



Descarbonización de hidrocarburos ¿Una respuesta al calentamiento global?

David Serrano

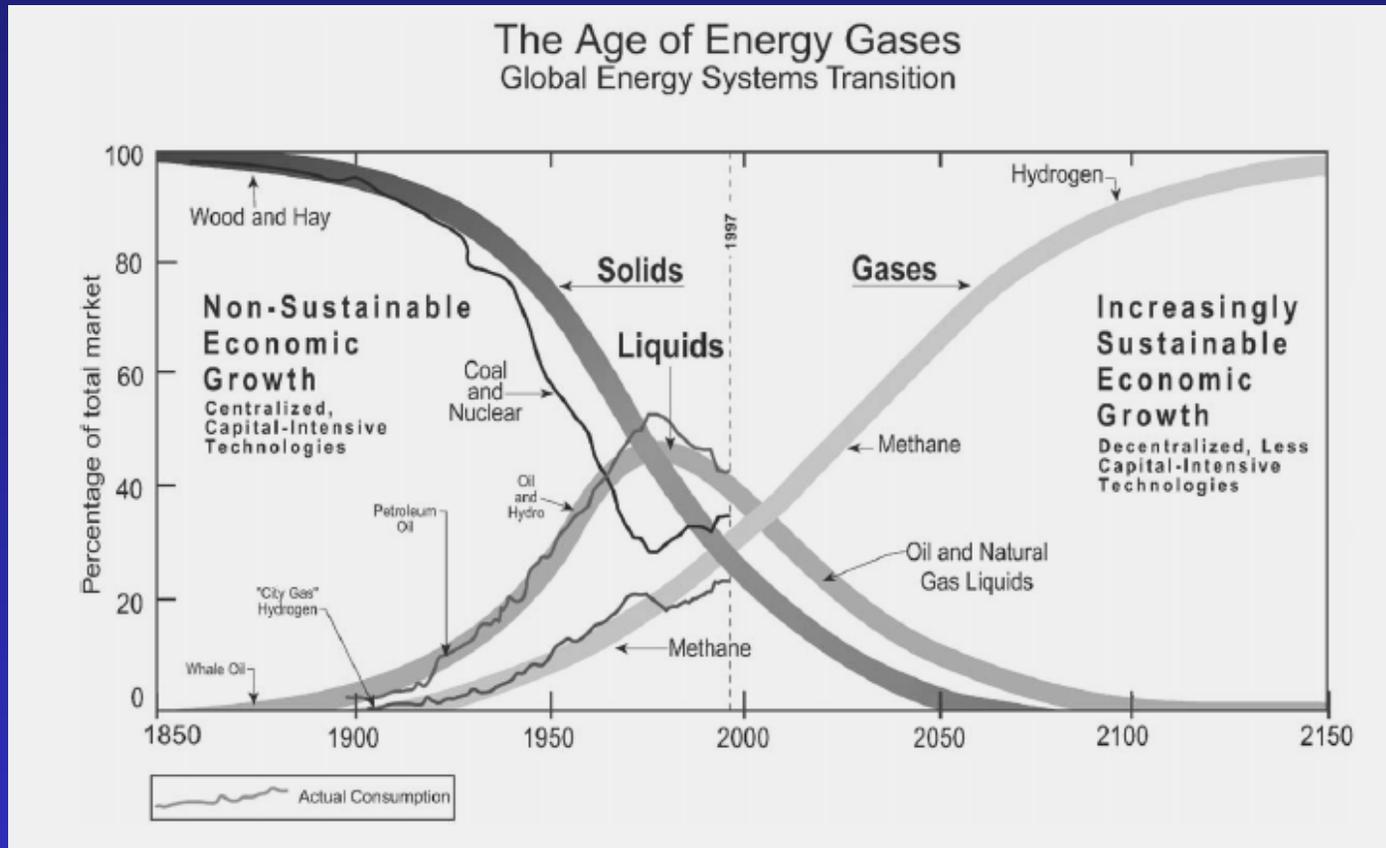
Departamento de Tecnología Química y Ambiental
Universidad Rey Juan Carlos

