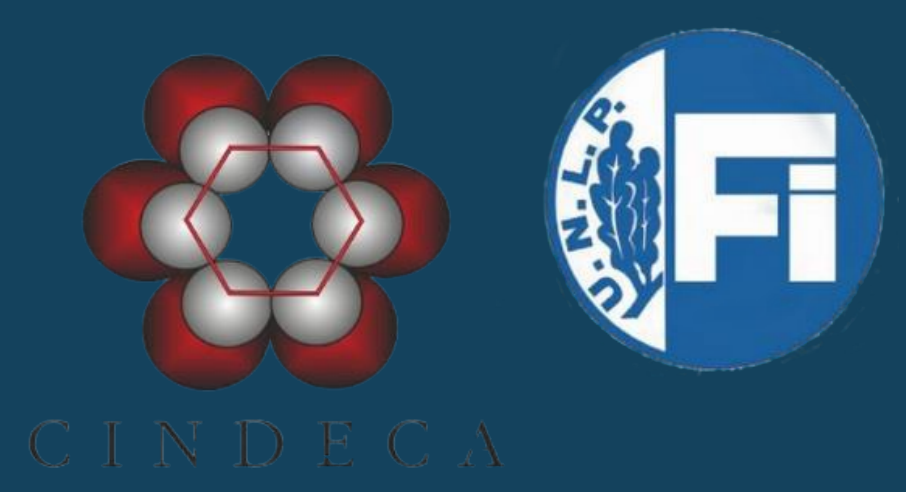


# ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EMPLEANDO $MnWO_4$ COMO SÓLIDO TRANSPORTADOR DE OXÍGENO EN UN ESQUEMA CLR



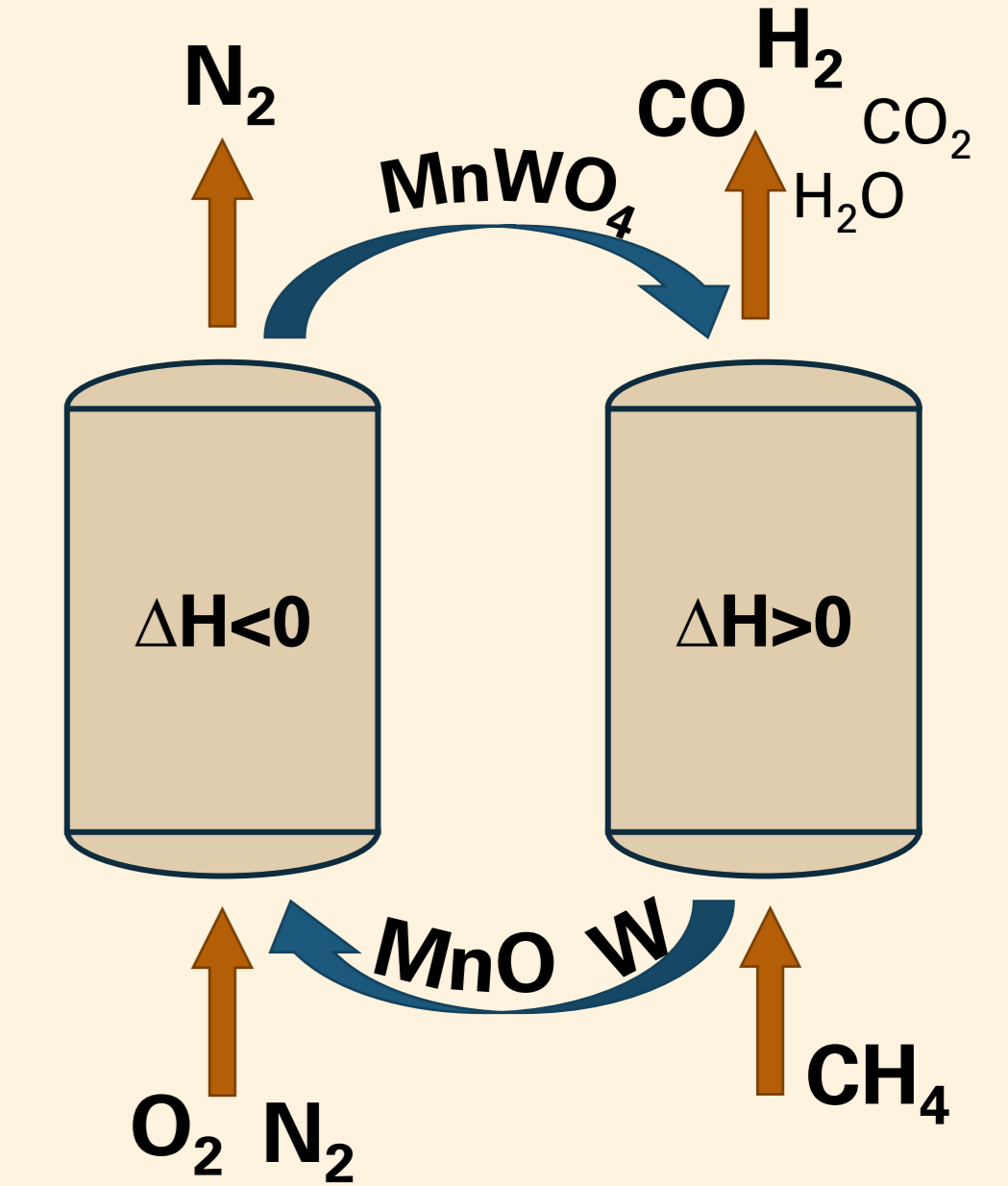
López van der Horst Juliana, Pompeo Francisco

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

## Objetivos

- Analizar la factibilidad de emplear  $MnWO_4$  como transportador de oxígeno (TO) en un esquema CLR.
- Evaluar las condiciones de temperatura y composición de alimentación que maximizan el rendimiento a hidrógeno evitando la deposición de carbón.
- Analizar las condiciones para la regeneración del sólido agotado con aire.

