

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR CRAQUEO CATALÍTICO DE METANO SOBRE CATALIZADORES Ni-Al₂O₃. CARACTERIZACIÓN E INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

J. I. VILLACAMPA¹
N. LATORRE¹
T. UBIETO¹
A. MONZÓN¹
C. ROYO¹

RESUMEN.— El craqueo catalítico directo de metano sobre catalizadores de níquel es una ruta potencial alternativa al reformado con vapor y a la oxidación parcial para la producción de hidrógeno a partir del gas natural. En el presente artículo presentamos los resultados de caracterización y del comportamiento catalítico de un catalizador Ni(30%)/Al₂O₃ durante la reacción de craqueo de metano. En cuanto a las condiciones de operación en reacción, han sido estudiadas la temperatura de operación y la composición de la alimentación sobre la conversión de metano, la producción de hidrógeno y la velocidad de coquización. También han sido investigados los efectos de los ciclos de regeneración sobre la actividad y la formación de coque.

ABSTRACT.— *Hydrogen production by methane catalytic cracking on Ni-Al₂O₃ catalysts. Description and influence of the operating conditions.* The direct catalytic cracking of methane over nickel catalysts is a potential alternative route to steam reforming or partial oxidation for the production of hydrogen from natural gas. In the present paper we report the results of

¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Escuela Politécnica Superior de Huesca. Universidad de Zaragoza. E-22071 HUESCA. cjroyo@posta.unizar.es

description and catalytic behaviour of a Ni(30%)/Al₂O₃ catalyst during the reaction of methane cracking. The influence has been studied of the operating temperature and feed composition on the methane conversion, hydrogen production and coking rate. The effects of the regeneration cycles on activity and coke formation are also investigated.

KEY WORDS.— Catalytic Decomposition, Carbon, Hydrogen, Methane, Nickel.

INTRODUCCIÓN

Se ha pronosticado que el hidrógeno llegará a ser la mayor fuente de energía del futuro (ARMOR, 1999). Es una importante materia prima en la industria química y en las refinerías; las plantas de síntesis de amoníaco y de metanol y, asimismo, los procesos de hidrotratamiento del petróleo son las aplicaciones de mayor consumo de hidrógeno. Se prevé un aumento de la demanda en todos los sectores, principalmente en las refinerías donde el tipo de reservas petrolíferas actuales han obligado a tratar los excedentes de fracciones pesadas, que suelen contener abundante azufre, que ha coincidido con una menor producción de hidrógeno, como subproducto de los clásicos procesos de reformado catalítico (ABRARDO y KHURANA, 1995). El hidrógeno es un combustible limpio que no emite CO₂ si se quema en motores de combustión interna o si es usado en celdas de combustible H₂-O₂, puede ser almacenado como líquido o gas y distribuido mediante tuberías, siendo descrito como el sustituto a largo plazo del gas natural (ARMOR, 1999). Dado que el mayor porcentaje del H₂ necesario en la industria es producido mediante procesos catalíticos, que implican múltiples etapas con diferentes tipos de catalizadores, es evidente que la catálisis juega un papel crítico en la producción de H₂ (ARMOR, 1999; ABRARDO y KHURANA, 1995; BALASUBRAMANIAN *et al.*, 1999). El reformado con vapor de agua de metano, hidrocarburos ligeros y naftas ha sido el proceso más extendido y la tecnología más económica para la producción de H₂. Sin embargo, esta ruta produce H₂ e indirectamente CO₂. El coproducto del reformado con vapor, el CO, es eliminado en dos etapas: la reacción de intercambio de agua (*water gas shift*) y la metanación. La eliminación completa de CO no es rentable y, por lo tanto, el H₂ producido no es apropiado para celdas de combustible a bajas temperaturas, porque el CO envenena el electrocatalizador (STEINBERG y CHENG, 1989).

La reacción de craqueo directo de metano sobre catalizadores de níquel empieza a ser considerada como una ruta alternativa para la producción de hidrógeno a partir del gas natural (MURADOV, 1993; MATSUKATA *et al.*, 1996; ZHANG y AMIRIDIS, 1998; AIELLO *et al.*, 2000; OTSUKA *et al.*, 1999; OTSUKA *et al.*, 2001). En este caso, se evita la formación directa de CO_2 y las etapas posteriores para la eliminación de CO no son necesarias. Se ha propuesto que la vía de craqueo es superior al reformado con vapor tanto desde el punto de vista económico como de la eficiencia energética (STEINBERG y CHENG, 1989; MURADOV, 1993).