Instituto IMDEA Energía, Comunidad de Madrid

Interés del hidrógeno como vector energético

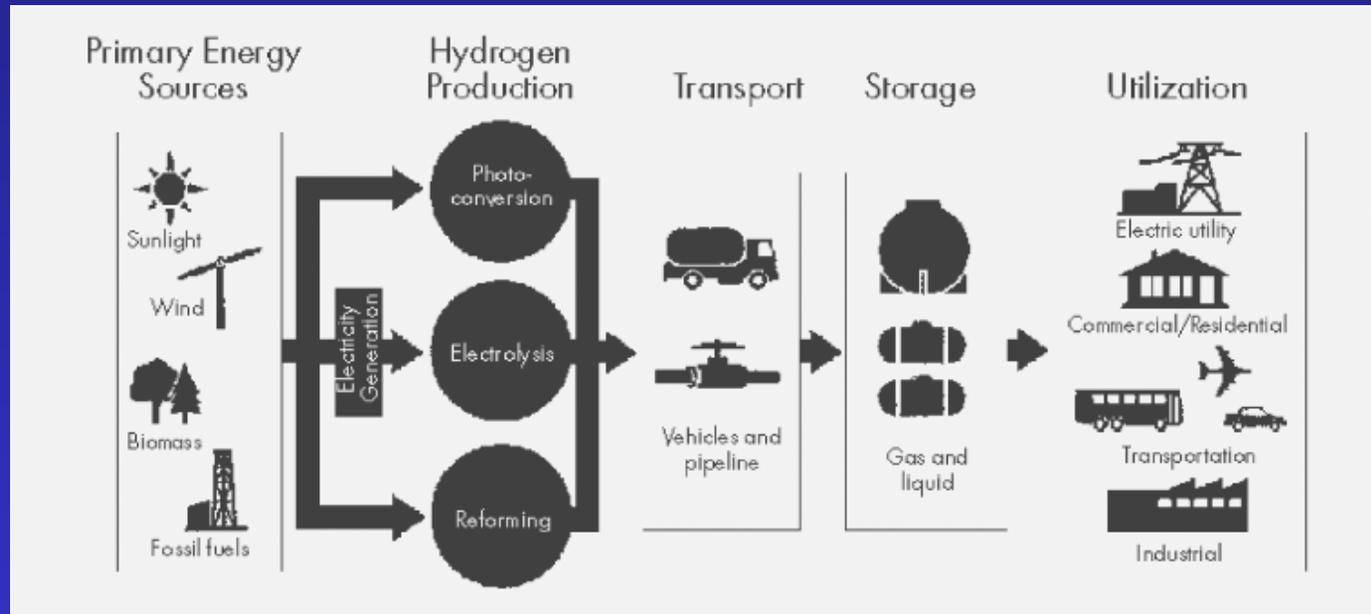
- El producto de la utilización del hidrógeno como combustible es agua. No se producen, por tanto, emisiones de sustancias contaminantes. Tampoco se generan gases de efecto invernadero.
- Se puede utilizar como combustible en una amplia variedad de sistemas: motores, turbinas y pilas de combustible.
- 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

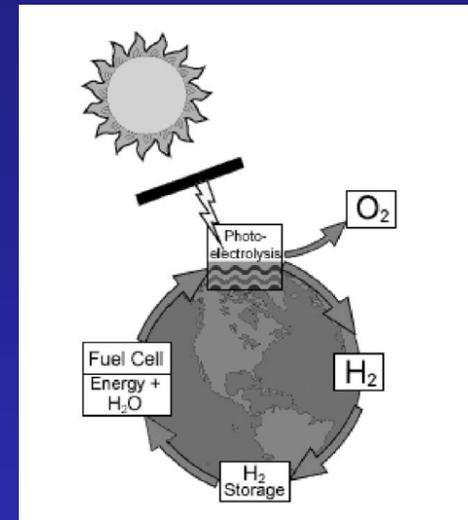
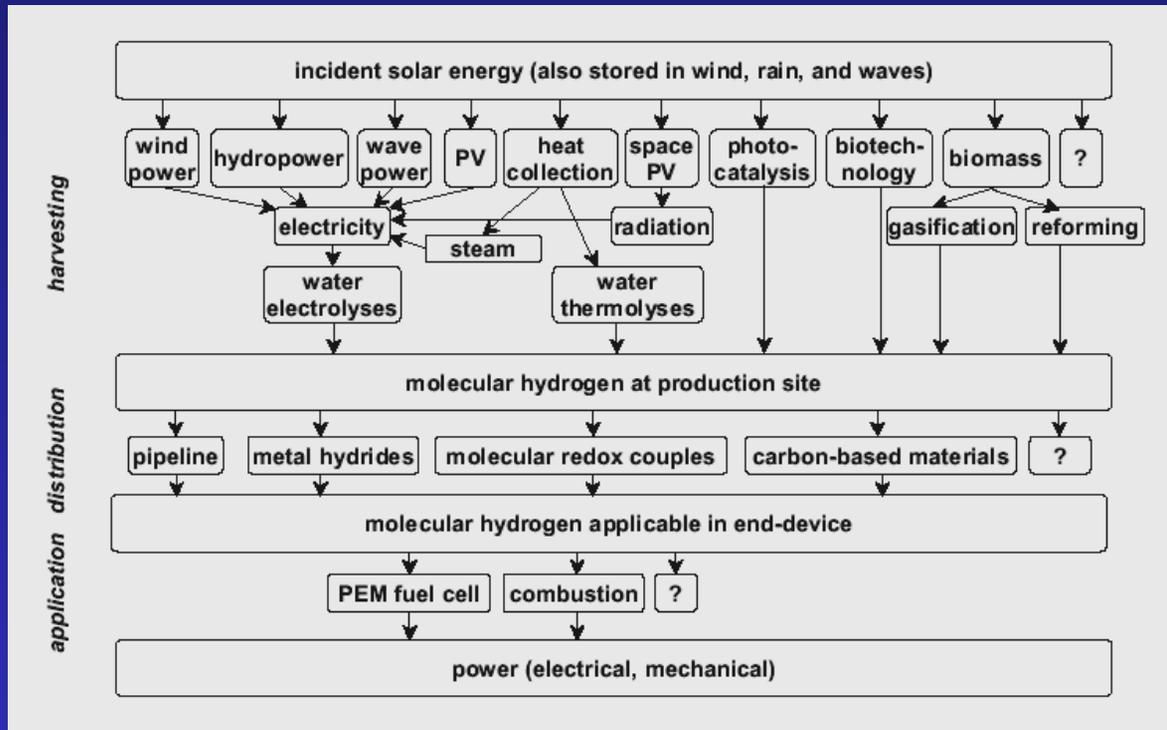