## Esquema CLR



## Metodología

Al tratarse de un sistema de múltiples reacciones, el análisis termodinámico se llevó a cabo empleando el método de minimización de energía libre de Gibbs.

$$\frac{G}{RT} = \sum_i^{N_{gas}} n_i \left[ \frac{\Delta g_{f,i}^\circ}{RT} + \ln \left( \frac{n_i}{n_{gas}} \right) \right] + \sum_i^{N_{sól}} n_i \frac{\Delta g_{f,i}^\circ}{RT}$$

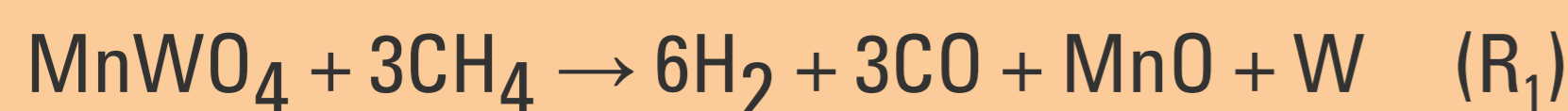
Energía libre de Gibbs para un sistema heterogéneo a  $P=1\text{atm}$ , considerando sólidos puros y comportamiento de gas ideal para la fase gaseosa.

Los valores de  $n_i$  que minimizan esta expresión, sujetos a los balances de materia, determinan la composición de equilibrio.

## Resultados y discusión

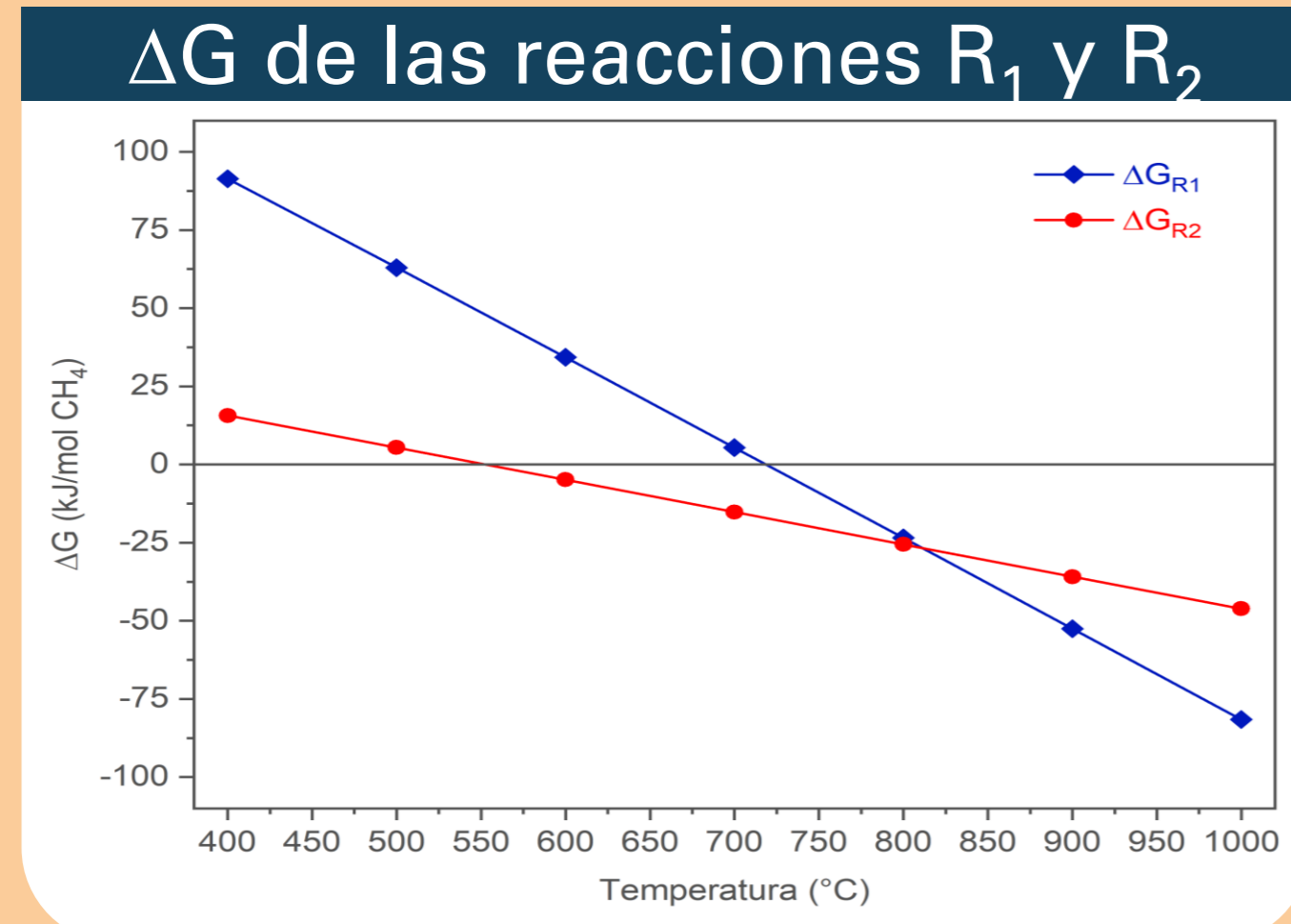
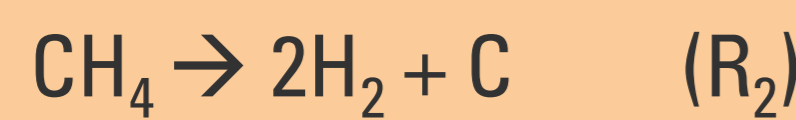
### Oxidación de metano

