

## ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EMPLEANDO $MnWO_4$ COMO SÓLIDO TRANSPORTADOR DE OXÍGENO EN UN ESQUEMA CLR

López van der Horst Juliana, Pompeo Francisco

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP, 50 N° 184, La Plata, Argentina.  
Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), 47 N° 257, La Plata, Argentina.  
email: juliana.lopez@ing.unlp.edu.ar

### Introducción

Hoy en día, el 50% de la producción mundial de  $H_2$  se realiza a partir del reformado de metano con vapor de agua (SMR) [1], una tecnología bien establecida pero muy demandante de energía debido a que la reacción del  $CH_4$  con el  $H_2O$  es altamente endotérmica. Otra manera de producir  $H_2$  es la oxidación parcial del  $CH_4$  con  $O_2$  (POX), que a diferencia del SMR, es un proceso exotérmico. Este proceso requiere separar el  $O_2$  del aire en una etapa previa, lo cual implica elevadas cantidades de energía y representa gran parte de la inversión inicial [2]. Además, este proceso acarrea cuestiones de seguridad más complejas debido a la mezcla inflamable de  $CH_4$  y  $O_2$  y las altas temperaturas [3].

Por otra parte, los bajos costos y el crecimiento en la producción de gas natural de la mano del shale gas, reafirman que el  $CH_4$  se presente como la principal materia prima para la producción de  $H_2$  [4].

Recientemente, se ha propuesto la tecnología de reformado en bucle químico mediante el uso de sólidos transportadores de oxígeno (TO) como alternativa para superar los inconvenientes antes mencionados. Comúnmente denominada como CLR (chemical-looping reforming), esta tecnología consiste en un ciclo de dos pasos de reducción-oxidación a través de dos lechos fluidizados interconectados. En la primera etapa, el  $O_2$  requerido para la oxidación del  $CH_4$  es aportado por un sólido que reacciona para dar principalmente gas de síntesis ( $H_2 + CO$ ). En un segundo paso, el sólido previamente reducido es regenerado en el reactor de oxidación empleando una corriente de aire, donde se obtiene el óxido metálico que se recircula a la primera etapa. La reacción del  $CH_4$  con el TO es endotérmica, pero a diferencia del SMR, donde el calor requerido es suministrado de manera externa, en este caso la energía proviene del reactor de oxidación, ya que la regeneración del sólido con aire es una reacción exotérmica. De esta manera, al separar físicamente la conversión de  $CH_4$ , este esquema evita el contacto directo entre el  $CH_4$  y el aire, eliminando la etapa de separación del  $O_2$ , el riesgo de explosión y la presencia de  $N_2$  en el efluente. Además, ajustando los caudales de alimentación y de recirculación de sólido, es posible lograr una operación autotérmica [5].

En general, los TO son óxidos metálicos que tienen la capacidad liberar oxígeno bajo atmósferas reductoras y de volver a oxidarse recuperando el material de partida. En el presente trabajo, mediante un análisis termodinámico, se estudió la posibilidad de emplear la perovskita  $MnWO_4$  como transportador de oxígeno en el esquema CLR.

Para el cálculo de la composición de equilibrio se empleó el método de minimización de la energía libre de Gibbs y las variables estudiadas fueron: temperatura de reacción, alimentación molar de  $MnWO_4$  para la reacción de reducción de  $CH_4$  y finalmente, para la regeneración del sólido, se varió la alimentación de aire.

### Metodología

Cuando un sistema evoluciona a presión y temperatura constante, lo hace disminuyendo su energía libre de Gibbs hasta alcanzar un valor mínimo en el equilibrio. El enfoque no estequiométrico del método de minimización de energía libre de Gibbs permite encontrar la composición de equilibrio en un sistema de múltiples reacciones simultáneas, sin necesidad

de explicitar las mismas. Para un sistema heterogéneo como el estudiado, considerando  $P=1\text{atm}$ , comportamiento de gas ideal para la fase gaseosa y sólidos puros, es decir, actividad unitaria, la energía libre total del sistema puede expresarse según la Ec. (1).

$$\frac{G}{RT} = \sum_i^{N_{\text{gas}}} n_i \left[ \frac{\Delta g_{f_i}^\circ}{RT} + \ln \left( \frac{n_i}{n_{\text{gas}}} \right) \right] + \sum_i^{N_{\text{sól}}} n_i \frac{\Delta g_{f_i}^\circ}{RT} \quad (1)$$