El hidrógeno como vector energético

- 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



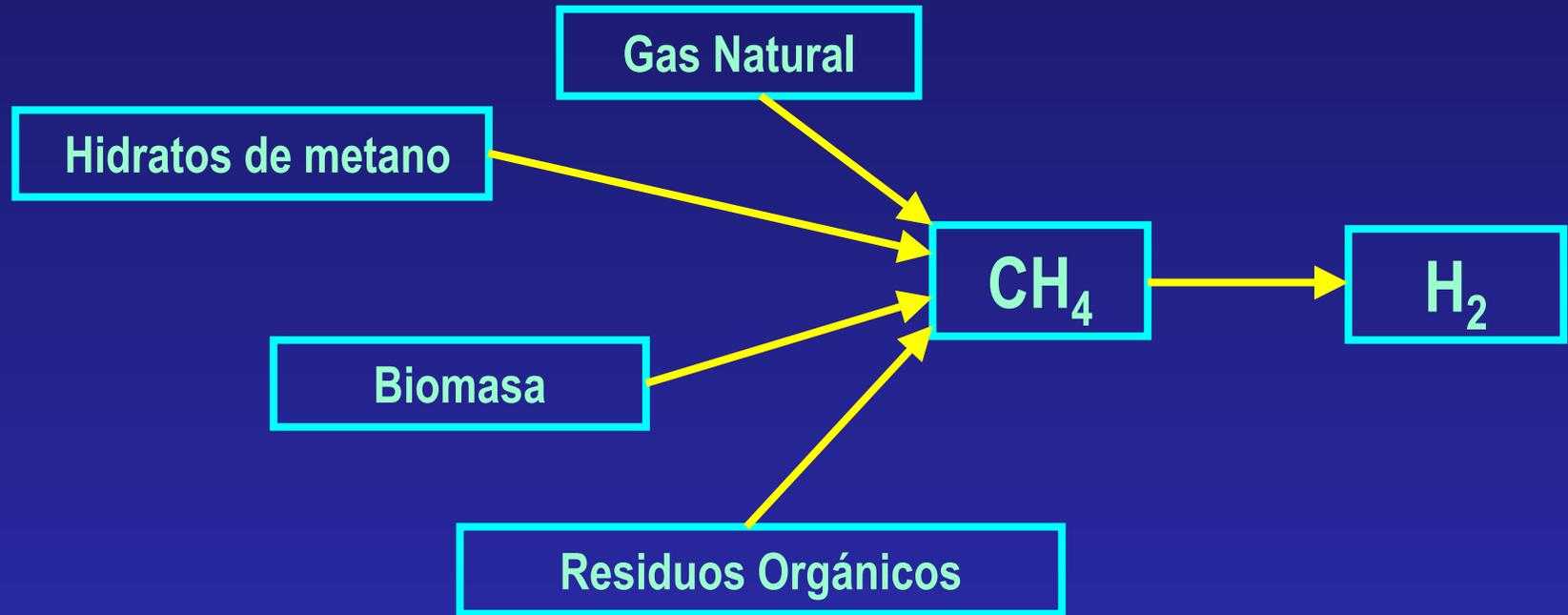
Producción actual de H_2 : 95% a partir de combustibles fósiles

Alternativas de producción de H₂ libres de emisiones de CO₂

- Ciclos termoquímicos
- Fotodescomposición de agua
- Descomposición de CH₄

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: CO₂ (gas) CO₂ / CH₄ : 2.75 (masa)
CO₂ / H₂ : 5.5 (masa)

B) Descomposición (MD)



Co-producto: C (sólido) C / CH₄ : 0.75 (masa)
C / H₂ : 3.0 (masa)