Variando la relación molar de la alimentación  $CH_4:MnWO_4$  desde 3:0,25 hasta 3:2 y la temperatura de reacción en el rango 500-1000°C, se observa que en todos los casos los productos sólidos de la reducción del  $MnWO_4$  son  $MnO$  y  $W$  en iguales cantidades.



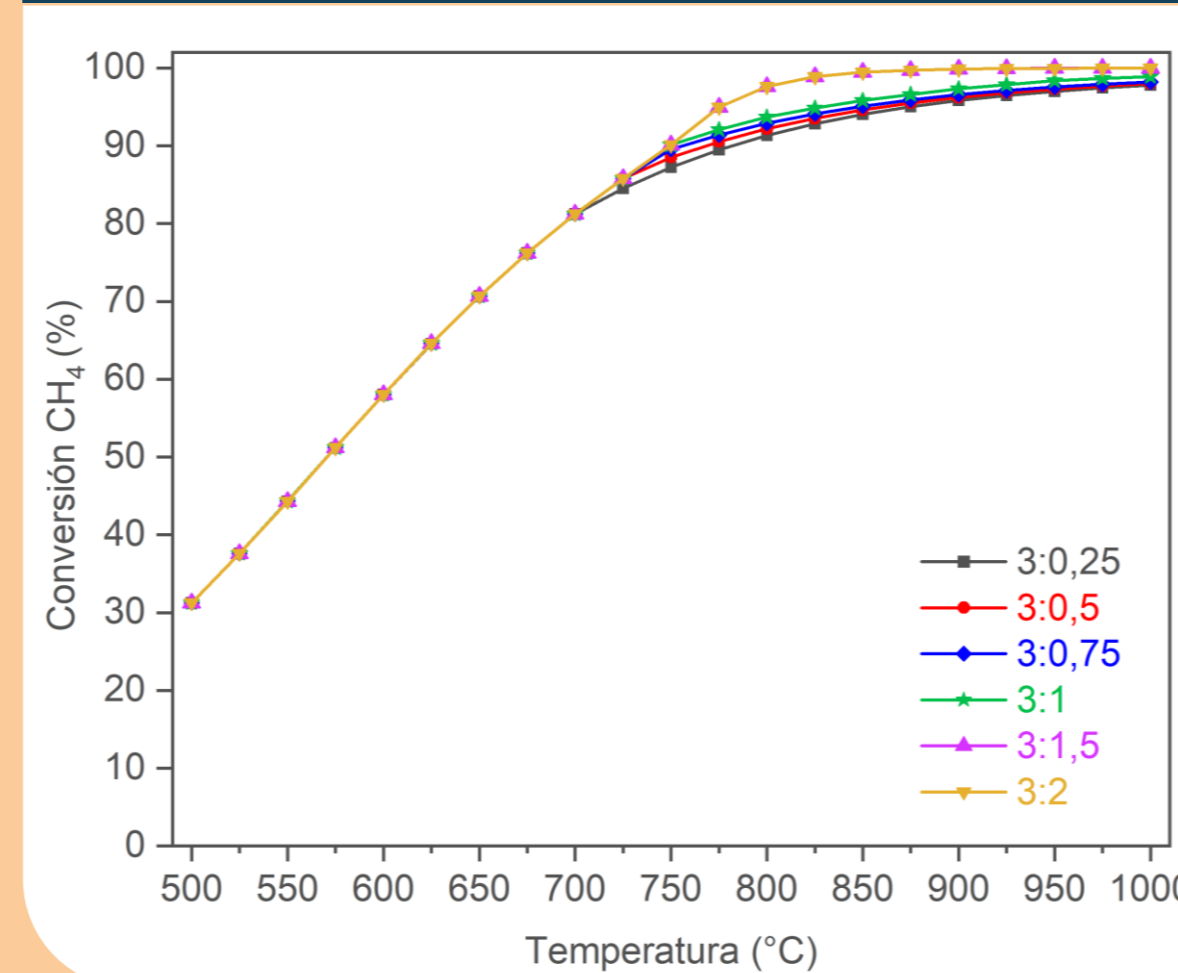
En base a esto, se tomó la relación molar dada por la reacción  $R_1$  ( $CH_4:MnWO_4=3:1$ ) como la estequiométrica.

Otra posible reacción en la etapa de conversión del  $CH_4$  es la descomposición del mismo dada por  $R_2$ .

