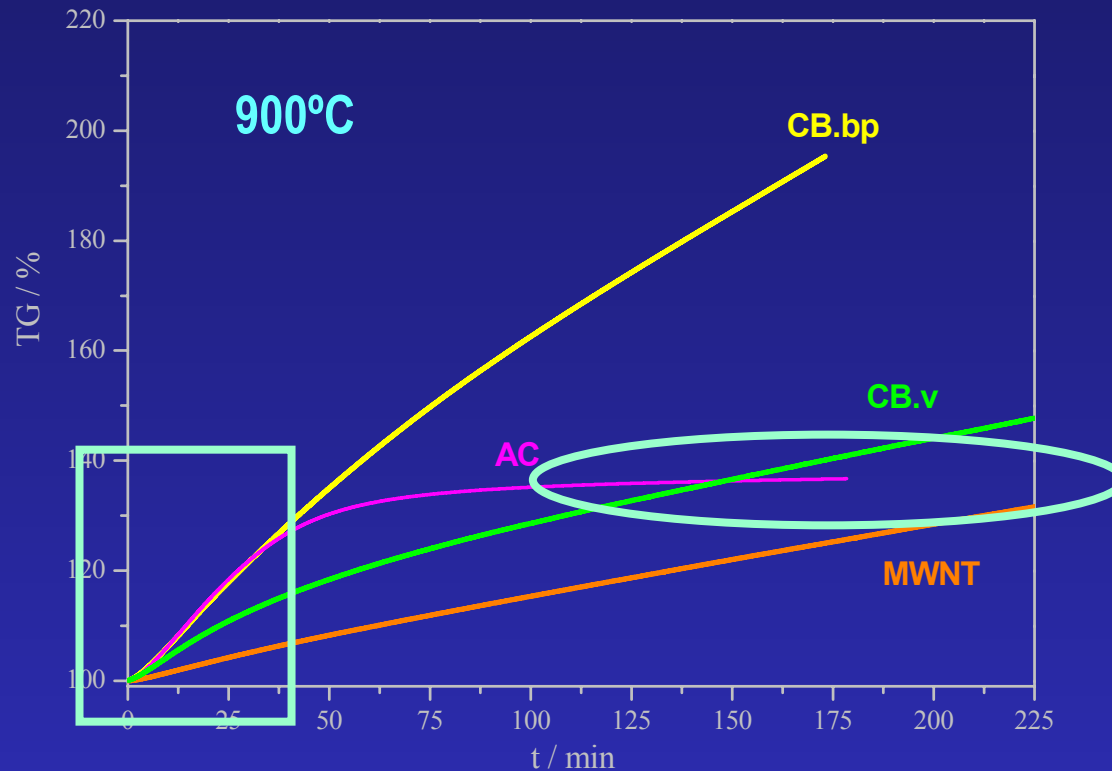
# Descomposición de CH<sub>4</sub> sobre catalizadores carbonosos



Catalizador	T <sub>umbral</sub> /°C
AC	779
CB.bp	778
CB.v	797
MWNT-1	869
MWNT-2	874
GRAPH	905
Coque-1	936
Coque-2	> 1100

Velocidad de producción de H<sub>2</sub>: 1,5 kg H<sub>2</sub> / kg cat. h

# Descomposición de CH<sub>4</sub> sobre catalizadores carbonosos



Orden de actividad inicial: AC ~ CB.bp > CB.v > MWNT

Similar al de  $T_{\text{umbral}}$

Orden de actividad final: CB.bp > CB.v > AC > MWNT

Desactivación de la muestra AC

# Conclusiones

- La descomposición de metano (térmica o catalítica) es una alternativa de producción de hidrógeno de interés a corto / medio plazo.
- Respecto del reformado con vapor de agua, la descomposición de metano presenta la ventaja de reducir drásticamente las emisiones de  $\text{CO}_2$ , aunque posee una menor eficiencia térmica.
- Las eficiencias térmicas de ambos procesos se aproximan cuando se incluye como requisito obligatorio la captura y confinamiento del  $\text{CO}_2$ .



# Conclusiones

- La producción de hidrógeno a partir de otros hidrocarburos está limitada por su menor contenido en  $H_2$  y, por tanto, su menor eficiencia térmica.
- La viabilidad económica de la producción de  $H_2$  por descomposición de metano depende en gran medida de la posible aplicación comercial del carbono co-producto.

# Contribución del carbón al consumo de energía primaria