Comparación de los procesos MSR y MD

	MSR	MD
- Moles H ₂ producidos por mol CH ₄	4	2
- Moles CO ₂ producidos por mol CH ₄	1	0
- Entalpía de reacción (kcal / mol CH ₄)	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 ₂ / H ₂	Si	No
- Proporción de energía contenida en el H ₂	100%	60%
- Eficiencia térmica sin captura de CO ₂	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 ₂ (\$ / 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

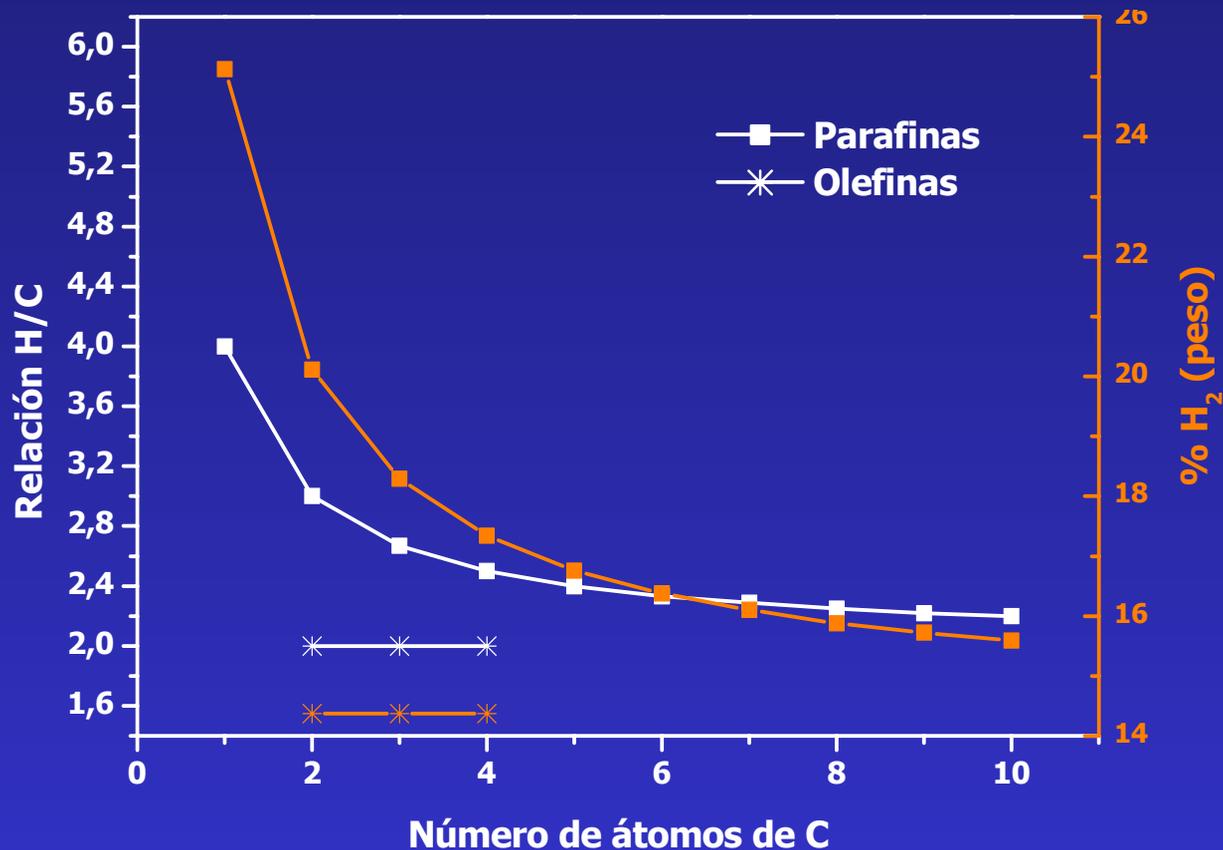
Necesidad de desarrollar nuevas aplicaciones de gran volumen de consumo