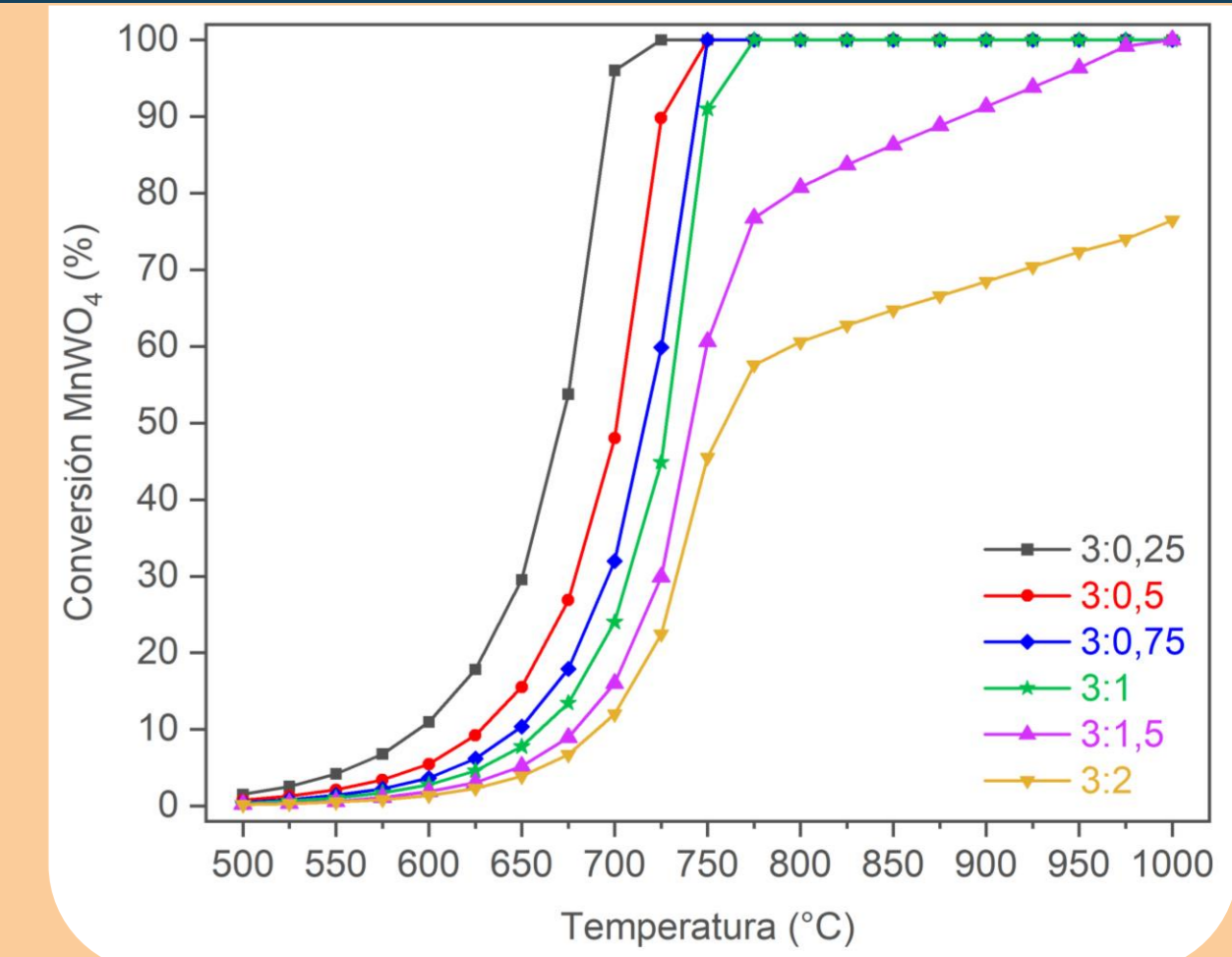


- $R_1$  será espontánea para  $T > 725^\circ\text{C}$  y  $R_2$  para  $T > 550^\circ\text{C}$ .
- $\Delta G_{R2} < \Delta G_{R1}$  para  $T < 800^\circ\text{C}$ , lo que indica que la descomposición del  $CH_4$  se ve favorecida frente a la oxidación parcial a bajas temperaturas.