Además de H_2 , el craqueo de metano produce carbón, un producto de alto valor añadido. Materiales nanocarbonosos, nanotubos de carbón y nanofibras, han recibido en los últimos años gran atención debido a sus excelentes propiedades y potencial de aplicación energética (IJIMA, 1989; RODRÍGUEZ, 1993). La formación de coque durante la descomposición catalítica de metano ocurre principalmente en forma de filamentos. Esta forma de acumular carbón permite al catalizador mantener su actividad durante un extenso periodo de tiempo sin desactivación energética (ZHANG y AMIRIDIS, 1998; OTSUKA *et al.*, 1999). La desactivación catalítica ocurre eventualmente por la formación de coque encapsulante sobre las partículas de níquel energética (ROSTRUP-NIELSEN y TRIMM, 1977; BAKER, 1989), o es debido a las limitaciones impuestas por el espacio libre disponible en el reactor energética (ZHANG y AMIRIDIS, 1998; AIELLO *et al.*, 2000). El mecanismo de formación de filamentos de carbón a partir de la descomposición de hidrocarburos sobre partículas de catalizadores metálicos ha sido ampliamente estudiada en el pasado (ROSTRUP-NIELSEN y TRIMM, 1977; BAKER, 1989; SNOECK *et al.*, 1997; ALSTRUP, 1988; ALSTRUP y TAVARES, 1992 y 1993; KUVSHINOV *et al.*, 1998; BOELLAARD *et al.*, 1985). A pesar de ello, la mayoría de los estudios se han dedicado a describir solamente la etapa final de crecimiento de los filamentos a velocidad constante (ROSTRUP-NIELSEN y TRIMM, 1977; BAKER, 1989; SNOECK *et al.*, 1997; ALSTRUP, 1988; ALSTRUP y TAVARES, 1992 y 1993; KUVSHINOV *et al.*, 1998; BOELLAARD *et al.*, 1985).

En esta publicación presentamos los resultados de caracterización y comportamiento de un catalizador $\text{Ni}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ coprecipitado durante la reacción de craqueo de metano. Se ha estudiado la influencia de la tempe-

ratura de operación y la composición de la alimentación sobre la conversión de metano, la producción de hidrógeno y la velocidad de coquización. Los efectos de la etapa de regeneración sobre la actividad y formación de coque también son investigados.

EXPERIMENTAL

El catalizador, con una composición nominal Ni(30%)/Al₂O₃, fue preparado por coprecipitación de la mezcla de los nitratos metálicos (Ni y Al) con K₂CO₃, a pH constante (7.2 ± 0.2) y temperatura de 60 °C. El correspondiente óxido mixto fue obtenido por calcinación del precursor hidratado seco en atmósfera de N₂ a 800 °C durante 11 horas.

El área de la superficie específica de los óxidos mixtos fueron medidas por adsorción de N₂ a 77 K con un Micromeritics Pulse Chemisorb 2700. Los espectros XRD han sido obtenidos en el rango de 5 a 85 ° (2θ) en un difractómetro de la marca Rygaku/Max. El perfil TPR fue registrado en un instrumento de flujo, utilizando una mezcla H₂(5%)/N₂ a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La reacción de craqueo de metano en fase gaseosa se realizó en una termobalanza (CI Electronics Ltd., modelo MK2, U. K.) equipada con controladores de flujo másico y de temperatura. Este sistema experimental permitió registrar en continuo los cambios de peso y la temperatura de la muestra durante la reacción por medio de un PC provisto de una tarjeta de adquisición de datos CI Electronics Multicard. La activación catalítica (reducción) fue realizada in situ a 700 °C durante 2,5 horas utilizando una mezcla H₂(40%)/N₂. También se llevaron a cabo experimentos de reducción a 600 y 800 °C. Los gases de salida fueron analizados en línea por medio de un cromatógrafo (Gow-Mac, Series 600) equipado con una columna empaquetada Carboxen 60/80 y TCD (detector de conductividad térmica). Las condiciones de reacción fueron: peso de la muestra: 100 mg; temperatura: desde 550 hasta 650 °C; velocidad de flujo total: 675 Nml/min; composición de la alimentación (%CH₄/%N₂): desde 2.5/97.5 hasta 10/90 (%H₂/%CH₄/%N₂): desde 2/5/93 hasta 10/5/85. Las condiciones experimentales durante la etapa de regeneración fueron: temperatura: 550 y 600 °C; velocidad de calentamiento: 5 °C/min; velocidad de flujo total: 675 Nml/min (3% O₂/97% N₂).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización físico-química

El precursor preparado por coprecipitación ha sido sometido, tras el proceso de calcinación, a un análisis químico para comprobar si las relaciones atómicas entre los distintos cationes metálicos coinciden con las previamente diseñadas. El porcentaje en peso de cada catión metálico se ha determinado por espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla I. Se observa como el catalizador preparado tiene aproximadamente un 14% de exceso sobre el % en peso nominal de Ni y, asimismo, un 9% de defecto sobre el % en peso nominal de Al.

Tabla I. Composición nominal y real del óxido mixto.