Material de construcción

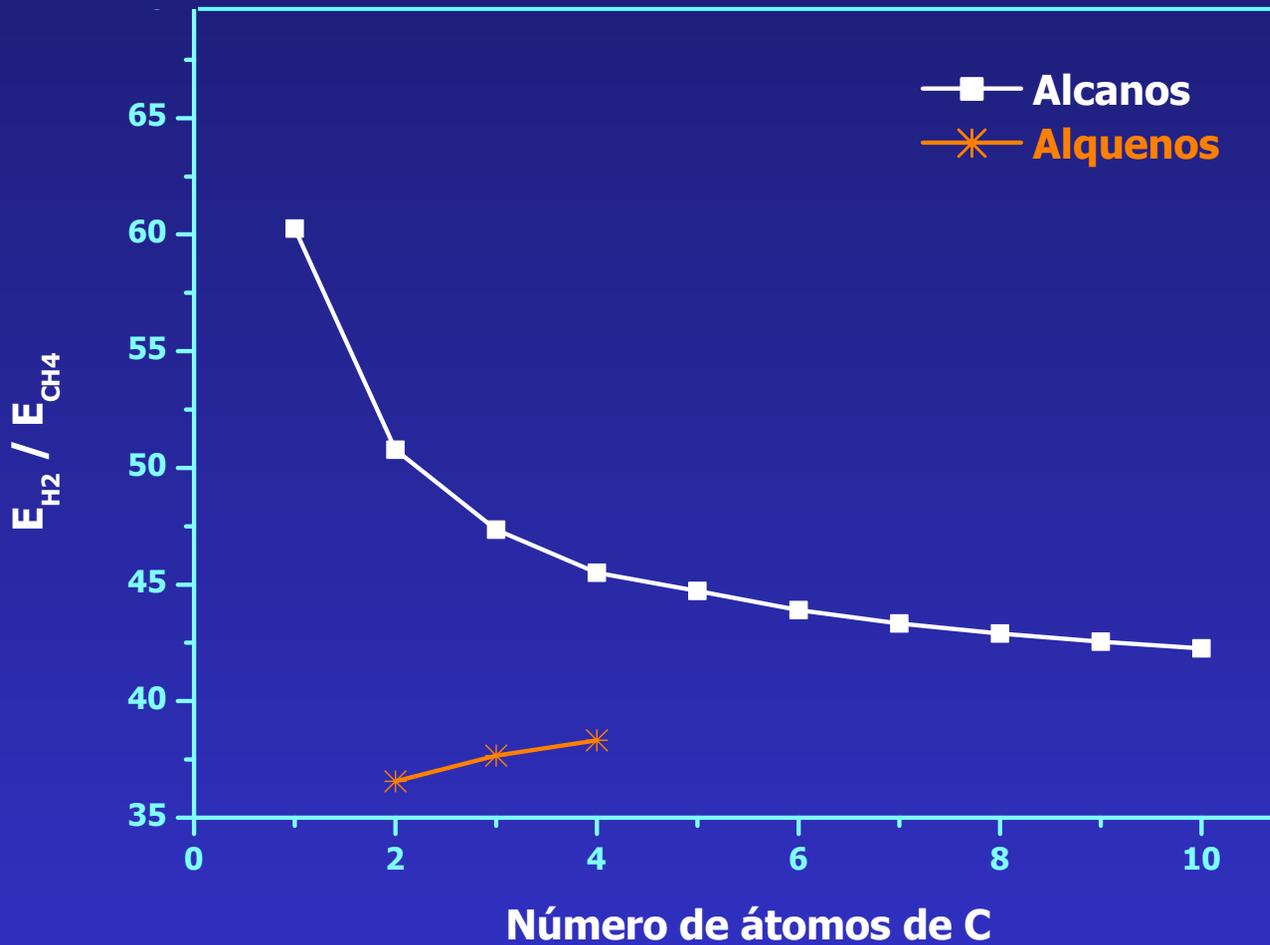
Aditivo de suelos

Producción de H₂ por descomposición de hidrocarburos

Otros HC utilizables como materia prima en la producción de H₂
etano (C₂H₆), etileno (C₂H₄), propano (C₃H₈), propileno (C₃H₆), butanos (C₄H₁₀)



Producción de H₂ por descomposición de hidrocarburos



Aspectos cinéticos y termodinámicos de la descomposición de metano

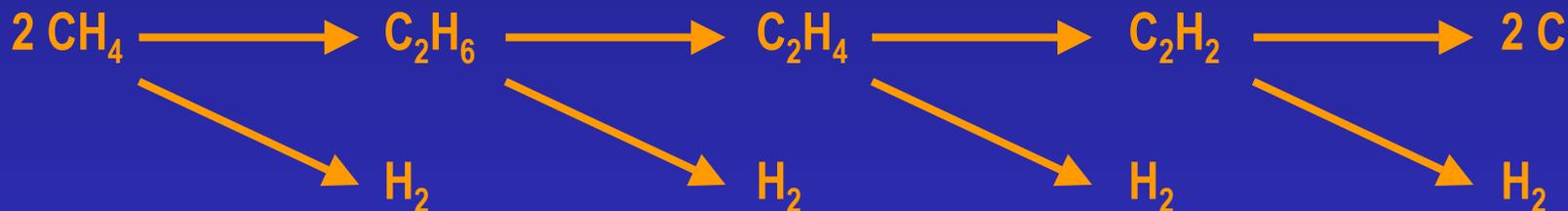
Reacción reversible a temperaturas bajas y moderadas

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 H₂ por descomposición de CH₄