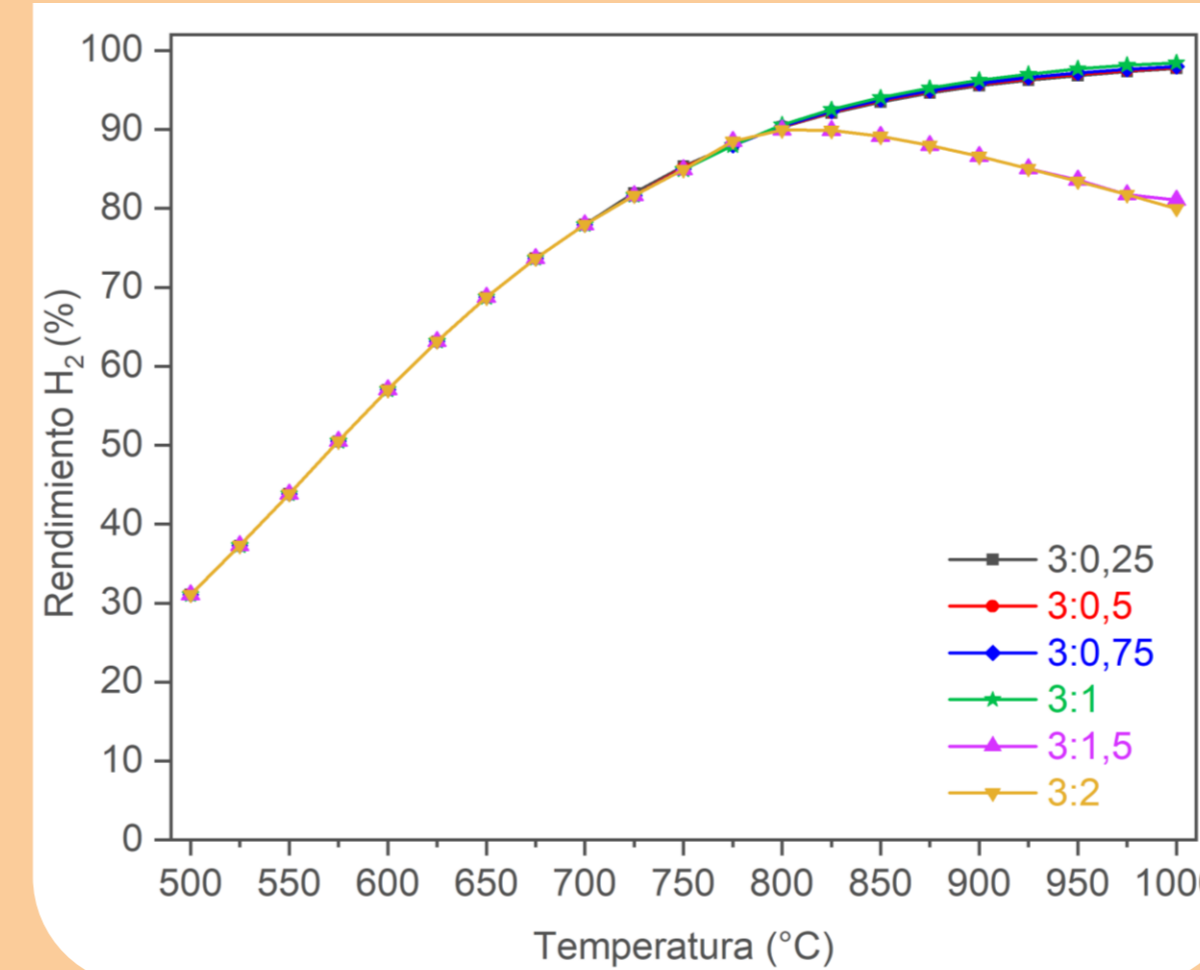
### Conversión de reactivos



- Aún a bajas temperaturas se obtienen valores considerables de conversión de  $CH_4$ , lo cual es consistente con los valores de  $\Delta G_{R2}$ .
- A partir de  $700^\circ\text{C}$  se obtiene mayor conversión de  $CH_4$  cuando el TO se encuentra en exceso.
- En el rango  $700 \pm 50^\circ\text{C}$  se presenta la máxima variación en la conversión del  $MnWO_4$ , resultado que se corresponde con el comportamiento de  $\Delta G_{R1}$ .