El problema consiste entonces, en encontrar los números de moles  $n_i$  que minimicen la función objetivo dada por la Ec. (1), sujeta a las restricciones de los balances de materia para los  $k$  elementos presentes en el sistema, dados por la Ec. (2). Para la resolución numérica del sistema se empleó el método del Gradiente Reducido Generalizado (GRG) a través de la función Solver de Excel.

$$\sum_i^N n_i \alpha_{i,k} = A_k \quad (2)$$

El planteo del método requiere, en primer lugar, definir las especies químicas que podrían estar presentes en el equilibrio y las cantidades iniciales de las mismas. Para la reacción de reducción del  $\text{MnWO}_4$  por el  $\text{CH}_4$ , se consideró para la fase gaseosa  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ , y para la fase sólida  $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{C}$ . En función de los resultados obtenidos para la reducción del  $\text{MnWO}_4$  en la etapa anterior, se planteó la oxidación con aire de los sólidos obtenidos. De esta manera, se definieron las especies  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  para la fase gaseosa, en tanto que, para la fase sólida, se consideraron a los metales y sus óxidos:  $\text{W}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ .

Los datos de las propiedades termodinámicas necesarias para los cálculos se obtuvieron de las referencias [6–9] o en su defecto, fueron calculadas a partir del método predictivo para sólidos inorgánicos reportado por Mostafa [10,11].

## Resultados y discusión

### Oxidación de metano

El análisis termodinámico de la oxidación del  $\text{CH}_4$  se llevó a cabo variando la relación molar de la alimentación  $\text{CH}_4:\text{MnWO}_4$  desde 3:0,25 hasta 3:2 y, por otro lado, la temperatura de reacción en el rango 500-1000°C.

Se encontró que, para todos los casos, independientemente de la relación molar de la alimentación y la temperatura, los únicos productos sólidos de la reducción del  $\text{MnWO}_4$  fueron  $\text{MnO}$  y  $\text{W}$  en iguales cantidades.

En base a esto, se tomó la relación molar dada por la reacción  $R_1$  como la estequiométrica, es decir  $\text{CH}_4:\text{MnWO}_4=3:1$ .



Junto con  $R_1$ , otra posible reacción en la etapa de conversión del  $\text{CH}_4$  está dada por la descomposición del mismo ( $R_2$ ).

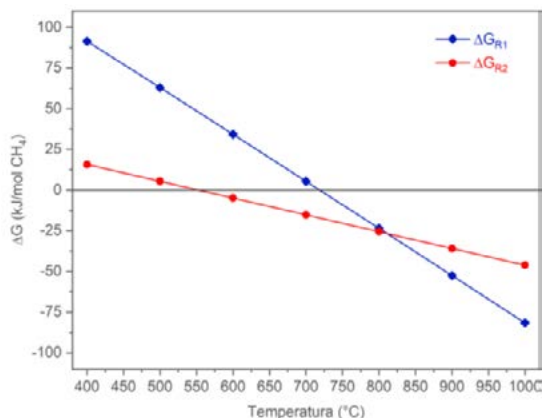
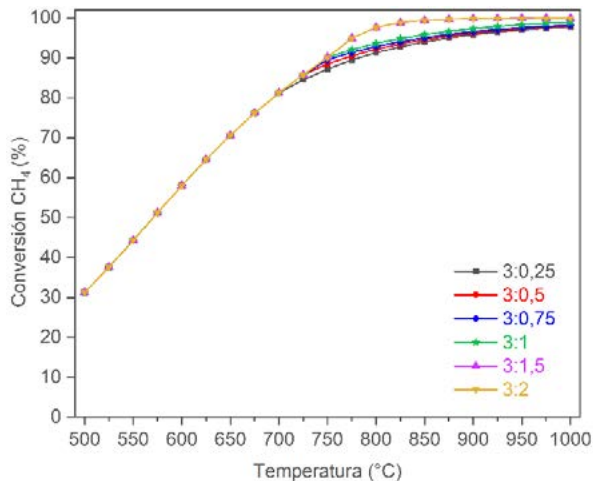
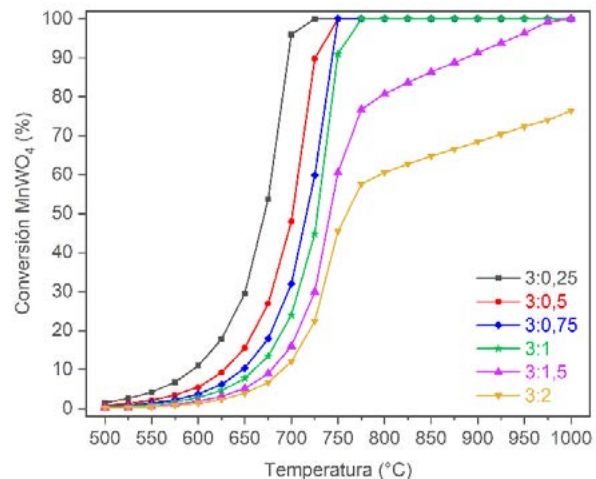


Figura 1.  $\Delta G$  vs T.