Catalizador Ni-Al	Fórmula	% Ni	% Al	Ni ²⁺ / Al ³⁺
Nominal	(NiO) _{0,8475} Al ₂ O ₃	30,10	32,65	0,42
Experimental	(NiO) _{1,055} Al ₂ O ₃	34,26	29,85	0,53
% desviación		13,82	-8,58	

Se ha determinado la superficie específica del precursor hidratado y del óxido calcinado por adsorción de N₂ a 77 K. Las áreas BET obtenidas han sido de 18,69 y 91,91 m²/g, respectivamente. El método de coprecipitación proporciona un sólido con una estructura que al ser calcinado se transforma en una mezcla de estructuras tipo espinela y NiO con una alta superficie específica.

Los resultados de difracción de rayos X para muestras calcinadas, reducidas (y coquizadas) y regeneradas se muestran en la figura 1. La calcinación da lugar a un sólido conteniendo una mezcla de NiO y fases espinelas no estequiométricas de NiAl₂O₄ (Fig. 1, curva a). Tras las etapas de reducción y reacción, la mayor parte del níquel se encuentra como Ni⁰ (curva b). El tamaño promedio de las cristalitas de Ni⁰, estimado mediante la ecuación de Debye-Scherrer, es ca. 17,9 nm. Asimismo, a 2θ igual a 26° aparece un pico correspondiente al carbón gráfico formado sobre el catalizador durante la reacción.

Tras la etapa de regeneración con aire a 600 °C, se observa que todo el coque presente sobre el catalizador ha sido eliminado (curva c). Además, el

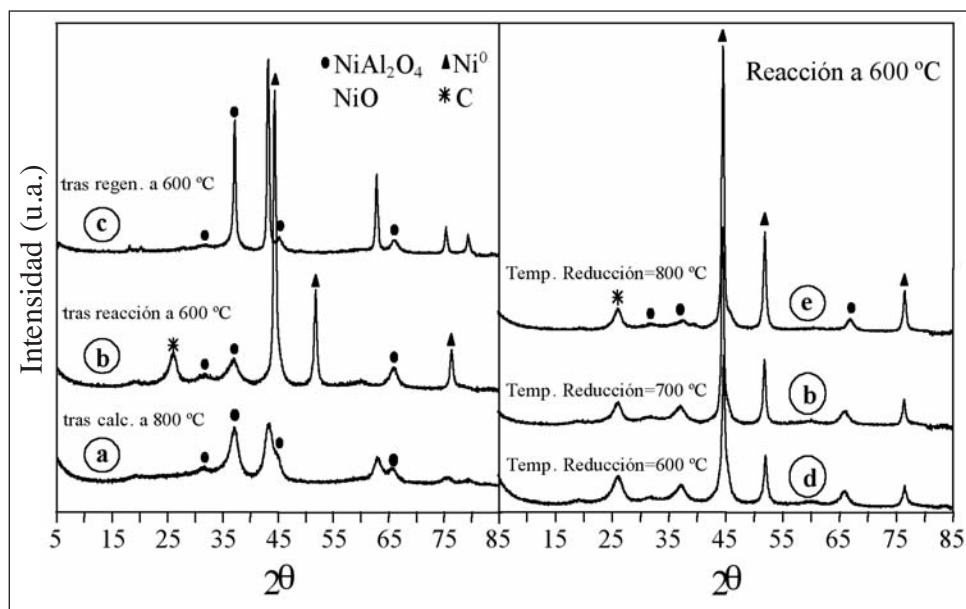


Fig. 1. XRD del catalizador (a) calcinado, (b, d, e) tras reacción, y (c) regenerado.

níquel metálico es convertido a óxido de níquel que debe ser reducido antes del siguiente ciclo de reacción. El tamaño promedio de las partículas de NiO se ha estimado igual a 19,4 nm. Asimismo, comparando las curvas b, d y e de la figura 1, puede observarse un aumento en el tamaño promedio de las cristalitas del Ni⁰ con la temperatura de reducción. Así, los tamaños promedio de las cristalitas son 12,5, 17,9 y 18,3 nm para 600, 700 y 800 °C, respectivamente.

El resultado de TPR (véase la figura 2) muestra un pico principal a 958 K, que corresponde a la reducción de las partículas de NiO, y un pico de menor intensidad a 1058 K, que se atribuye a la reducción del NiAl₂O₄.

En las figuras 3 y 4 se muestran micrografías TEM de la superficie del catalizador, tras la reacción de craqueo de metano, a la temperatura de 873 K durante 2 horas. Se observa la presencia de filamentos tubulares huecos de carbón con cristalitas de níquel que, situadas en los extremos superiores de los mismos, experimentan una gran reconstrucción, durante el proceso de crecimiento de los filamentos, hasta su apariencia final en forma de pera. Estos hechos están de acuerdo con los mecanismos de formación y creci-