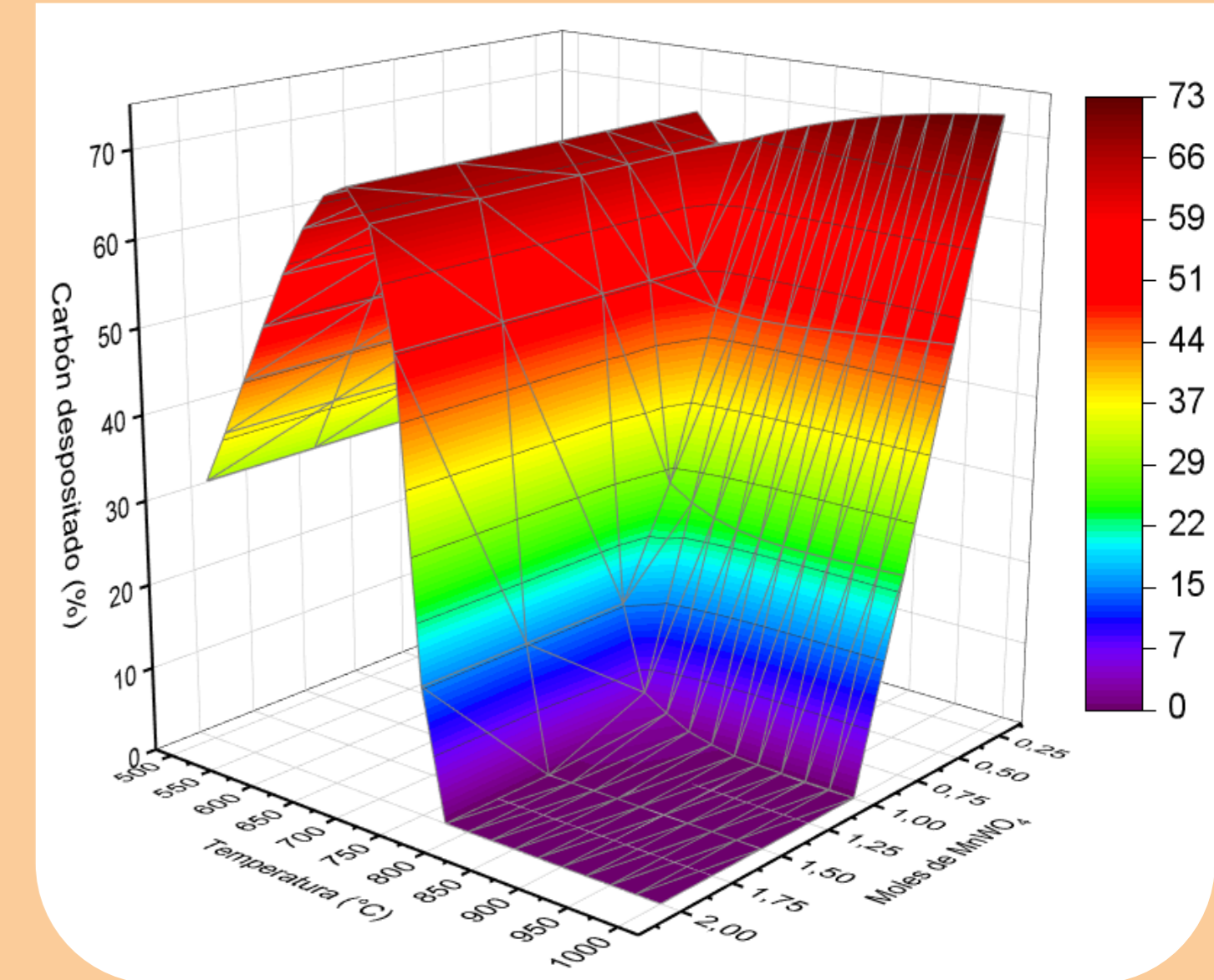


### Rendimiento a $H_2$



- Arroja valores superiores al 80% a partir de  $725^\circ\text{C}$ , alcanzando un 90% a  $\sim 800^\circ\text{C}$ .
- En exceso del TO, el rendimiento presenta un máximo en  $800^\circ\text{C}$ , mientras que, en los otros casos, aumenta en todo el rango de temperatura, obteniéndose mayores valores para la relación estequiométrica.

### Deposición de carbón

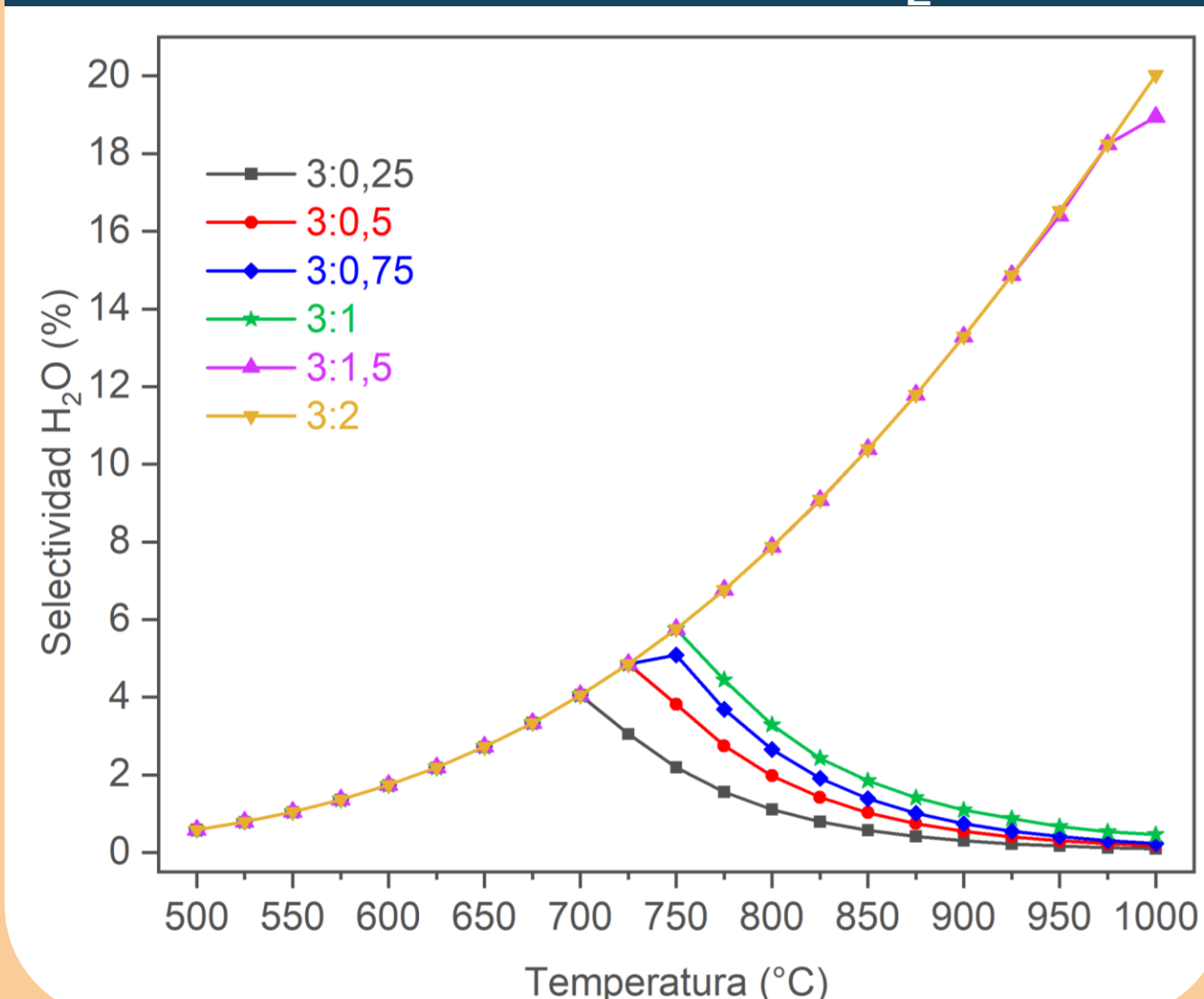


- En todos los casos aumenta hasta  $675^\circ\text{C}$  alcanzando un 68%.
- En defecto del sólido, la deposición es significativa en todo el rango de temperaturas, alcanzando valores estables para  $T > 800^\circ\text{C}$ .
- Para la relación 3:1 y superiores, disminuye luego de  $675^\circ\text{C}$ , siendo nula para  $T > 775^\circ\text{C}$ .