A) Descomposición térmica

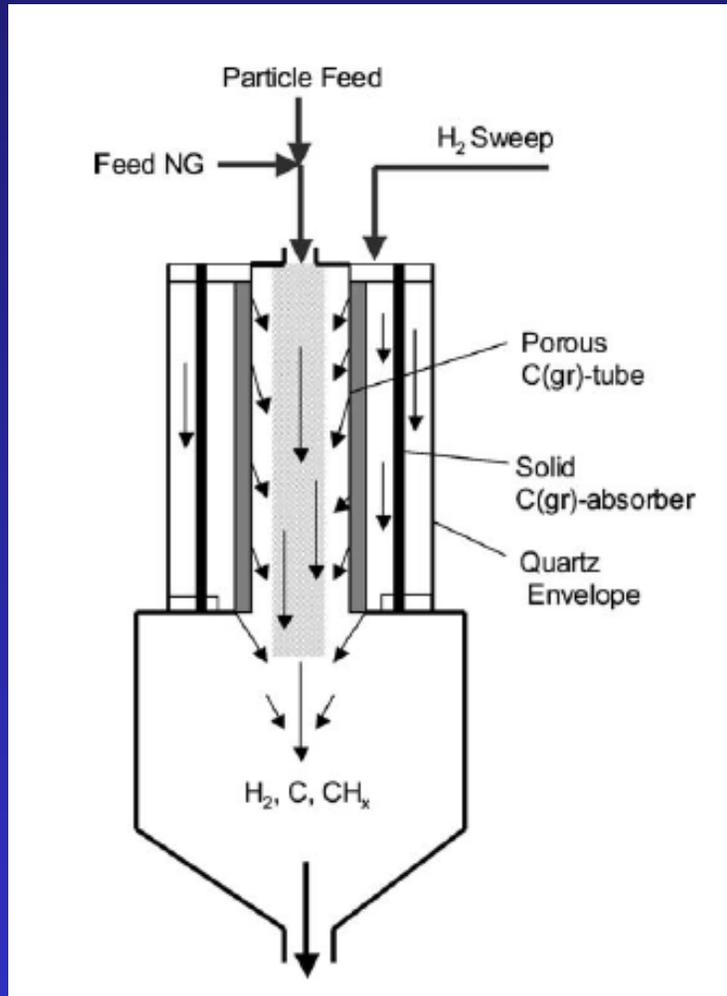
- Procesos comerciales: producción de negro de carbono
- Es necesario alcanzar temperaturas muy elevadas (1200-1700°C)
- Materiales especiales para la construcción del reactor
- Pérdidas de energía importantes: baja eficiencia energética

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 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