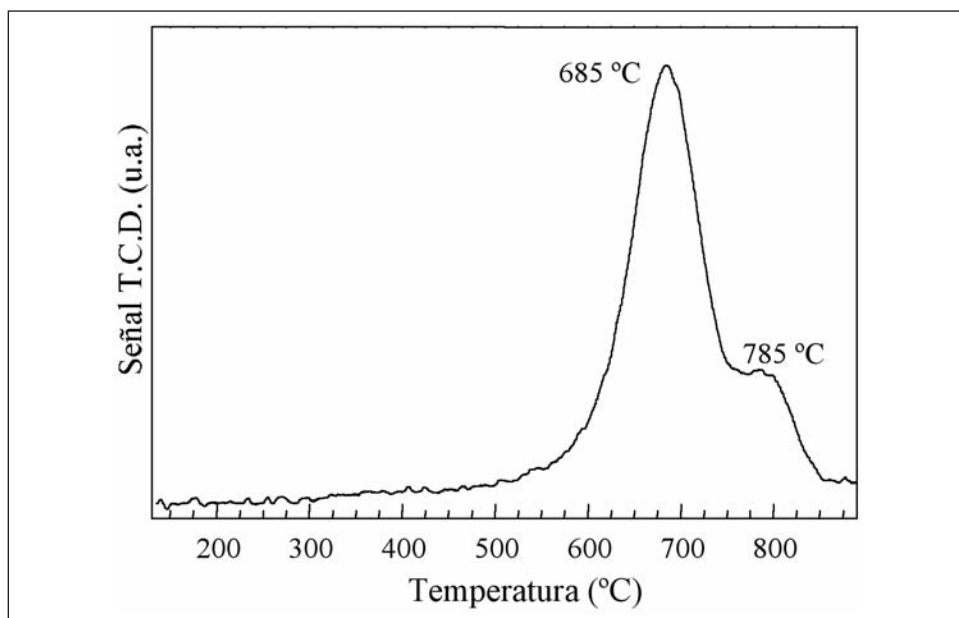


Fig. 2. Perfil de reducción a temperatura programada del óxido de Ni-Al calcinado.

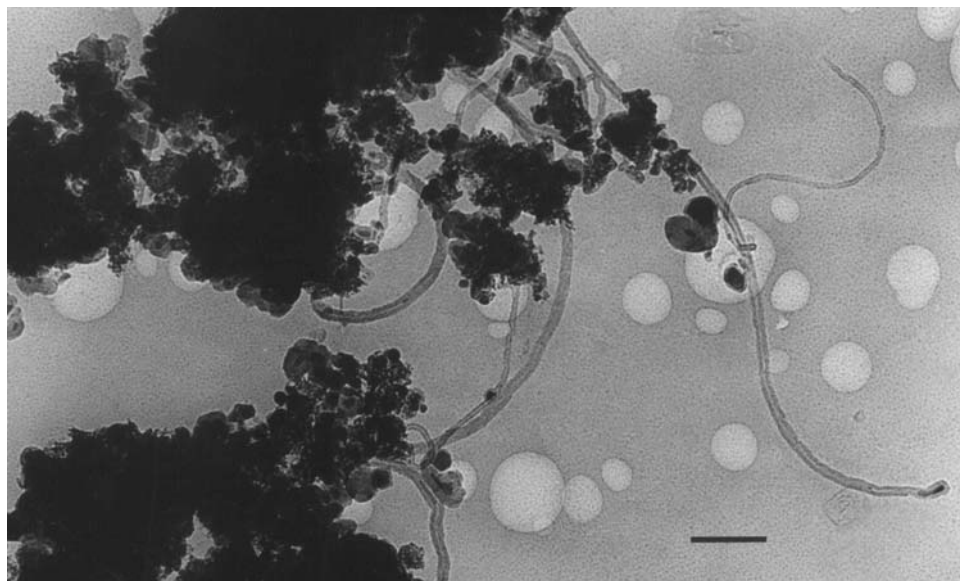


Fig. 3. Fotografía de la superficie del catalizador Ni-Al después de la reacción, previamente reducido a 700 °C. Regleta a 161 nm.