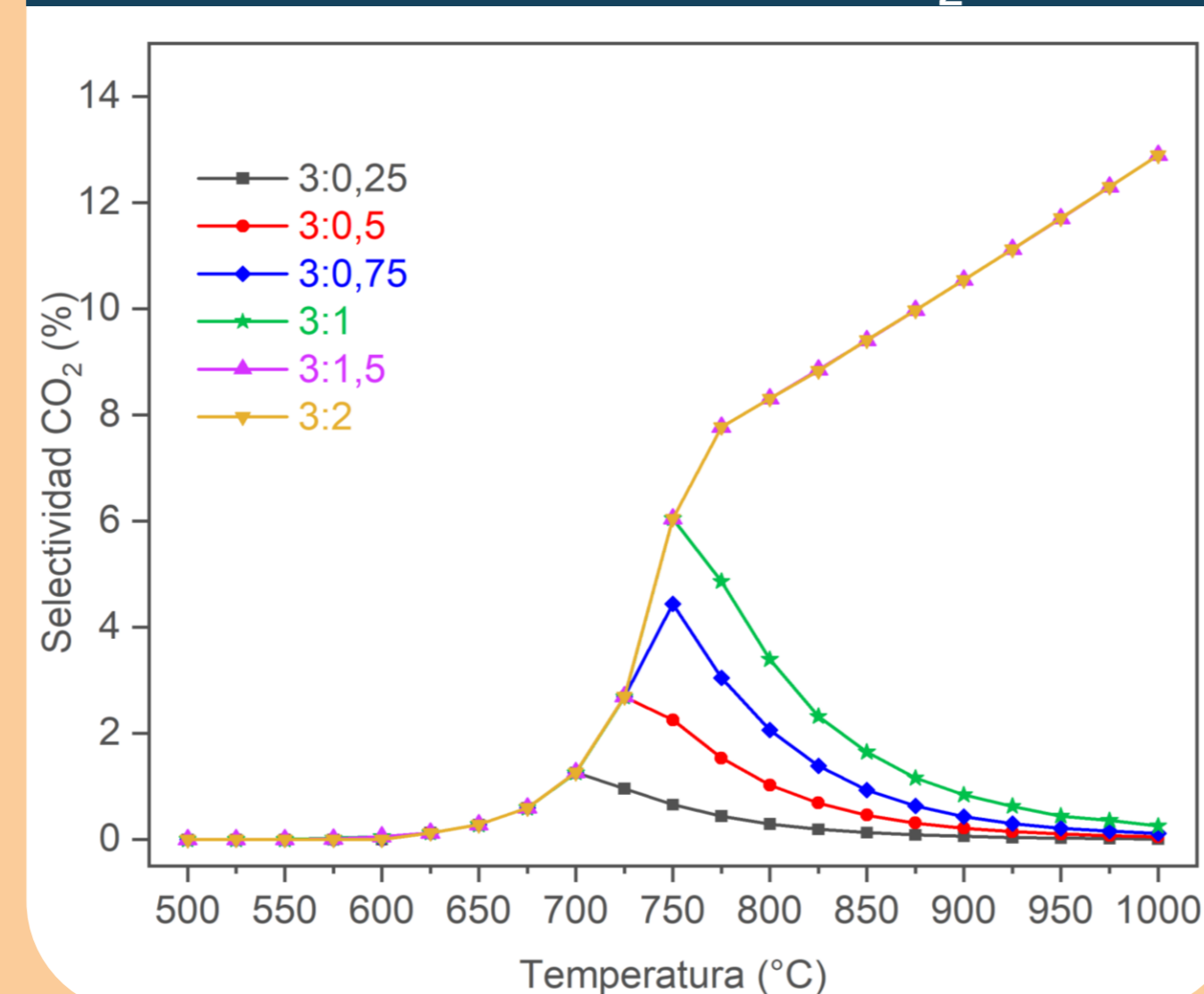
- El exceso de oxígeno presente en el sólido favorece la reacción de oxidación total del  $CH_4$ , evidenciándose un incremento en la selectividad a  $CO_2$  y  $H_2O$ .
- En defecto del TO, la selectividad a  $CO_2$  y  $H_2O$  es siempre inferior al 6%.

- A bajas temperaturas la relación  $H_2/CO$  tiende a infinito dado que la selectividad a  $H_2$  alcanza prácticamente un 100% producto de  $R_2$ , mientras que la selectividad a  $CO$  presenta valores muy bajos.
- Para  $T > 750^\circ\text{C}$  dicha relación adopta un valor aproximadamente constante:
  - Para la relación estequiométrica  $H_2/CO=2$ , valor que coincide con la relación que establece la reacción  $R_1$ .
  - Cuando el sólido se encuentra en defecto,  $H_2/CO > 2$ , dado que la cantidad de  $CO$  es menor como resultado de la baja disponibilidad de oxígeno.
  - En exceso del sólido,  $H_2/CO \approx 2$ , ya que, la disminución en la selectividad a  $H_2$  frente al  $H_2O$ , se compensa con la del  $CO$  frente al  $CO_2$ .