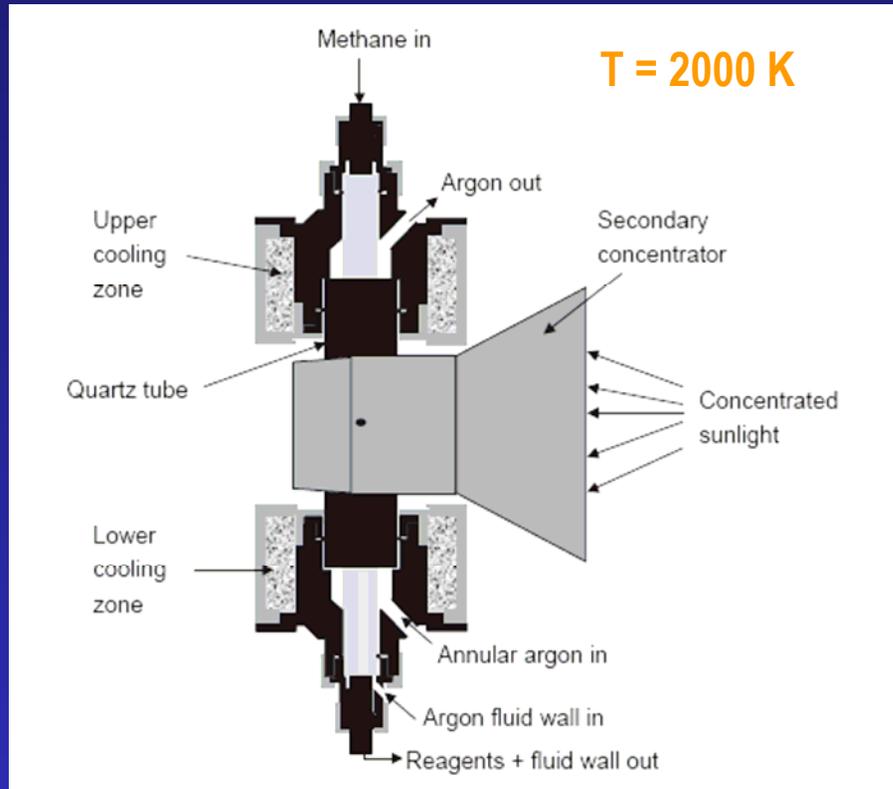
Descomposición térmica de CH₄

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_4

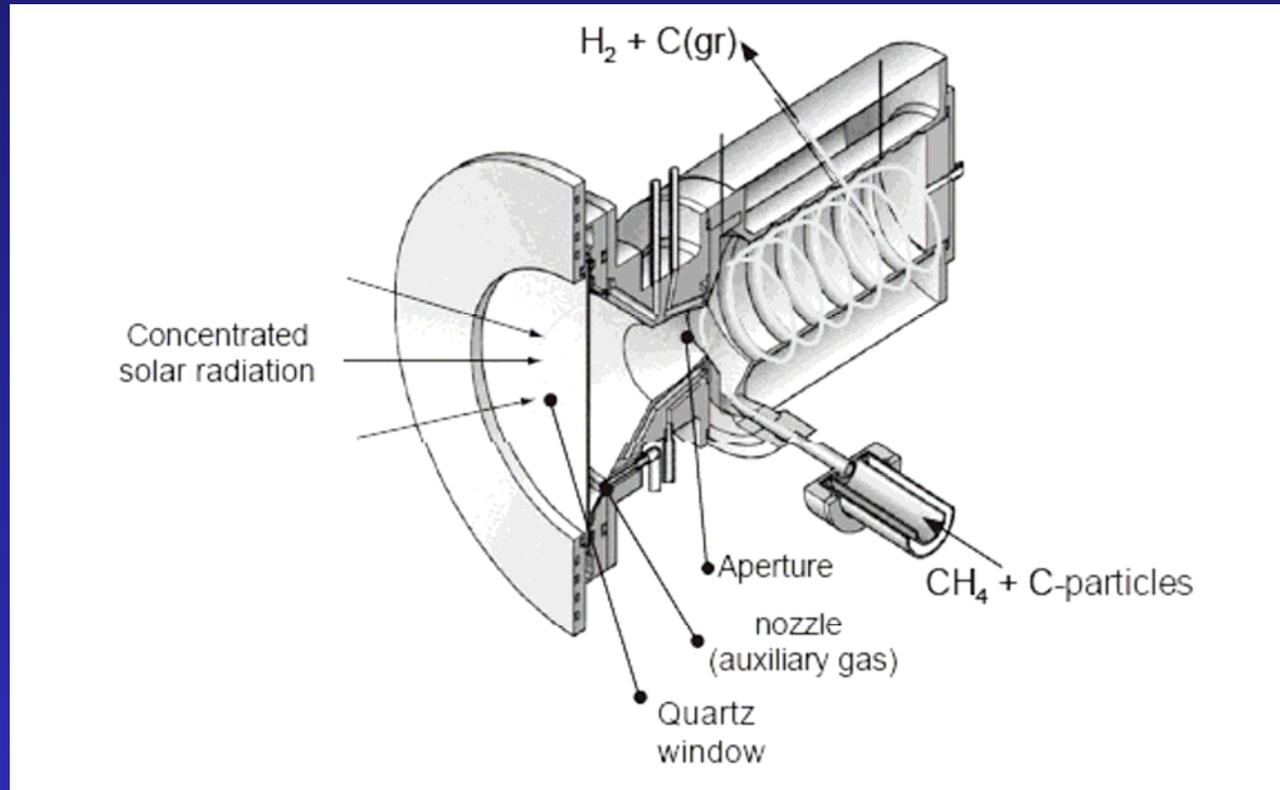
Reactor solar de pared fluida



Desarrollado por la Universidad de Colorado, USA

Descomposición térmica de CH_4

Reactor solar de flujo en vórtice



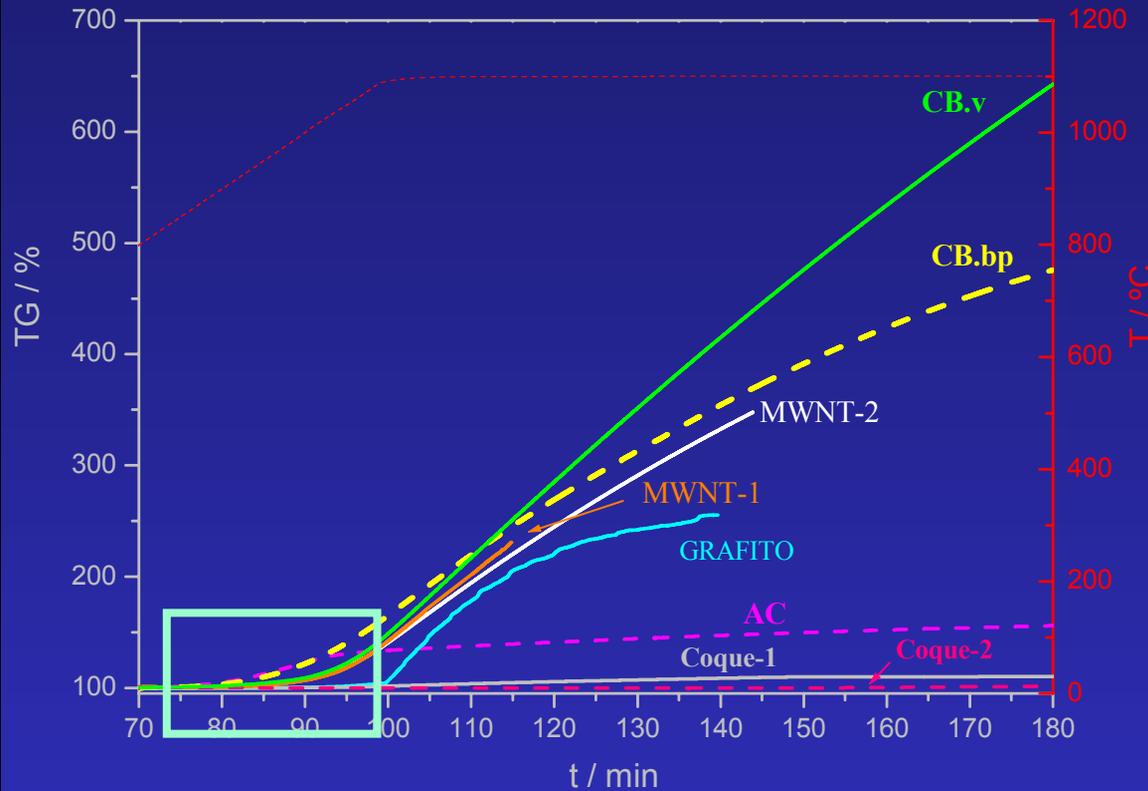
Desarrollado por el ETH, Suiza

Descomposición de 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.