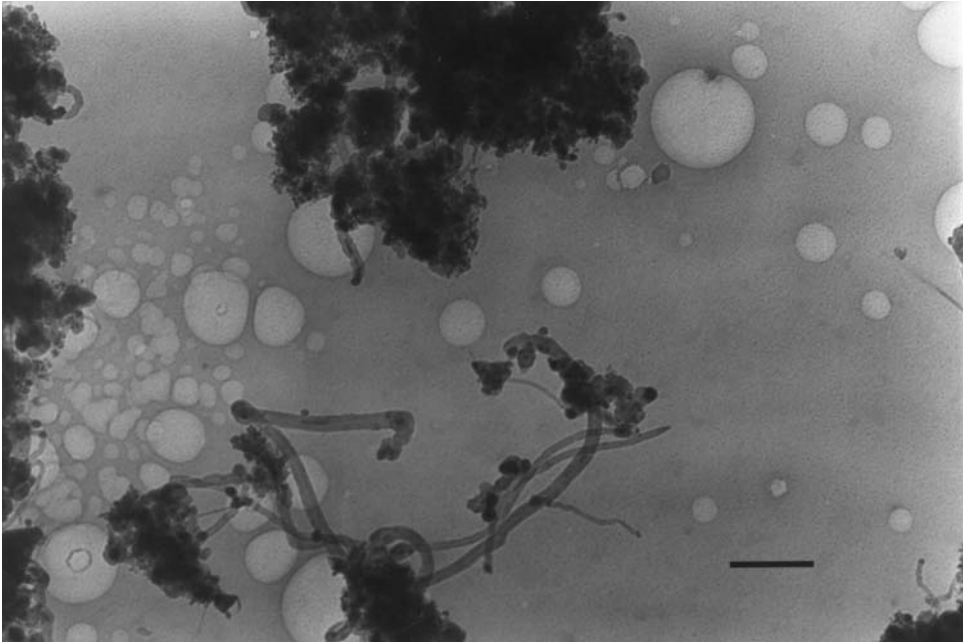


Fig. 4. Fotografía de la superficie del catalizador Ni-Al después de la reacción, previamente reducido a 700 °C. Regleta a 227 nm.

miento de los filamentos de carbón a altas temperaturas propuestos en la literatura (SNOECK *et al.*, 1997).

Influencia de la p_{H_2}

En la figura 5 se muestra la influencia de la p_{H_2} sobre la velocidad de formación de coque r_c y la concentración de coque. Las curvas de la velocidad de formación de coque se han calculado a partir de la derivada numérica de las curvas coque-tiempo. En la figura 5a puede observarse cómo todas las curvas r_c vs. tiempo presentan un periodo inicial de rápido crecimiento, un máximo de velocidad (r_{cmax}) y un periodo posterior de caída de la velocidad de coquización hasta un valor residual constante.

En la figura 5b se advierte que al aumentar la p_{H_2} se produce una disminución de la concentración de coque debido a una menor desactivación del catalizador. Asimismo, el periodo inicial de baja formación de coque aumenta considerablemente con la concentración de H_2 .

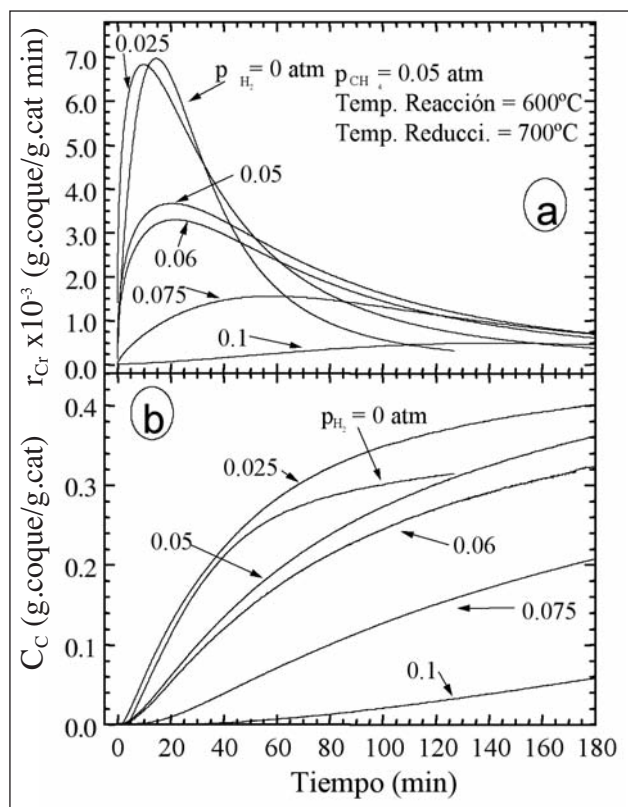


Fig. 5. Influencia de la p_{H_2} sobre (a) la velocidad de coquización y (b) la producción de coque.

Respecto de la velocidad de formación de coque (Fig. 5a) se puede ver como al aumentar la p_{H_2} se produce un desplazamiento del máximo de r_c hacia tiempos mayores. Asimismo, el aumento de la p_{H_2} provoca una disminución del valor de $r_{C_{max}}$ y de la desactivación del catalizador, observándose un aumento de la velocidad residual de coquización.

La ausencia de H_2 en la alimentación produce una menor cantidad de coque y un aumento de la velocidad de desactivación, siendo la velocidad residual de formación de coque mucho menor que en el resto de los casos.

Con respecto a la producción de H_2 (resultados no mostrados), lógicamente se observa un comportamiento paralelo a la velocidad de formación

de coque. En este caso se observa como al aumentar la p_{H_2} disminuye tanto la cantidad de H_2 generado como la velocidad de desactivación.