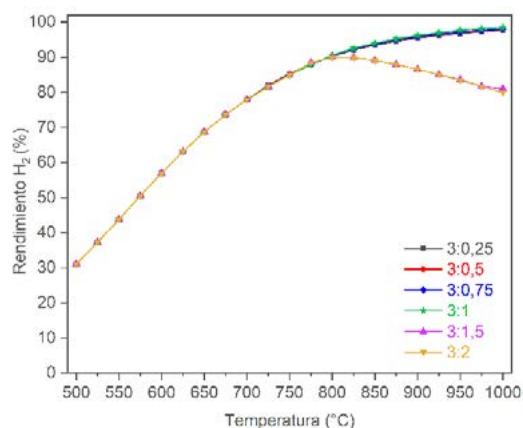
En la Fig. 1 se muestra el  $\Delta G$  de dichas reacciones, calculado a partir de las energías de formación de los productos y los reactivos, en función de la temperatura. En primer lugar, se puede observar que la espontaneidad de las reacciones, la cual está asociado a un  $\Delta G < 0$ , se presenta en diferentes rangos. Por un lado,  $R_1$  será espontánea para  $T > 725^\circ\text{C}$ , mientras que para  $R_2$  esto ocurre a partir de  $550^\circ\text{C}$ . Por otro lado, a bajas temperaturas se observa que  $\Delta G_{R_2} < \Delta G_{R_1}$ , lo cual indicaría que la reacción de descomposición del  $\text{CH}_4$  se ve favorecida frente a

la oxidación parcial hasta  $\sim 800^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se invierte la relación entre los  $\Delta G$ . La Fig 2. muestra los resultados obtenidos para la conversión de  $\text{CH}_4$ . Puede verse que aún a bajas temperaturas la conversión de  $\text{CH}_4$  es considerable, resultado que es consistente con los valores de  $\Delta G_{R2}$  obtenidos (Fig 1) y que la misma aumenta conforme lo hace la temperatura independientemente de la relación  $\text{CH}_4:\text{MnWO}_4$  utilizada. A partir de  $700^\circ\text{C}$  las curvas se separan, y se obtiene mayor conversión cuando el TO se encuentra en exceso, superando el 95% a partir de  $775^\circ\text{C}$ , resultado que es consistente con los valores de  $\Delta G_{R1}$  (Fig 1).

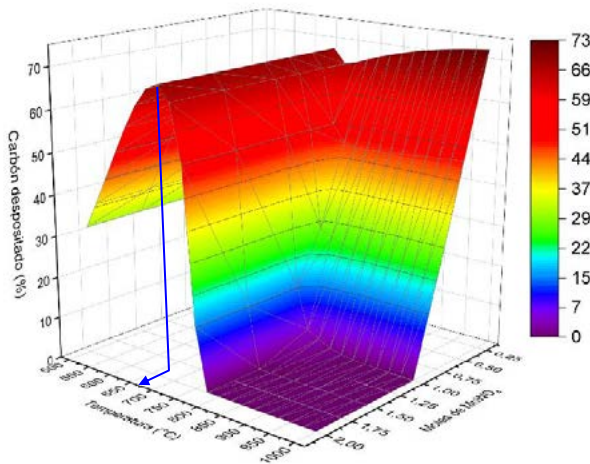
Figura 2. Conversión de  $\text{CH}_4$ .Figura 3. Conversión de  $\text{MnWO}_4$ .

En cuanto a la conversión del sólido representada en la Fig. 3, se observa que la misma presenta una variación importante en el rango comprendido entre  $650$  y  $775^\circ\text{C}$ . Cuando el TO se encuentra en defecto o incluso en cantidad estequiométrica, la conversión del mismo alcanza el 100% a partir de los  $725$ - $775^\circ\text{C}$ , según la relación de reactivos.