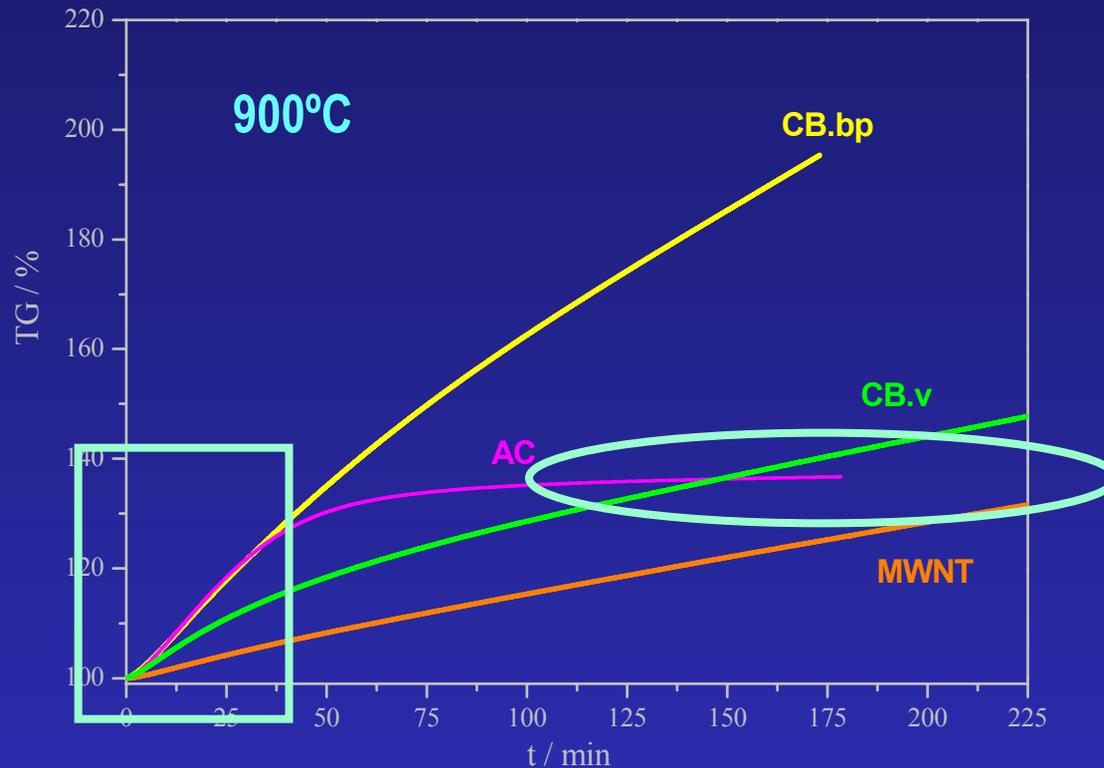
Descomposición de CH₄ sobre catalizadores carbonosos



Catalizador	T _{umbral} / °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 H₂: 1,5 kg H₂ / kg cat. h

Descomposición de CH₄ sobre catalizadores carbonosos



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

Similar al de T_{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 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 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