Influencia de la p_{CH_4}

En la figura 6 se muestra el efecto de la concentración de CH_4 en la alimentación sobre la formación de coque y de H_2 . Se ve como al aumentar la p_{CH_4} , se produce un aumento de la velocidad inicial de formación de coque y una disminución del período inicial de baja formación de coque. Asimismo, la cantidad de coque depositado aumenta con la concentración de metano. Por otra parte, el efecto de la p_{CH_4} sobre la velocidad residual de coqui-

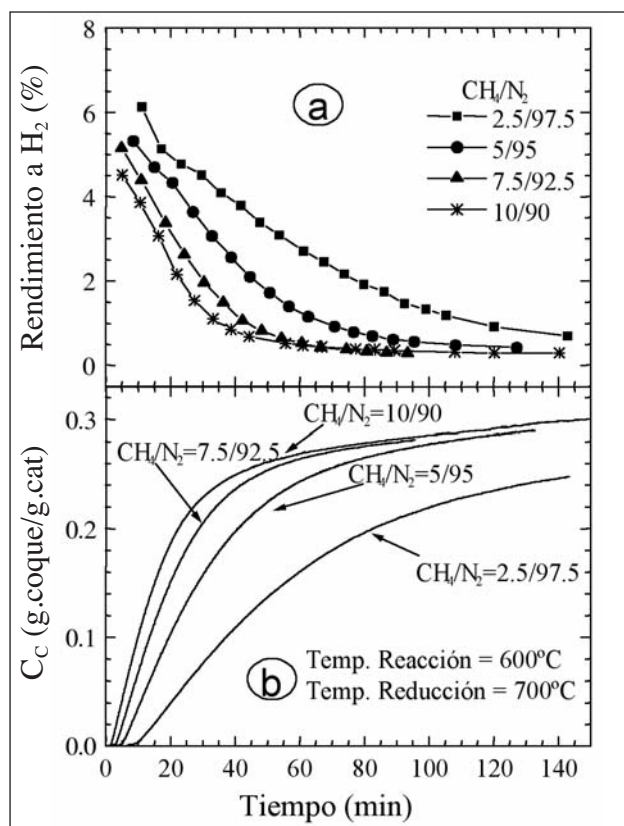


Fig. 6. Influencia de la p_{CH_4} sobre las producciones de (a) H_2 y de (b) coque.

zación no es muy acusado. Respecto a la producción de H_2 , se observa que un incremento de la concentración de CH_4 provoca una mayor desactivación del catalizador debida a la mayor formación de coque. Las velocidades inicial y residual de producción de H_2 se ven poco afectadas por la p_{CH_4} .

Influencia de la temperatura de reacción

En la figura 7 se observa que al aumentar la temperatura de reacción, aumenta la velocidad inicial de reacción y disminuye el periodo inicial de muy baja formación de coque. También se observa una disminución de la velocidad residual de formación de coque y de la cantidad de coque formado.

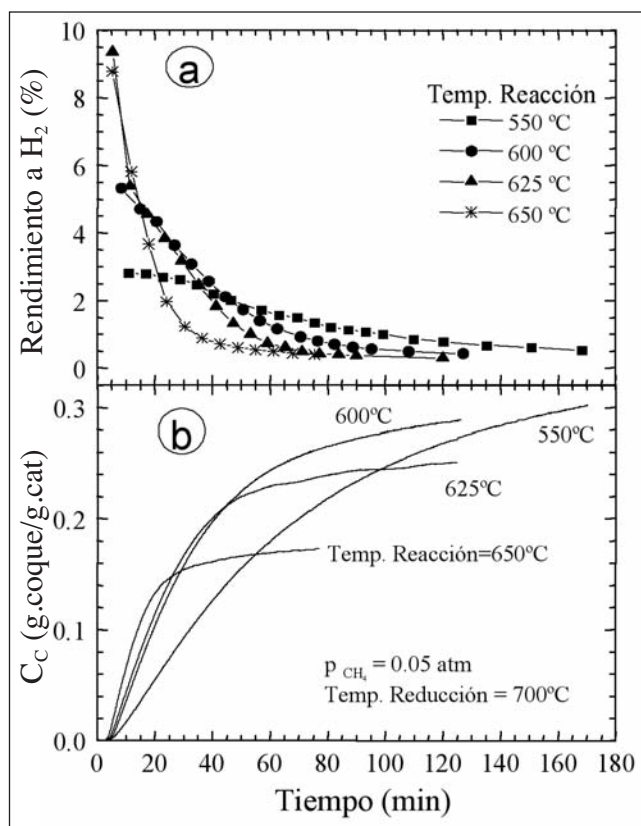


Fig. 7. Influencia de la temperatura de reacción sobre las producciones de (a) H_2 y (b) de coque.

Con respecto a la producción de H_2 , en la figura 7a se aprecia como al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad inicial de producción de hidrógeno. Sin embargo, también se produce una desactivación más rápida del catalizador y una disminución de la producción residual de H_2 , al igual que ocurre con la velocidad final de formación de coque. Estos hechos están de acuerdo con resultados previos presentados en la literatura (KUVSHINOV *et al.*, 1998; LI *et al.*, 1998).