El rendimiento a  $\text{H}_2$ , representado en la Fig. 4, arroja valores superiores al 80% a partir de  $725^\circ\text{C}$  para todas las relaciones  $\text{CH}_4:\text{MnWO}_4$ , alcanzando un 90% a  $\sim 800^\circ\text{C}$ . Cuando el TO se encuentra en exceso, el rendimiento alcanza su máximo valor en este punto, ya que luego disminuye hasta 80%, mientras que, en los otros casos, el rendimiento aumenta en todo el rango de temperatura analizado, encontrándose que la relación estequiométrica permite obtener el máximo rendimiento.

Figura 4. Rendimiento a  $\text{H}_2$ .

Tal como puede observarse en la Fig. 5, la deposición de carbón es importante en gran parte del rango estudiado. Se puede ver un primer máximo ubicado a 675°C para todas las relaciones  $\text{CH}_4:\text{MnWO}_4$ , el cual indica que un 68% del carbono presente en la alimentación se deposita en forma de carbón. Cuando el sólido está en defecto, la deposición de carbón es significativa en todo el rango de temperaturas, alcanzando valores estables de 24, 47 y 71% para relaciones  $\text{CH}_4:\text{MnWO}_4$  3:0,75, 3:0,50 y 3:0,25 respectivamente, a partir de ~800°C. Por otro lado, para la relación estequiométrica y superiores, la deposición de carbón disminuye luego de 675°C, siendo nula a partir de 775°C cuando el TO se encuentra en exceso y menor al 5% para la relación estequiométrica.

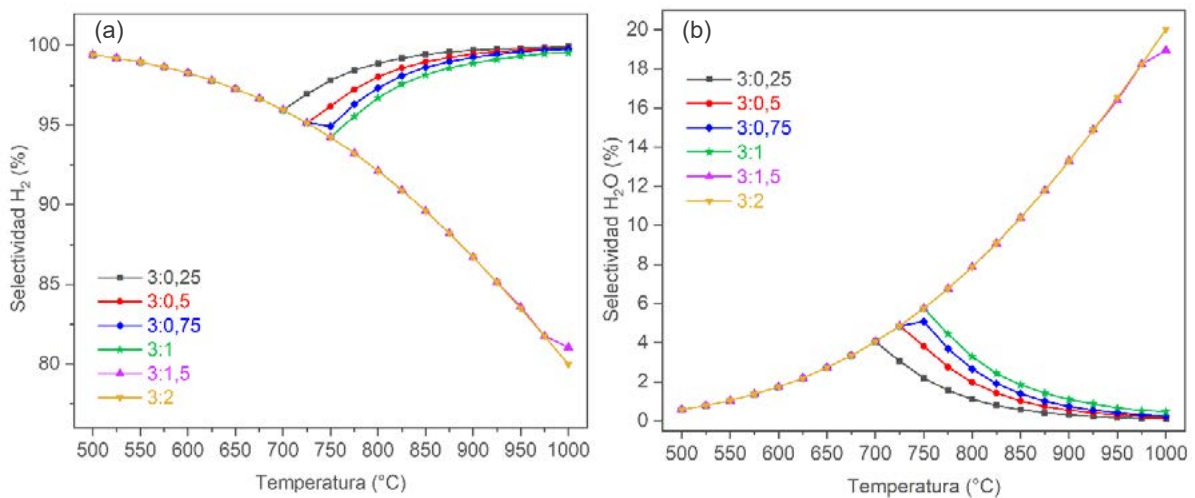


Estos resultados se corresponden con el comportamiento del  $\Delta G$  de las reacciones, ya que a bajas temperaturas los productos principales son los de la reacción de descomposición del  $\text{CH}_4$  independientemente de la relación  $\text{CH}_4:\text{MnWO}_4$ .

Estos resultados se corresponden con el comportamiento del  $\Delta G$  de las reacciones, ya que a bajas temperaturas los productos principales son los de la reacción de descomposición del  $\text{CH}_4$  independientemente de la relación  $\text{CH}_4:\text{MnWO}_4$ .

Figura 5. Deposición de carbón.