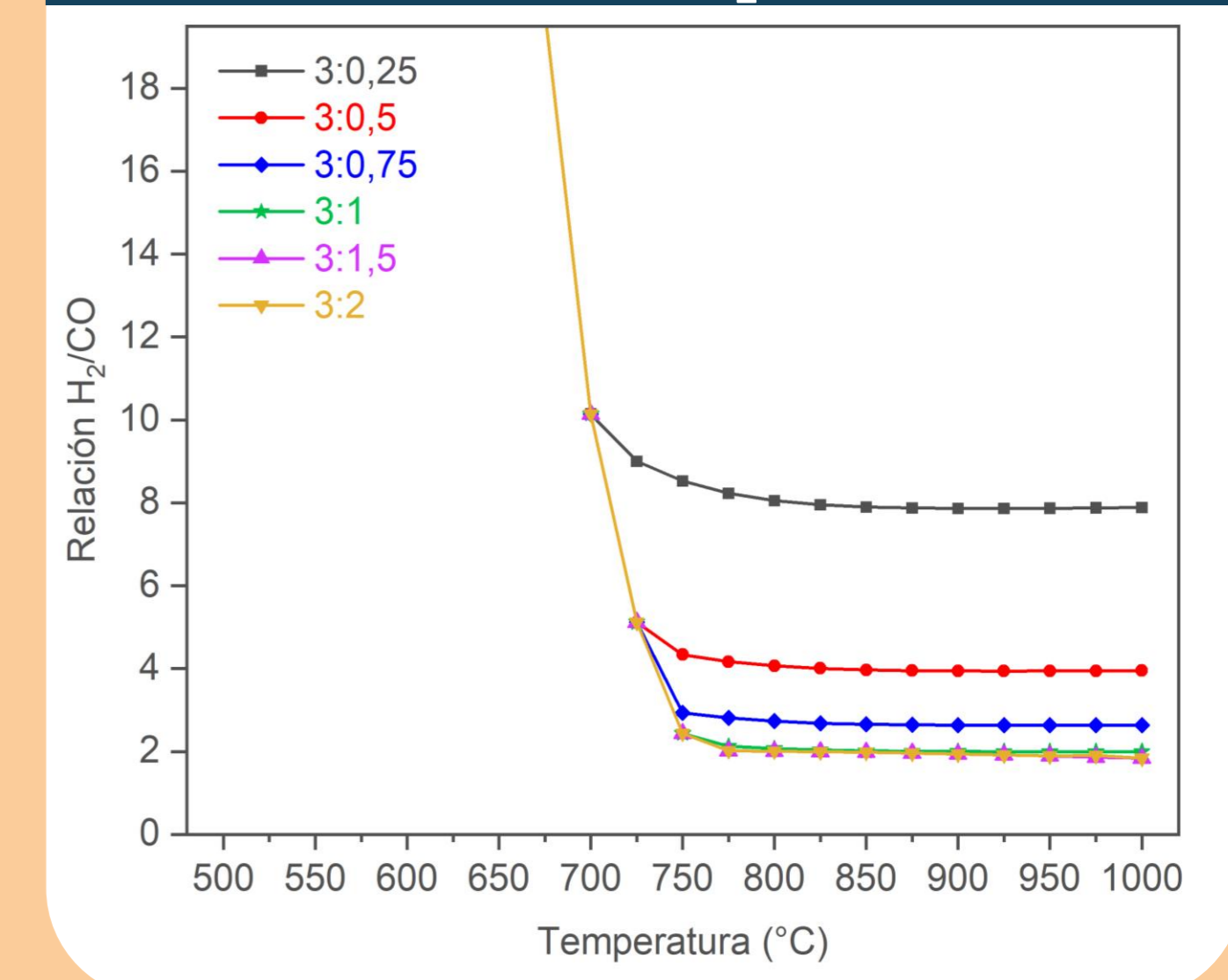
### Selectividad a $H_2O$



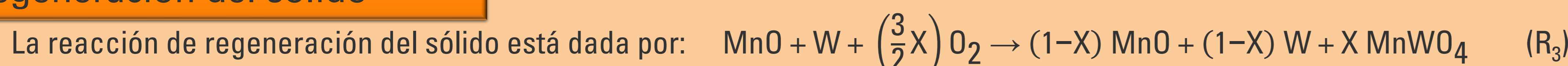
### Selectividad a $CO_2$



### Relación $H_2/CO$



## Regeneración del sólido



- Se observa que si la cantidad de  $O_2$  es igual o superior a la estequiométrica ( $X=1$ ), se obtiene oxidación total de las especies a  $MnWO_4$  para todo el rango de temperaturas.
- Si el  $O_2$  se encuentra en defecto ( $X < 1$ ), sólo una porción de los sólidos se oxidan a  $MnWO_4$  de acuerdo a  $R_3$ .
- El exceso de aire no tiene efecto sobre los productos obtenidos.

## Conclusiones

- En el rango 500-700°C la reacción principal es la descomposición del  $CH_4$  y por lo tanto la presencia del sólido no influye en el sistema, resultando en un comportamiento similar de todas las variables, independientemente de la relación molar de la alimentación.
- En exceso de  $MnWO_4$  se favorece la oxidación total, disminuyendo el rendimiento a  $H_2$  y  $CO$ .
- En defecto de  $MnWO_4$ , los productos principales son  $C$  y  $H_2$  y por lo tanto la deposición de carbón es significativa en todo el rango de temperaturas.
- En cuanto a la regeneración del TO, es posible asegurar la oxidación total del mismo trabajando con cantidades estequiométricas o en exceso de aire.
- En conclusión, podría emplearse  $MnWO_4$  como TO a  $T > 775^\circ\text{C}$ , en relación estequiométrica o levemente en exceso para evitar la deposición de carbón y favorecer el rendimiento a  $H_2$ .

Agradecemos la financiación otorgada por CONICET (PIP 0065) y UNLP (I-248).