Influencia de la temperatura de reducción

En la figura 8 se muestra el efecto de la temperatura de reducción sobre la actividad del catalizador. En dicha figura se observa como al aumentar la temperatura de reducción (i.e. al aumentar el grado de reducción) se produce una disminución de la formación de coque, lo cual es debido a la

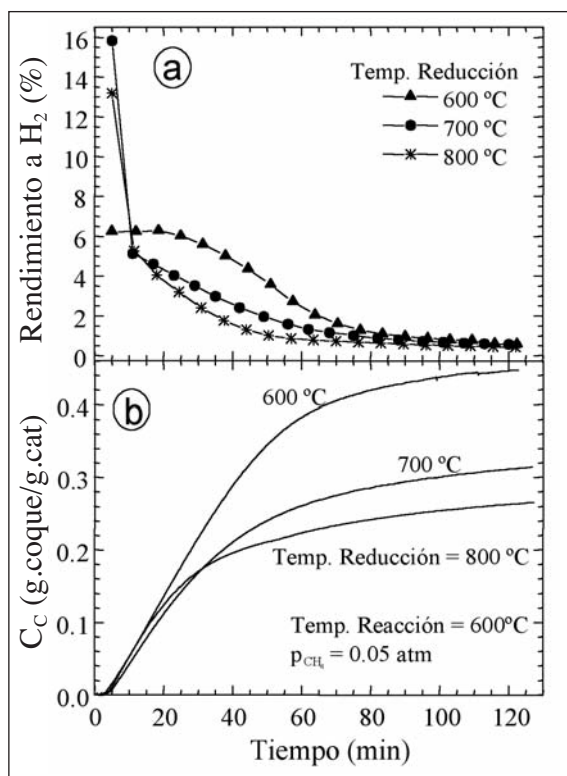


Fig. 8. Influencia de la temperatura de reducción sobre las producciones de (a) H_2 y (b) coque.

mayor desactivación observada para las muestras reducidas a alta temperatura. Los resultados de producción de H_2 confirman este hecho, ya que el catalizador reducido a baja temperatura es el que menor velocidad de desactivación presenta. Al aumentar la temperatura de reducción aumenta el tamaño de las cristalitas de Ni (Fig. 1, curvas b, d y e). Este hecho modifica las velocidades de nucleación, de difusión del carbón y de desactivación del catalizador (BAKER, 1989; SNOECK *et al.*, 1997).

Influencia de los ciclos de regeneración

La regeneración del catalizador se ha realizado por combustión de los depósitos carbonosos con una mezcla de $O_2(3\%)/N_2(97\%)$ en el rango de temperaturas comprendido entre 550 y 600 °C (Figs. 9 y 10). Los resulta-

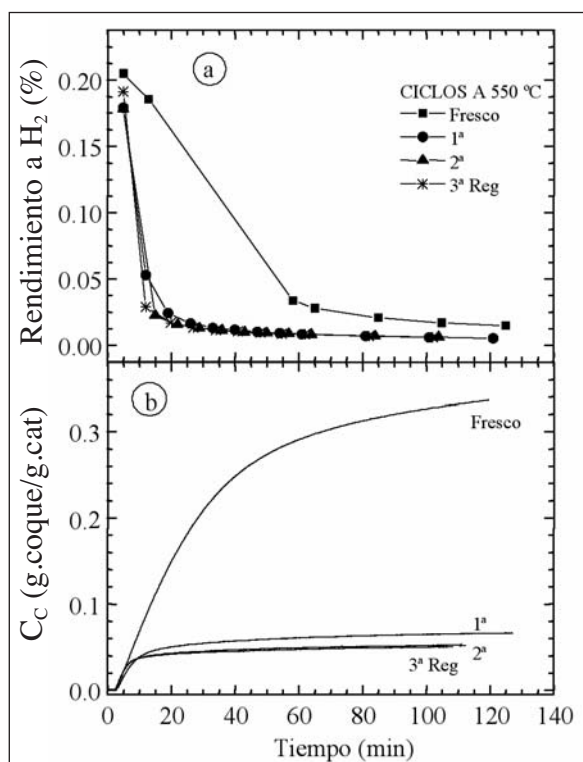


Fig. 9. Influencia de los ciclos reacción-regeneración (Temperatura de combustión de 550 °C) sobre las producciones de (a) H_2 y (b) coque.

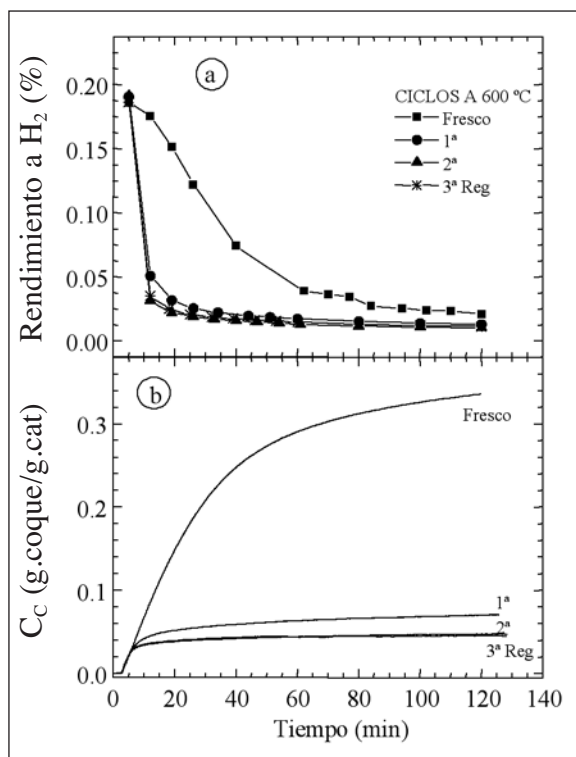


Fig. 10. Influencia de los ciclos reacción-regeneración (Temperatura de combustión de 600 °C) sobre las producciones de (a) H₂ y (b) coque.