La selectividad a los diferentes productos gaseosos en función de la temperatura se muestra en la Fig. 6. En primer lugar, se observa que, en todos los casos las curvas presentan el mismo comportamiento hasta 700°C. Por un lado, en la Fig. 6(a) se puede ver que a bajas temperaturas la selectividad a  $\text{H}_2$  alcanza prácticamente un 100%. Luego, a partir de 700°C la selectividad se mantiene por encima del 95% para aquellas alimentaciones que cuentan con cantidades de TO estequiométricas o en defecto, mientras que, cuando el TO se encuentra en exceso, la selectividad disminuye constantemente hasta 80%. Esto se corresponde con un incremento en la selectividad a  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  tal como se observa en las Fig. 6 (b) y (d), debido a que el exceso de oxígeno presente en el sólido favorece la reacción de oxidación total. Sin embargo, aun cuando la cantidad de sólido duplica a la estequiométrica, la selectividad a  $\text{CO}_2$  es inferior al 13%, con una fracción molar en los productos menor a 0,05.



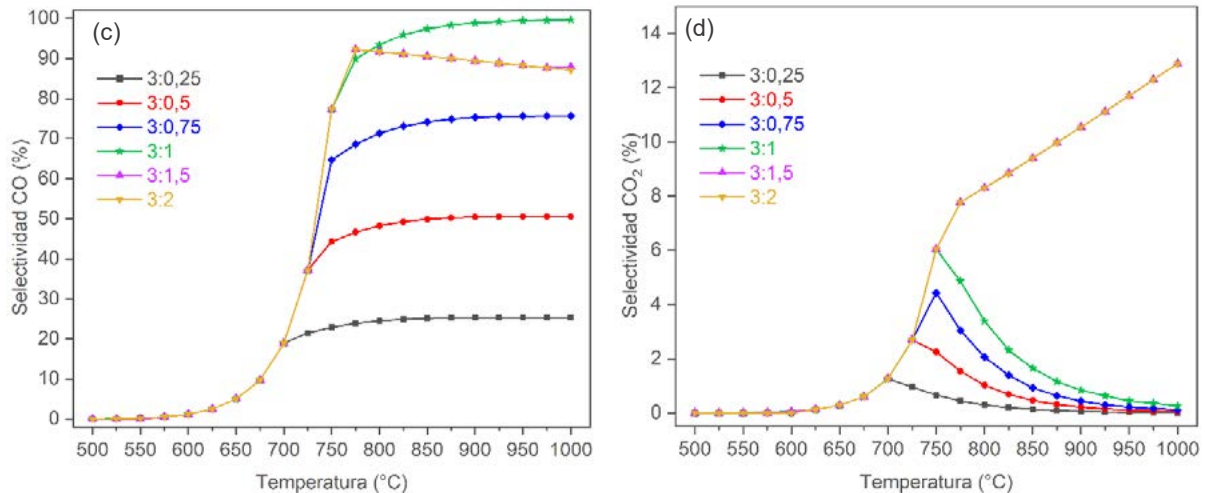


Figura 6. (a) Selectividad a H<sub>2</sub>, (b) Selectividad a H<sub>2</sub>O, (c) Selectividad a CO, (d) Selectividad a CO<sub>2</sub>.

Teniendo en cuenta lo anterior, un análisis de la relación H<sub>2</sub>/CO representado en la Fig. 7, muestra que este cociente tiende a infinito a bajas temperaturas. Esto se debe a que la selectividad a CO presenta valores muy bajos para T < 700°C (Fig 6(c)), y por lo tanto la cantidad de CO en el sistema es muy pequeña frente a la de H<sub>2</sub> producto de la reacción R<sub>2</sub>.

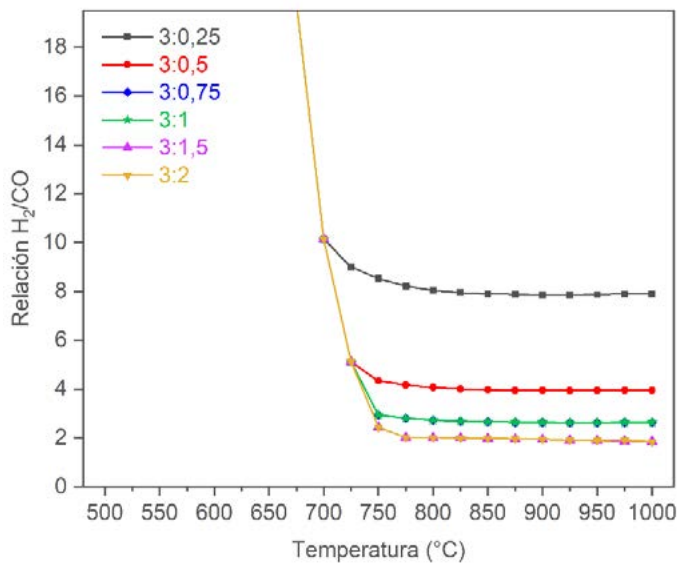


Figura 7. Relación H<sub>2</sub>/CO.

del H<sub>2</sub>O, lo mismo sucede para el CO frente al CO<sub>2</sub>, haciendo que la relación se mantenga aproximadamente constante.