dos obtenidos indican que tras la regeneración, la actividad inicial para la producción de H₂ es totalmente recuperada, pero que la desactivación es mucho más acusada que la mostrada para el catalizador fresco. Además, la formación de coque disminuye considerablemente tras la etapa de regeneración. Este hecho es debido al aumento del tamaño de las cristalitas de níquel durante la etapa de regeneración (Fig. 1, curva c) que provoca una disminución de la velocidad de coquización (ALSTRUP, 1988; ALSTRUP y TAVARES, 1992 y 1993).

CONCLUSIONES

El craqueo catalítico directo de metano sobre catalizadores de níquel es una ruta alternativa para la producción de hidrógeno a partir de gas natural.

El catalizador Ni/Al₂O₃ es activo en la reacción de craqueo de metano a temperaturas por encima de los 550 °C. La preparación del catalizador mediante coprecipitación asegura una alta interacción entre el Ni y la alúmina, factor que puede modularse con la temperatura de reducción del catalizador. Se ha encontrado que una elevada temperatura de reducción favorece el crecimiento más rápido de un menor número de filamentos, que crecerían sobre cristalitas de Ni de mayor tamaño. Por el contrario, el aumento de la temperatura de reacción no modifica sustancialmente el número de filamentos formados, aunque sí su velocidad de crecimiento. Por otra parte, el tratamiento de regeneración, por combustión con aire, permite recuperar la actividad inicial para la producción de hidrógeno, pero la velocidad de desactivación posterior es mucho más elevada en el catalizador regenerado que en el fresco.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero del Instituto de Estudios Altoaragoneses (DPH) Huesca, España.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRARDO, J. M., y KHURANA, V. (1995). *Hydrocarbon Proc.*, 79: 43.
- AIELLO, R.; FISCUS, J. E.; LOYE, H. C., y AMIRIDIS, M. D. (2000). *Appl. Catal. A*, 192: 227.
- ALSTRUP, I. (1988). *J. Catal.*, 109: 241.
- ALSTRUP, I., y TAVARES, M. T. (1992). *J. Catal.*, 135: 147.
- ALSTRUP, I., y TAVARES, M. T. (1993). *J. Catal.*, 139: 513.
- ARMOR, J. N. (1999). *Appl. Catal. A*, 176: 159.
- BAKER, R. T. K. (1989). *Carbon*, 27: 315.
- BALASUBRAMANIAN, B.; LÓPEZ ORTIZ, A.; KAYTAKOGLU, S., y HARRISON, D. P. (1999). *Chem. Eng. Sci.*, 54: 3543.
- BOELLAARD, E.; DE BOKX, P. K.; KOCK, A. J. H. M., y GEUS, J. W. (1985). *J. Catal.*, 96: 481.
- IJIMA, S. (1991). *Nature*, 354: 56.
- KUVSHINOV, G. G.; MOGILNYKH, Y. I., y KUVSHINOV, D. G. (1998). *Catal. Today*, 42: 357.
- LI, Y.; CHEN, J.; CHANG, L., y QIN, Y. (1998). *J. Catal.*, 178: 76.
- MURADOV, N. Z. (1993). *Int. J. Hydrogen Energy*, 18: 211.

- MATSUKATA, M.; MATSUSHITA, T., y UHEYAMA, K. (1996). *Chem. Eng. Sci.*, 51: 2769.
- OTSUKA, K.; SEINO, T.; KOBAYASHI, S., y TAKENAKA, S. (1999). *Chem. Letters*, 11: 1179.
- OTSUKA, K.; MITO, A.; TAKENAKA, S., y YAMANAKA, I. (2001). *Int. J. Hydrogen Energy*, 26: 191.
- RODRÍGUEZ, J. R. (1993). *J. Mater. Res.*, 8: 3233.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R., y TRIMM, D. L. (1977). *J. Catal.*, 48: 155.
- SNOECK, J.-W.; FROMENT, G. F., y FOWLES, M. (1997). *J. Catal.*, 169: 240 y 250.
- STEINBERG, M., y CHENG, H. C. (1989). *Int. J. Hydrogen Energy*, 14: 797.
- ZHANG, T., y AMIRIDIS, M. D. (1998). *Appl. Catal. A*, 167: 1161.