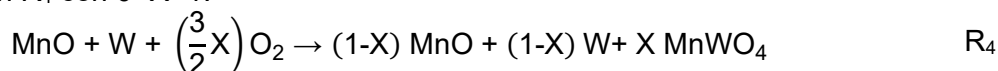
### Regeneración del sólido

En base a los resultados obtenidos para la oxidación del CH<sub>4</sub>, se realizó el análisis de la regeneración del sólido reducido empleando una corriente de aire teniendo en cuenta que los productos obtenidos fueron 1 mol de MnO y 1 de W por cada mol de MnWO<sub>4</sub>.

Los resultados muestran que cuando la cantidad de O<sub>2</sub> es suficiente, es decir, la estequiométrica dada por la ecuación R<sub>3</sub> o superior, se obtiene oxidación total de las especies a MnWO<sub>4</sub> para todo el rango de temperaturas analizado. También se observó que el exceso de aire no tiene efecto sobre los productos obtenidos.



Por otro lado, si el  $O_2$  se encuentra en defecto, sólo una porción se oxida a  $MnWO_4$  de acuerdo con la reacción  $R_4$  con  $0 < X < 1$ .



### Conclusiones

Se llevó a cabo un análisis termodinámico del empleo de  $MnWO_4$  como TO bajo un esquema CLR, obteniéndose como resultado que este podría ser utilizado a temperaturas superiores a  $775^\circ C$ , en relación estequiométrica o levemente en exceso para evitar la deposición de carbón y favorecer el rendimiento a  $H_2$ .

Se observó que en el rango  $500-700^\circ C$  se presenta un comportamiento similar de todas las variables, independientemente de la relación molar de la alimentación, debido a que la reacción principal es la descomposición del  $CH_4$  y por lo tanto la presencia del sólido no influye en el sistema. Luego, a temperaturas superiores, en exceso de  $MnWO_4$  se favorece la oxidación total, por lo que se encuentra mayor cantidad de  $CO_2$  y  $H_2O$  en los productos, disminuyendo así el rendimiento a  $H_2$  y  $CO$ . Por otro lado, cuando el  $MnWO_4$  se encuentra en defecto, los productos principales son  $C$  y  $H_2$  y por lo tanto la deposición de carbón es significativa en todo el rango de temperaturas. Finalmente, la relación estequiométrica permite obtener el mayor rendimiento a  $H_2$  sin deposición de carbón.

En cuanto a la regeneración del TO, es posible asegurar la oxidación total del mismo siempre que se trabaje con cantidades estequiométricas o en exceso de aire.

### Bibliografía

- [1] Chau K, Djire A, Khan F. Review and analysis of the hydrogen production technologies from a safety perspective. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:13990–4007. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.127>.
- [2] Pans MA, Abad A, De Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Adánez J. Optimization of  $H_2$  production with  $CO_2$  capture by steam reforming of methane integrated with a chemical-looping combustion system. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:11878–92. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.114>.
- [3] Bharadwaj SS, Schmidt LD. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. *Fuel Process Technol* 1995;42:109–27. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)00098-E](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00098-E).
- [4] EIA. International Energy Outlook 2021. US Energy Inf Adm 2021.
- [5] Vos Y De, Jacobs M, Voort P Van Der, Driessche I Van, Snijkers F, Verberckmoes A. Development of stable oxygen carrier materials for chemical looping processes—A review. *Catalysts* 2020;10. <https://doi.org/10.3390/catal10080926>.
- [6] Green, Don; Perry RH. Perry's Chemical engineers' handbook. 8th ed. New York: McGraw-Hill; 1984.
- [7] Material Property Search, Knovel, Elsevier. <https://app.knovel.com/>
- [8] NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. <https://webbook.nist.gov/>
- [9] Materials Explorer, Materials Project. <https://materialsproject.org/>
- [10] Golam Mostafa ATM, Eakman JM, Yarbrow SL. Prediction of Standard Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions. *Ind Eng Chem Res* 1995;34:4577–82. <https://doi.org/10.1021/ie00039a053>.
- [11] Golam Mostafa ATM, Eakman JM, Montoya MM, Yarbrow SL. Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group Contributions. 1996.